



Элементы 16й группы Халькогены

Неорганическая химия, 1 курс, 2025/2026

Элементы 16 группы

1 2

13 14 15 **16** 17 18

H					(H)	He
Li	Be		B	C	N	O
Na	Mg		Al	Si	P	S
K	Ca	d-block	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po
Fr	Ra				I	Xe
					At	Rn

O – кислород, **S** – сера, **Se** – селен, **Te** – теллур, **Po** – полоний

Свойства элементов

	O	S	Se	Te
Ат. Номер	8	16	34	52
Эл. Конф.	2s ² 2p ⁴	3s ² 3p ⁴	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Радиус (пм)	73	103	117	135
I ₁ (эВ)	13. 62	10.63	9.75	9.01
I ₂ (эВ)	35.12	23.33	21.19	18.55
I ₆ (эВ)	138.1	88.05	81.7	70.7
A _e (эВ)	1.47	2.08	2.02	2.01
χ ^P	3.4	2.6	2.6	2.1
χ ^{AR}	3.50	2.40	2.48	2.01
C.O.	-2,-1,0,2	-2-1,0,(2),4,6	-2,-1,0,(2),4,6	-2,0,(1),(2),4,6

Свойства элементов

O

S

Se

Te

Ат. Номер

8

16

34

52

Эл. Конф.

$2s^22p^4$

$3s^23p^4$

$3d^{10}4s^24p^4$

$4d^{10}5s^25p^4$

Радиус (пм)

73

103

117

135

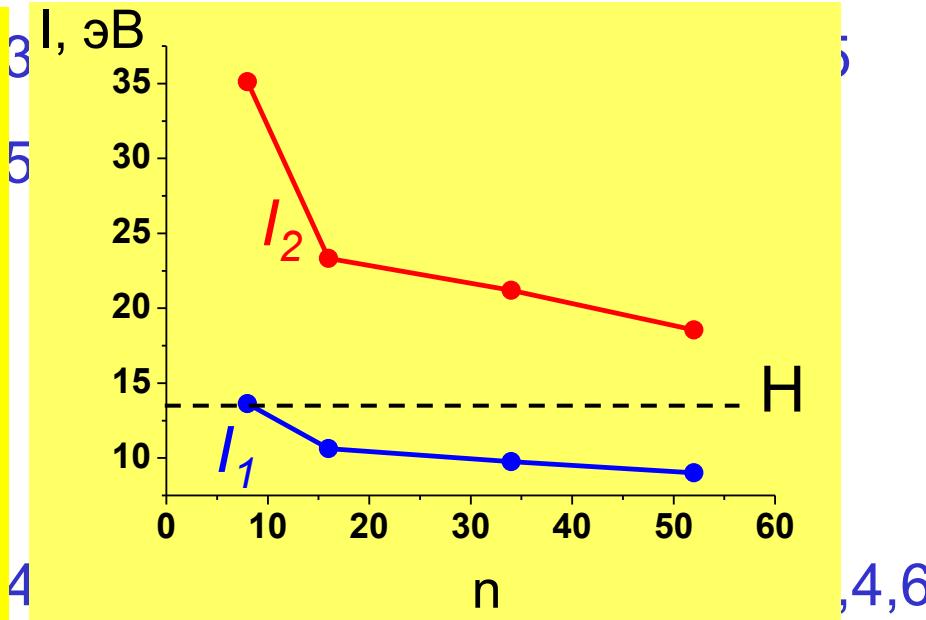
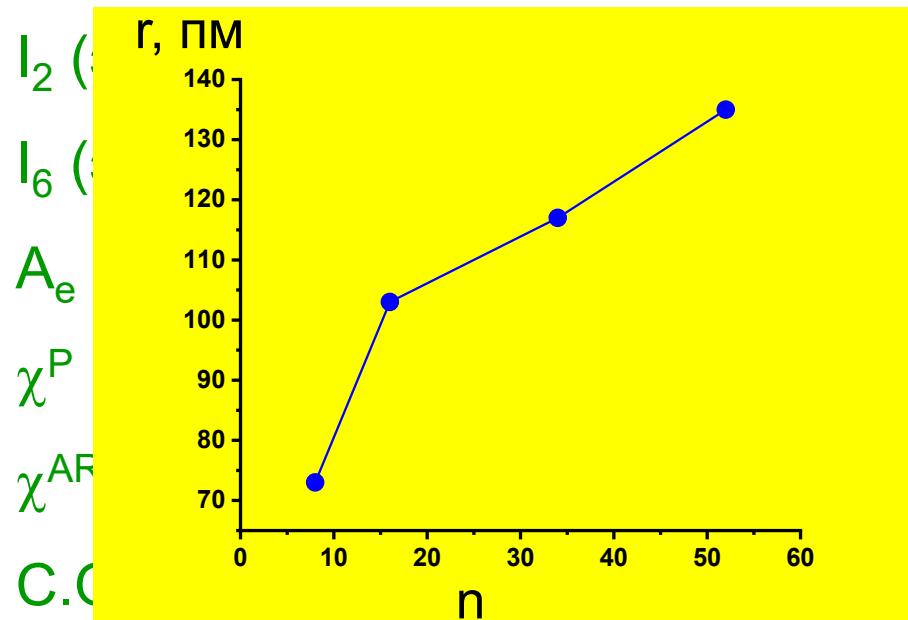
I_1 (эВ)

13. 62

10.63

9.75

9.01



Свойства элементов

	O	S	Se	Te
Ат. Номер	8	16	34	52
Эл. Конф.	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$3d^{10}4s^24p^4$	$4d^{10}5s^25p^4$
Радиус (пм)	73	103	117	135
I_1 (эВ)	13. 62	10.63	9.75	9.01
I_2 (эВ)	35.12	23.33	21.19	18.55
I_6 (эВ)	138.1	88.05	81.7	70.7
A_e (эВ)	1.47	2.08	2.02	2.01
χ^P	3.4	2.6	2.6	2.1
χ^{AR}	3.50	2.40	2.48	2.01
C.O.	-2,-1,0,2	-2-1,0,(2),4,6	-2,-1,0,(2),4,6	-2,0,(1),(2),4,6

Свойства элементов

	O	S	Se	Te
Ат. Номер				52
Эл. Конф.				$4d^{10}5s^25p^4$
Радиус (пм)				135
I_1 (эВ)	13.6	12.08	12.02	9.01
I_2 (эВ)	35.0	24.0	24.8	18.55
I_6 (эВ)	13.6	12.08	12.02	70.7
A_e (эВ)	1.47	2.08	2.02	2.01
χ^P	3.4	2.6	2.6	2.1
χ^{AR}	3.50	2.40	2.48	2.01
C.O.	-2,-1,0,2	-2-1,0,(2),4,6	-2,-1,0,(2),4,6	-2,0,(1),(2),4,6

The graph illustrates the trend of electronegativity values (χ^P and χ^{AR}) across the periodic table for the elements O, S, Se, and Te. The x-axis represents the atomic number (n) from 0 to 60, and the y-axis represents the electronegativity value (χ) from 2.0 to 3.5. The red curve represents χ^P , and the green curve represents χ^{AR} . The data points for O, S, Se, and Te are highlighted on the graph.

Element	χ^P	χ^{AR}
O	3.4	3.50
S	2.6	2.40
Se	2.6	2.48
Te	2.1	2.01

Свойства простых веществ

	O	S	Se	Te
При н.у.	бесцв. газ	желтое тв. В-ВО	серое тв. В-ВО	серое тв. В-ВО
Т.пл., °C	-219	120	220	450
Т.кип., °C	-183	446	685	990
Аллотропия	O ₂ , O ₃	ромбическая моноclin.	кристалл. аморфн.	—
Строение	молекулы	молекулы, полимеры	полимер, молекулы	полимер
ΔH° _{дисс} (298), кДж/моль	498	266	192	≈120

Нахождение в природе и получение

Кислород

~21% атмосферы. Минералы ~50% земной коры

1. Лабораторное получение



2. Промышленное получение азота и кислорода:

фракционирование воздуха

или разделение воздуха на
мембранах

Атмосфера: 75.3% N₂, 22.9% O₂,
1.4% Ar, 0.3% CO₂, 0.1% прочих
благородных газов

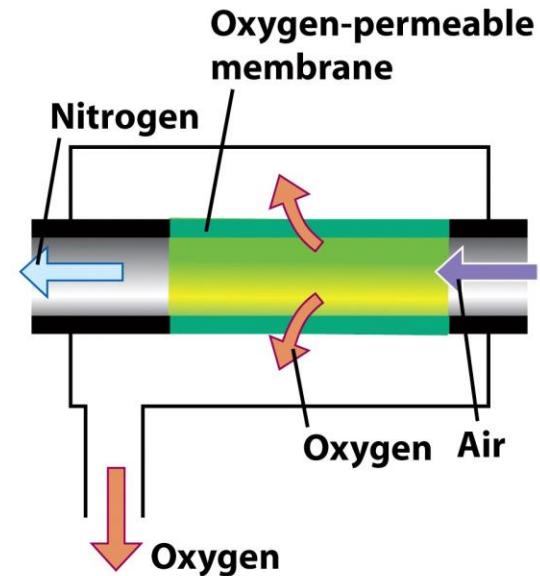
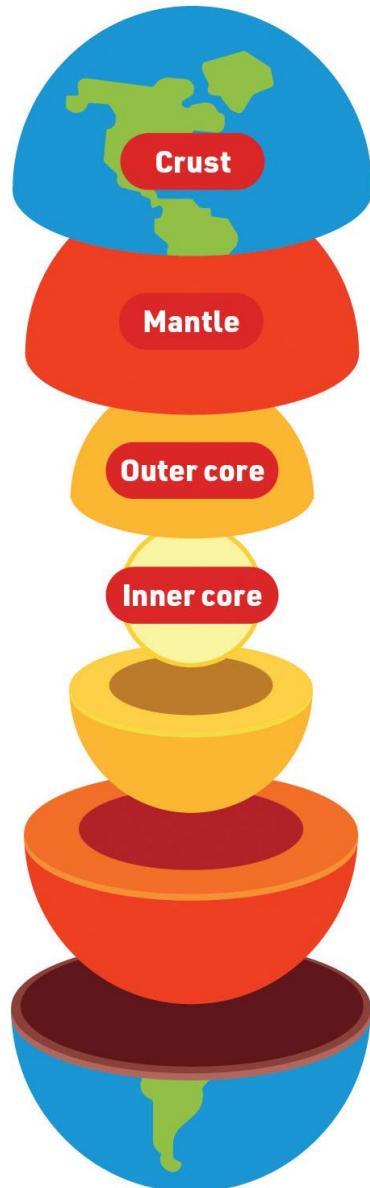


Figure 14-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Кислород в природе



Земная кора: до 70 км



Мантия: 70-2890 км



Ядро: 2890-6370 км



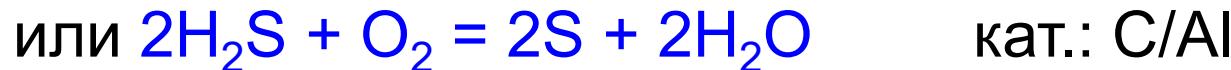
Нахождение в природе и получение

Сера

0.05 мас.% в земной коре

Самородная. Сульфиды FeS_2 (пирит), ZnS (сфалерит, вюртцит), HgS (киноварь). Сульфаты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)

Получают нагреванием самородной S с H_2O при 160°C и 20 атм



S



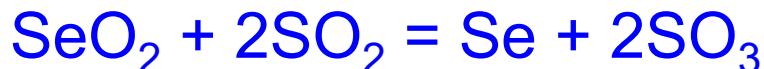
HgS

Нахождение в природе и получение

Селен, теллур

Сопутствуют сере в минералах. CuFeS_2
(халькопирит).

Получают из отходов медного производства



далее электролиз раствора

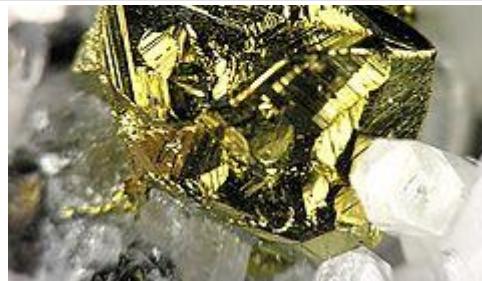


Нахождение в природе и получение

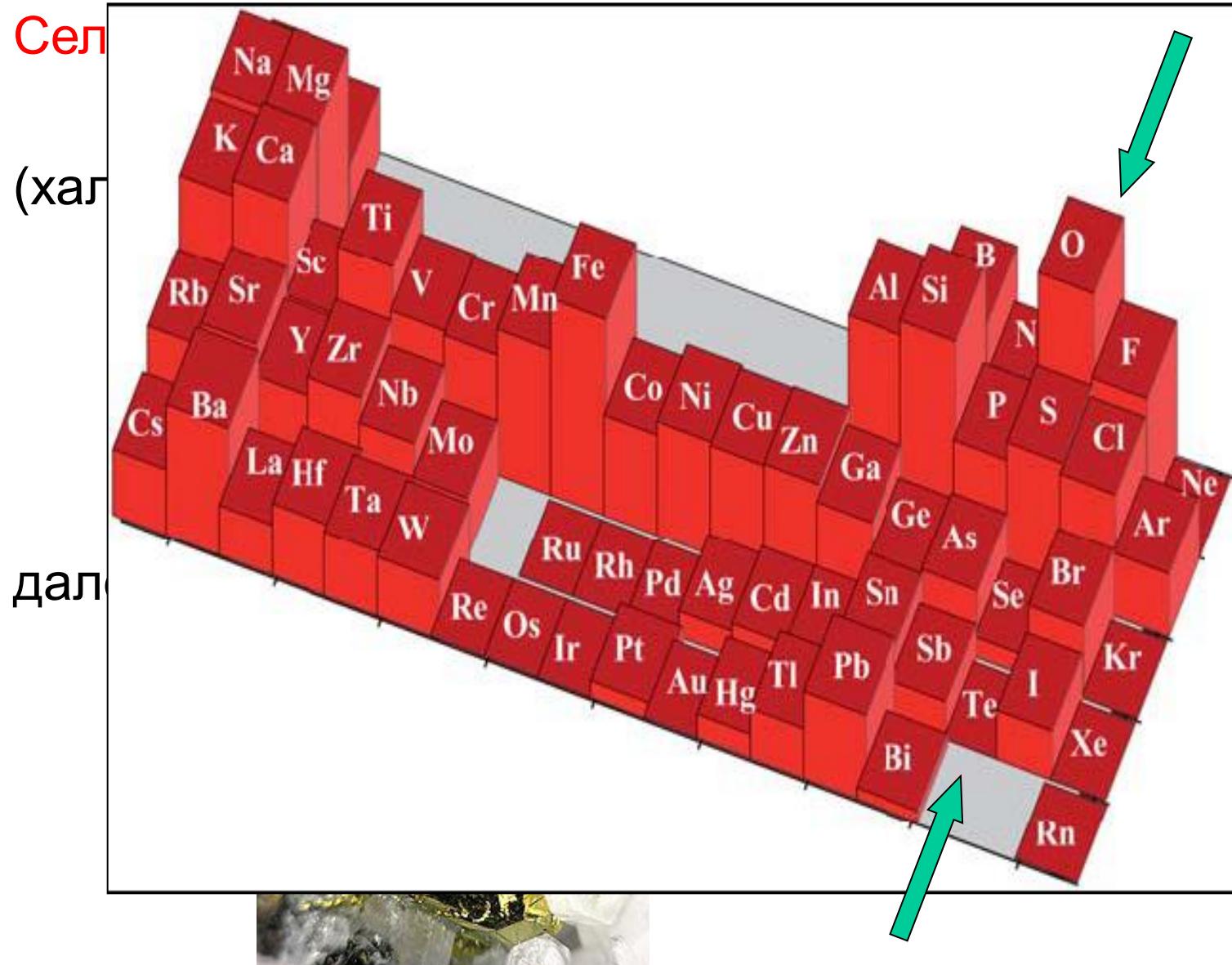
Селен, теллур

Сопутствуют сере в минералах CuFeS_2 .

O	55.00	Fe	1.49	P	0.052	Cr	0.0064	Zn	0.0033
Si	16.35	Mg	1.42	N	0.038	Rb	0.0060	Sr	0.0029
H	15.52	K	1.10	Mn	0.028	V	0.0049	Cu	0.0028
Al	4.99	Ti	0.152	S	0.027	Ni	0.0046	B	0.0027
Na	2.03	C	0.129	F	0.026	Zr	0.0040	Co	0.0012
Ca	1.50	Cl	0.095	Li	0.016	Ba	0.0034	Be	0.0011



Нахождение в природе и получение



Применение

O

- поддержание горения
- поддержание дыхания
- производство стали

S

- производство серной кислоты
- вулканизация натуральной резины
- производство пороха

Se

- в копировальных машинах («ксерокс»)
- производство фотоэлементов

Te

- в полупроводниках
- в термоэлектрических элементах



Copyright © 2004 Theodore W. Gray

Свойства кислорода

1. O_2 – бесцветный газ, конденсируется в жидкость голубого цвета и твердое вещество синего цвета

Парамагнитен в любом агрегатном состоянии

$$d(O=O) = 121 \text{ пм}$$

O_2 тяжелее воздуха, $d = 1.43 \text{ г/л}$

Плохо растворим в полярных растворителях

(3.15 мл O_2 в 100 мл H_2O при $20^\circ C$)

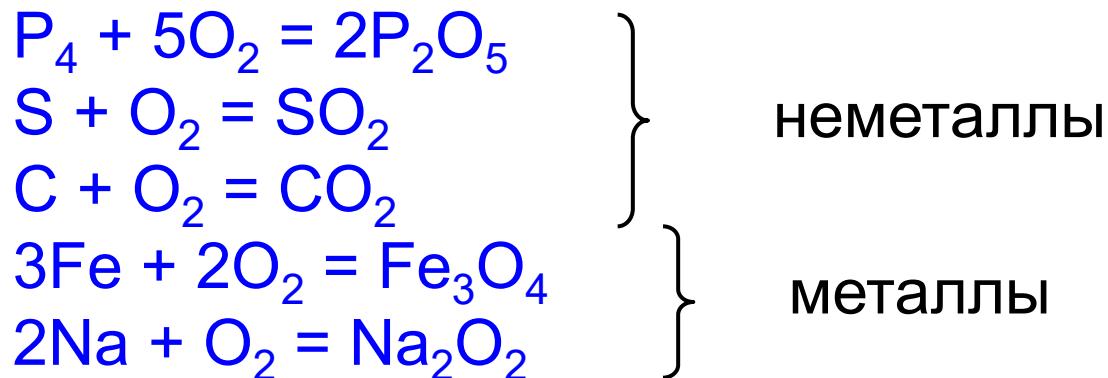
Хорошо растворим в неполярных растворителях

2. Кислород вступает в реакции со всеми веществами, кроме легких галогенов и благородных газов

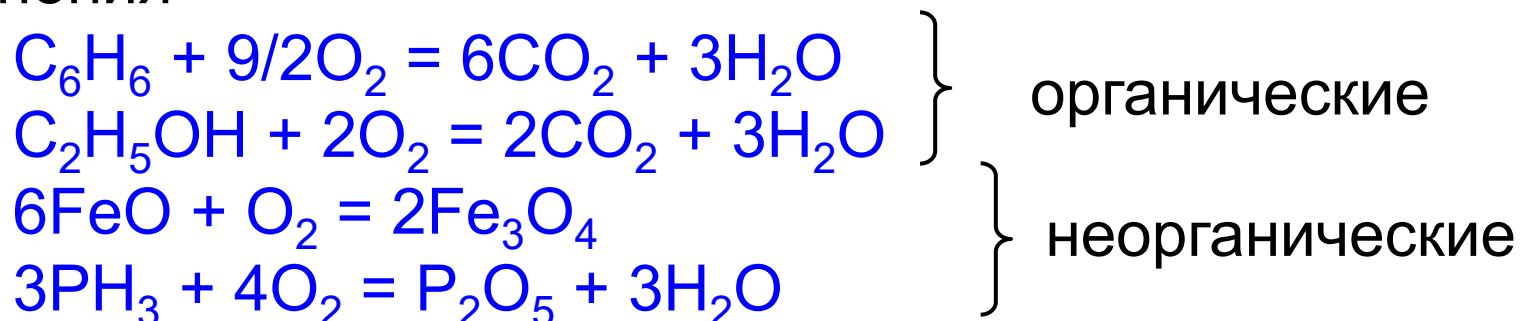


Свойства кислорода

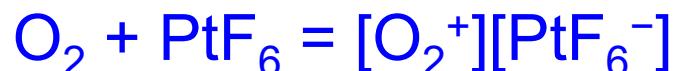
3. Окисляет металлы и неметаллы



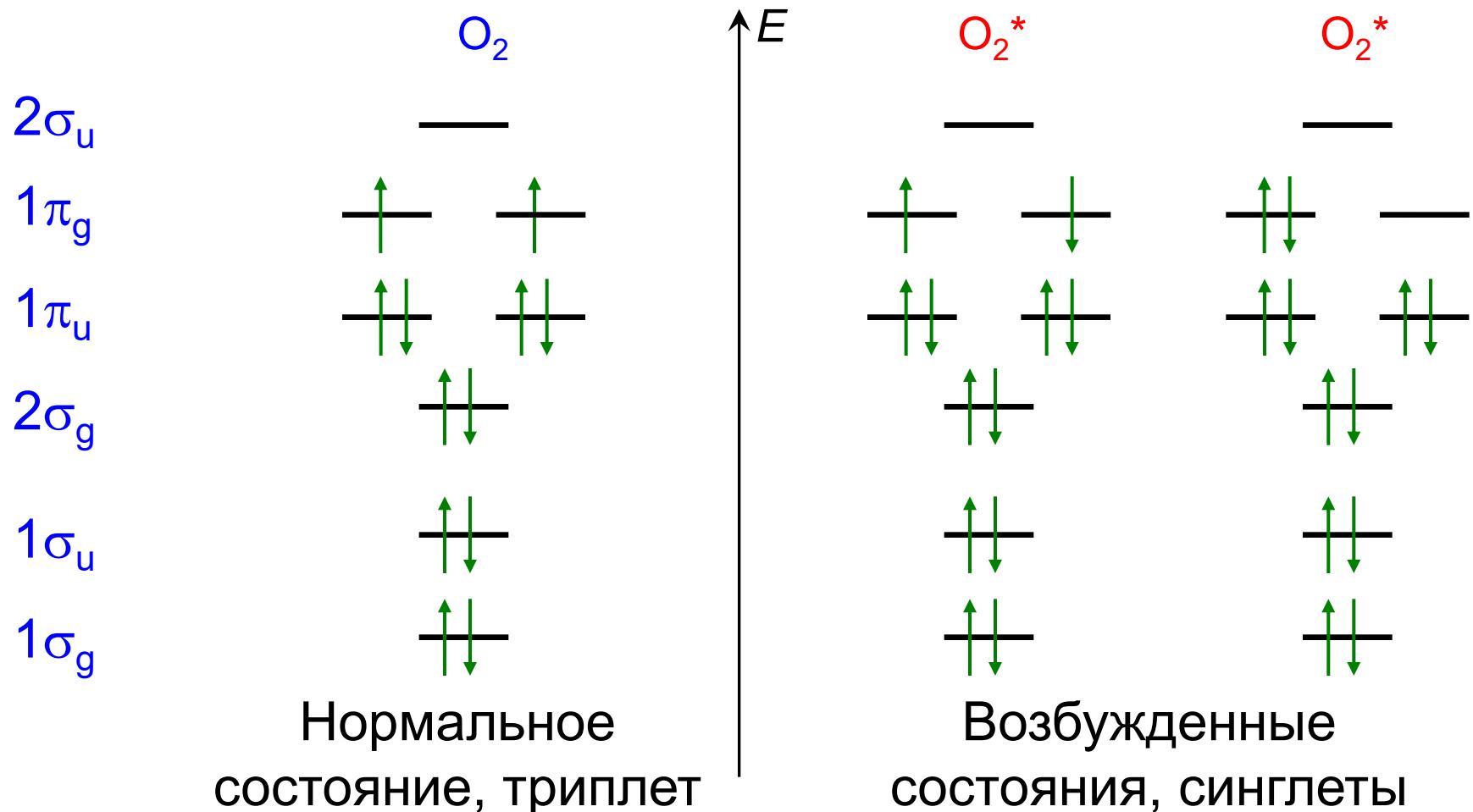
4. Окисляет органические и неорганические соединения



5. Окисляется сильными окислителями



Молекулярный кислород



короткоживущее состояние

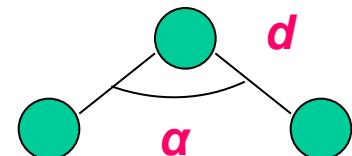
Озон

1. Озон (O_3)

газ голубого цвета при н.у., с сильным запахом
диамагнитен

т.пл. = $-192.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.кип. = $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$

$d = 128\text{ пм}$, $\alpha = 116.5^{\circ}$



2. Получают при действии тихого электрического разряда на O_2



выход $\approx 10\%$

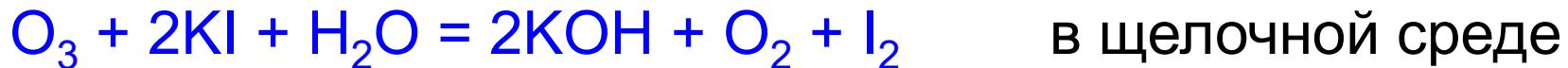
$$\Delta_f H_{298}^0 = +142.7\text{ кДж/моль}$$

Озон

3. Сильнейший окислитель



в кислой среде



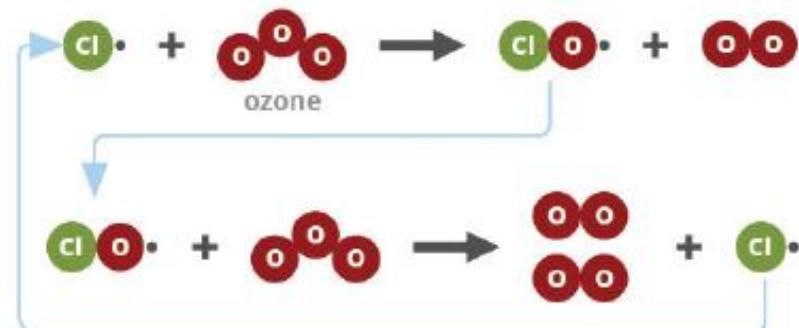
в щелочной среде



озониды

(взрывчаты!)

4. Разрушение озонового слоя



Оксиды

Типы бинарных кислородных соединений:

1. Оксиды



все элементы, кроме He, Ne, Ar и F

2. Пероксиды



Супероксиды



только самые активные металлы

3. Озониды



только самые активные металлы

Все металлы образуют оксиды

Оксиды

Типы оксидов:

1. Оксиды активных металлов

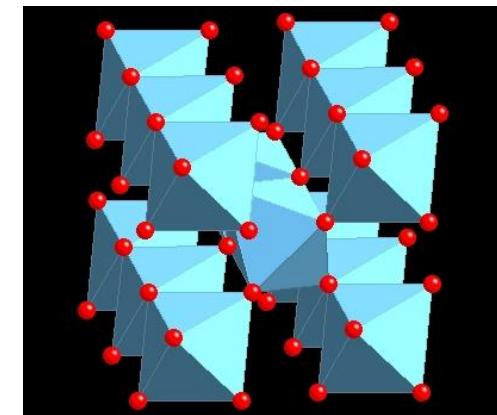
M_2O (ЩМ), MO (ЩЗМ), M_2O_3 (РЗМ)

высокие к.ч., ионная связь, реагируют с водой

2. Оксиды р- и d-элементов в низких с.о.

(от +1 до +3, иногда +4)

ковалентные оксиды с полимерными структурами, не реагируют с водой, не растворяются в воде



3. Оксиды р- и d-элементов в высоких с.о.

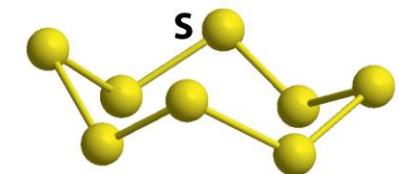
молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи, растворимы в воде с образованием кислот

Аллотропия серы, селена и теллура

Сера

циклические структуры от S_6 до S_{12} , а также S_{18} , S_{20}
цепи ${}^1S_\infty$

$d(S-S) = 205-207$ пм



Селен

6 полиморфных модификаций:

3 красные – разные упаковки Se_8

аморфная – разупорядоченная форма Se_8

черная (циклы большого размера)

серая (стабильная) – цепи ${}^1Se_\infty$

Structure 15-2
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. R. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Теллур

только кристаллический (${}^1Te_\infty$)

катенация вместо π связи !

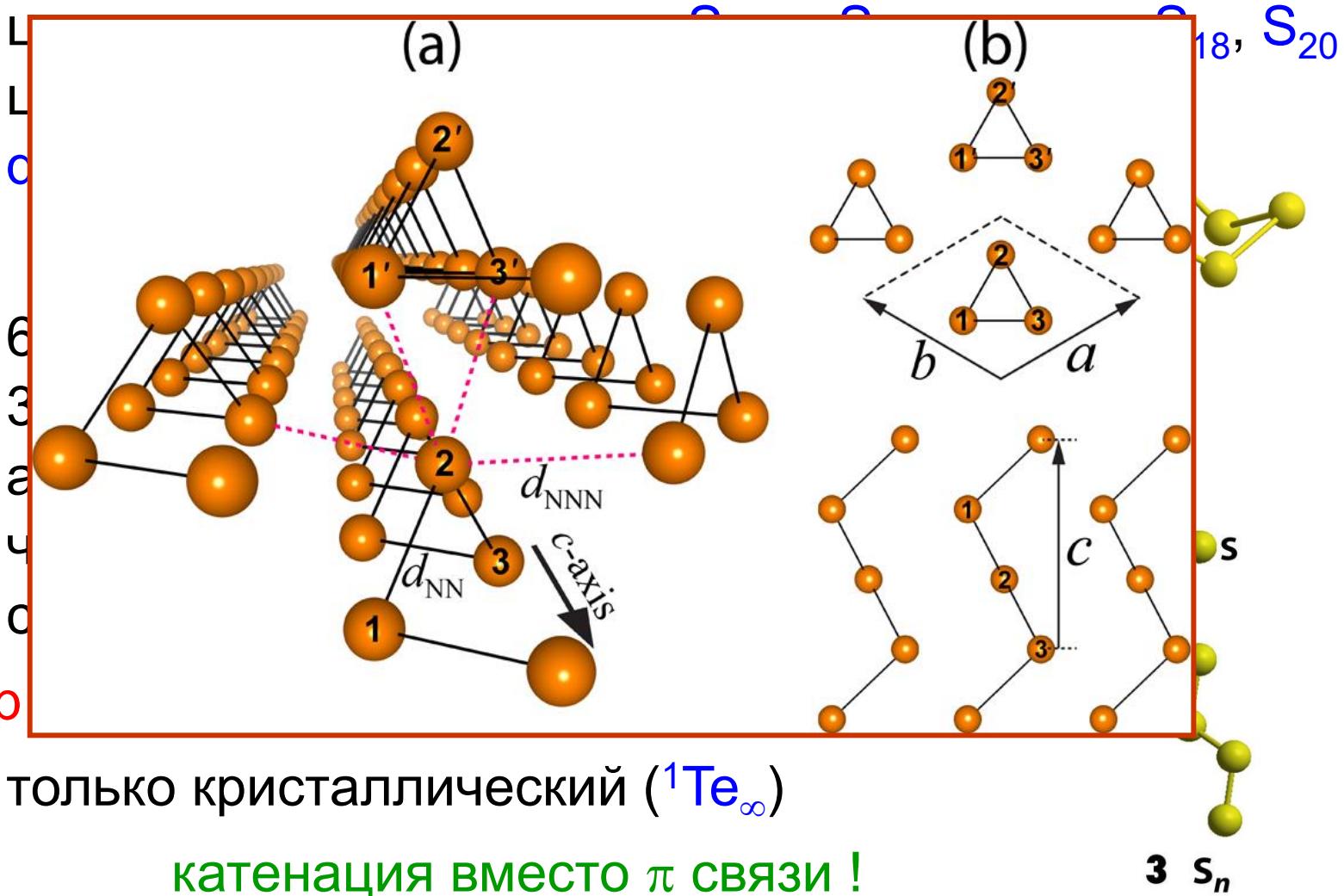
Structure 15-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. R. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Аллотропия серы, селена и теллура

Сера

Селен

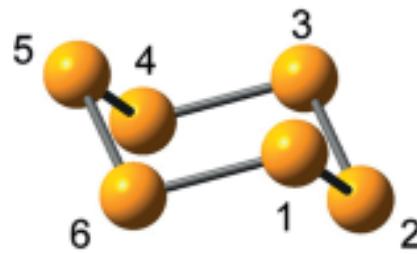
Теллур



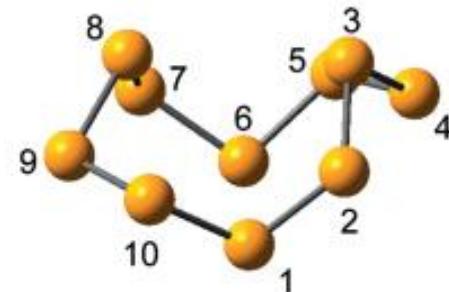
3 S_n

Аллотропия серы, селена и теллура

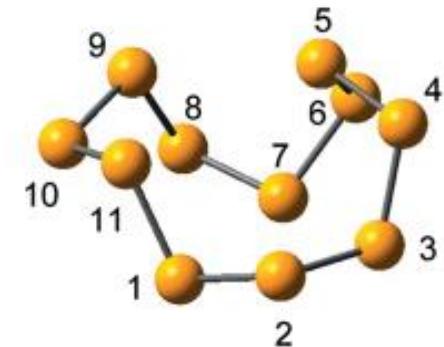
Se₆



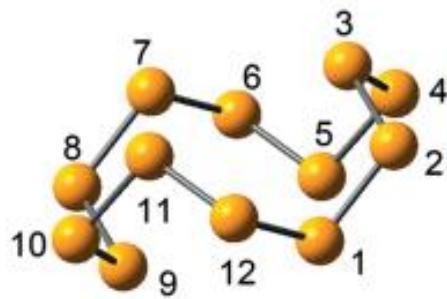
Se₁₀



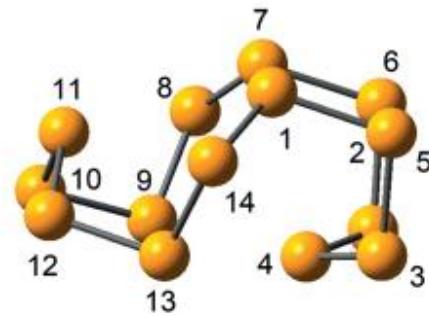
Se₁₁



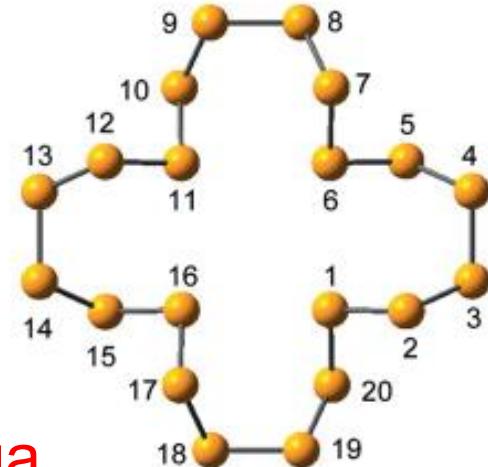
Se₁₂



Se₁₄
(II)

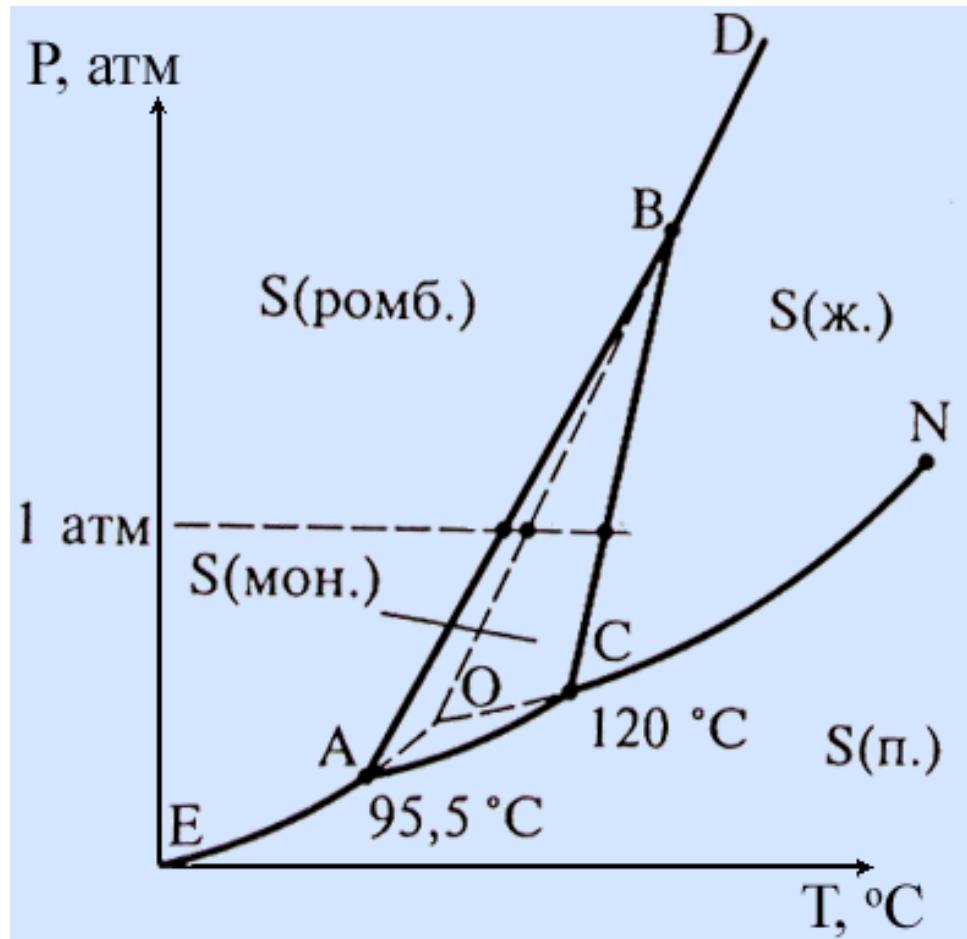


Se₂₀



Циклические формы селена

Диаграмма состояния серы

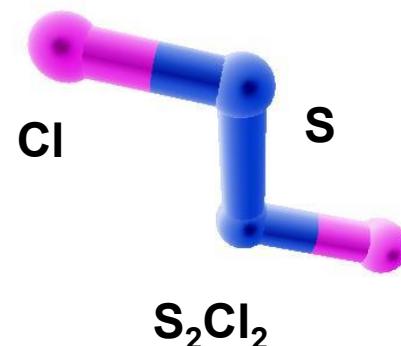
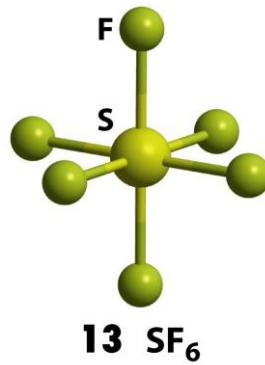


Свойства серы, селена и теллура

	S	Se	Te
Отношение к O ₂	горит → SO ₂	горит → SeO ₂	горит → TeO ₂
Отношение к H ₂ O	не растворяются и не реагируют при н.у.		
Растворимость в	в C ₆ H ₆ CS ₂	не растворяются	
Взаимодействие с неметаллами	кроме Ng I ₂ , N ₂ , Se	кроме Ng I ₂ , N ₂ , S, C	только O ₂ и галогены
Взаимодействие с металлами	реагируют с большинством металлов		
E ⁰ (Э ⁰ /Э ²⁻), В	-0.48	-0.92	-1.14

Свойства серы, селена и теллура

1. Реакции с галогенами



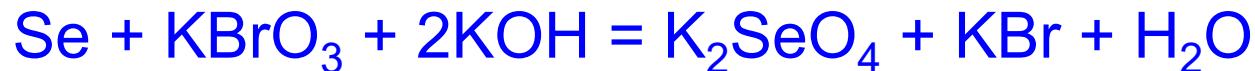
Structure 2-13
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Свойства серы, селена и теллура

2. Горение

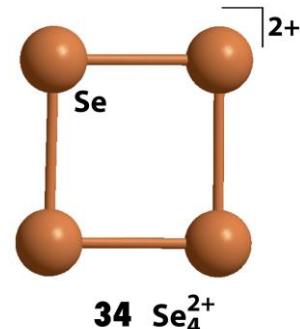
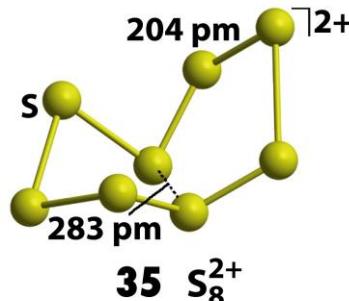
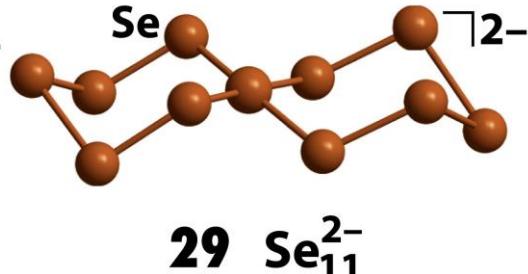
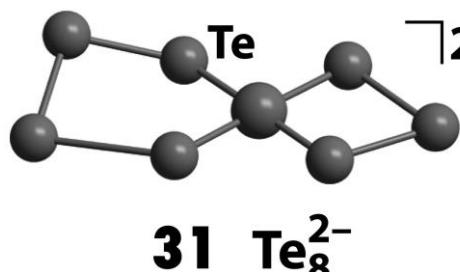
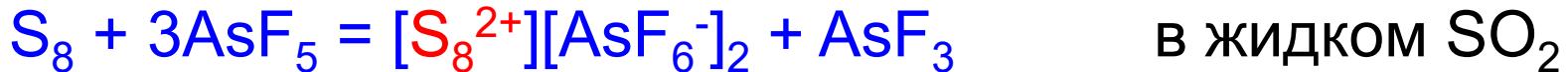


3. Окисление



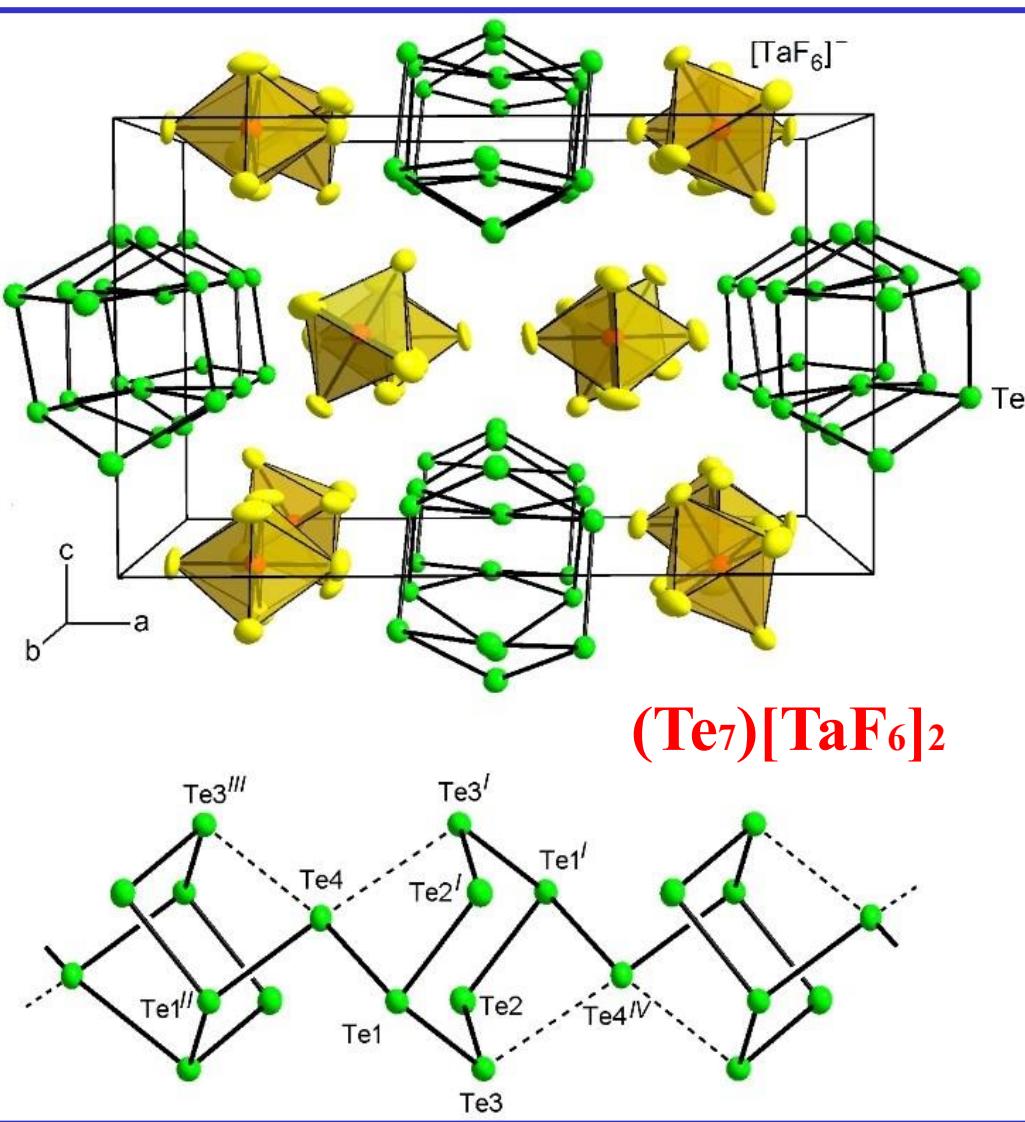
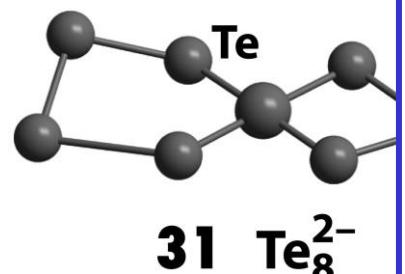
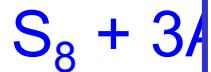
Свойства серы, селена и теллура

4. Образование поликатионов и полианионов



Свойства серы, селена и теллура

4. Образован



Z. Anorg. Allg. Chem. 2023, 649, e202300142

Свойства серы, селена и теллура

5. Диспропорционирование



6. Восстановление



7. S, Se, Te образуют халькогениды

Халькогениды щелочных металлов и щелочноземельных – ионные соединения,

остальные – ковалентные или металлические

Свойства полония

1 2

13 14 15 16 17 18

Po: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁴

H				(H)	He
Li	Be			F	Ne
Na	Mg			Cl	Ar
K	Ca			Br	Kr
Rb	Sr	d-block	In	Te	I
Cs	Ba		Tl	Pb	Po
Fr	Ra		Bi	Po	At

Металл

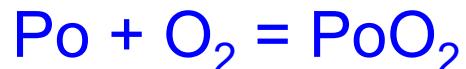
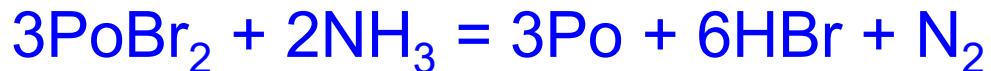
T_{пл} = 527 К, T_{кип} = 1235 К

Не имеет стабильных изотопов, изучен хуже халькогенов

PbPo обнаружен в природе

Наиболее устойчивый природный изотоп ²¹⁰Po: t_{1/2} = 138 дней,
Наиболее устойчивый искусственный изотоп ²⁰⁹Po: t_{1/2} = 126 лет

Основные с.о. -2, +2 и +4



Гидриды

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
T.пл., °C	0	-85.5	-65.7	-51.0
T.кип., °C	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(H-Э), пм	96	134	146	169
$\angle(H-E-H)$,°	104.5	92	91	90
pKa ₁	14	7.05	4.0	3.0
pKa ₂	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°C

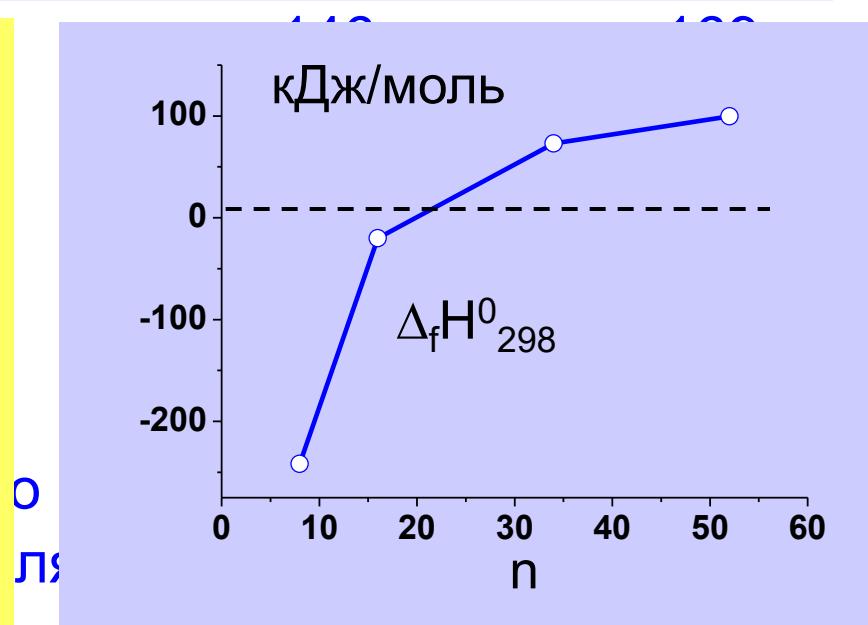
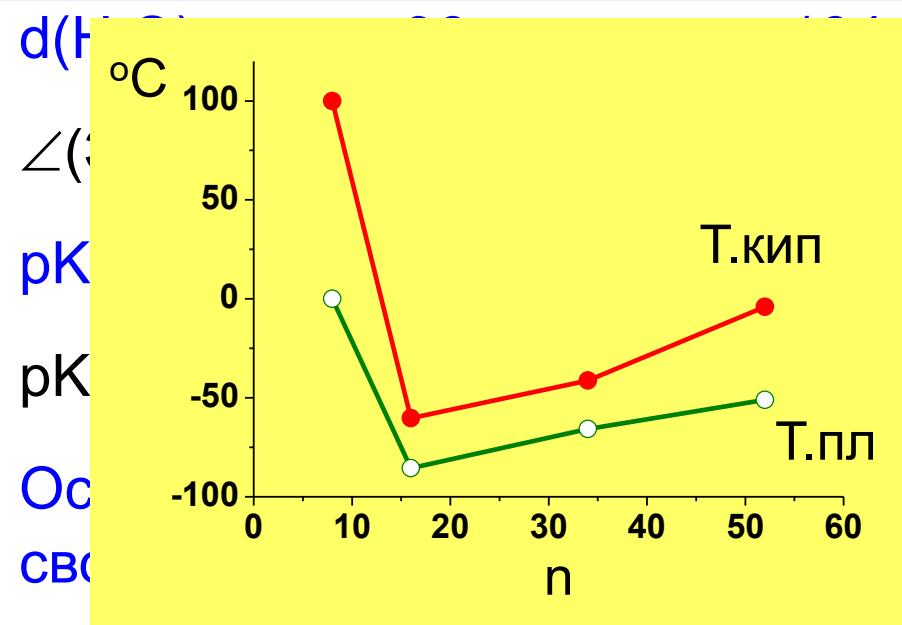
Гидриды

H_2O H_2S H_2Se H_2Te

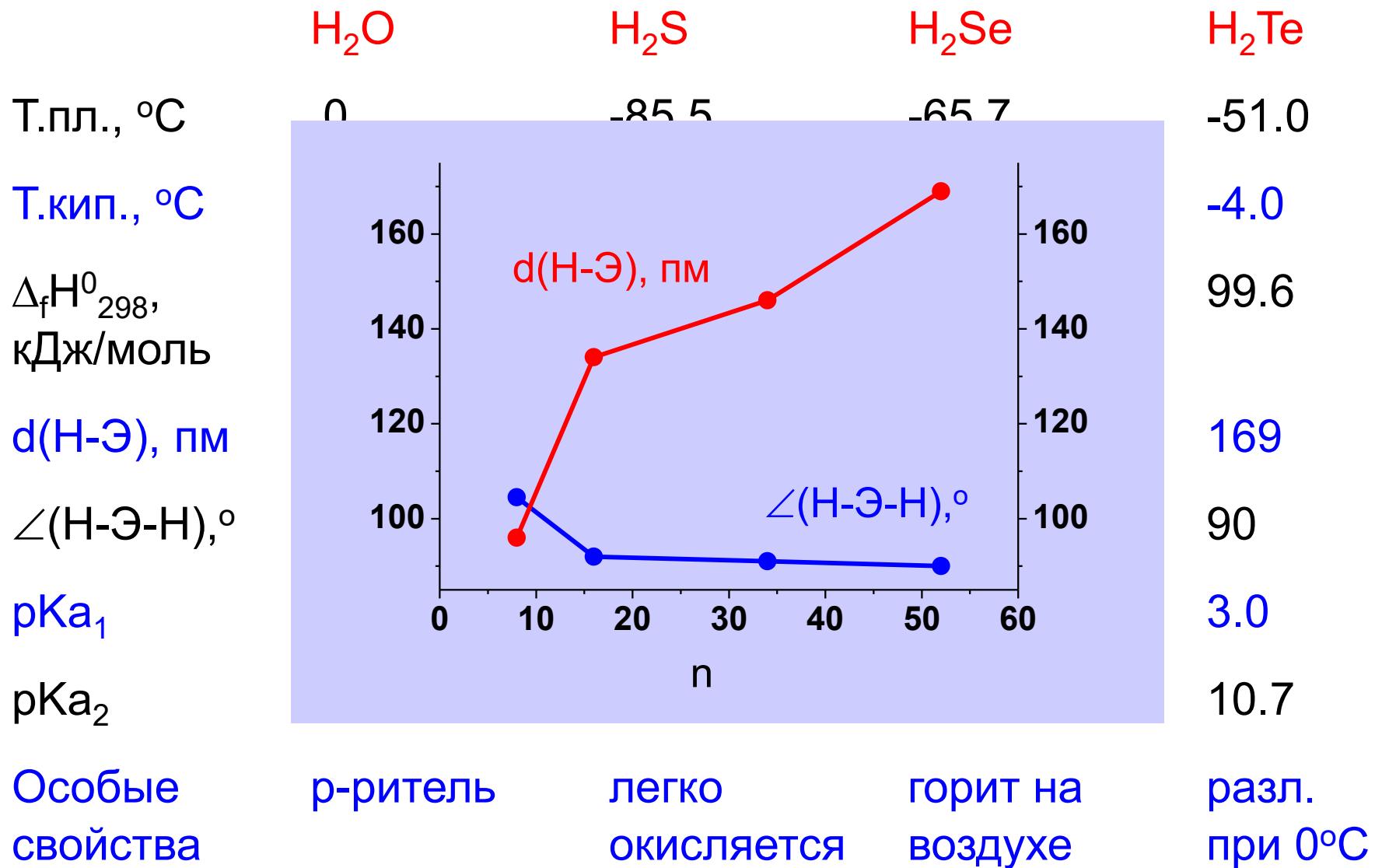
Т.пл., °C	0	-85.5	-65.7	-51.0
-----------	---	-------	-------	-------

Т.кип., °C	100	-60.3	-41.3	-4.0
------------	-----	-------	-------	------

$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
------------------------------------	--------	-------	------	------



Гидриды

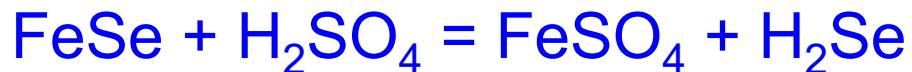


Гидриды

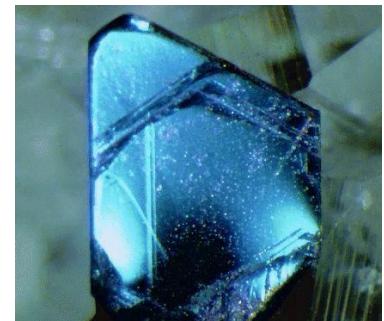
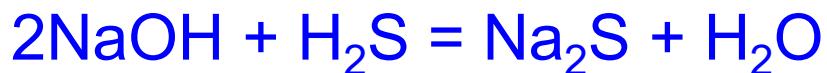
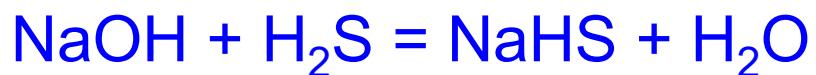
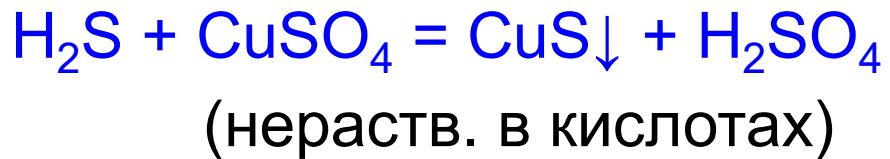
	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
T.пл., °C	0	-85.5	-65.7	-51.0
T.кип., °C	100	-60.3	-41.3	-4.0
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-241.8	-20.2	73.0	99.6
d(H-Э), пм	96	134	146	169
$\angle(H-E-H)$,°	104.5	92	91	90
pKa ₁	14	7.05	4.0	3.0
pKa ₂	—	14.2	11.0	10.7
Особые свойства	р-ритель	легко окисляется	горит на воздухе	разл. при 0°C

Гидриды

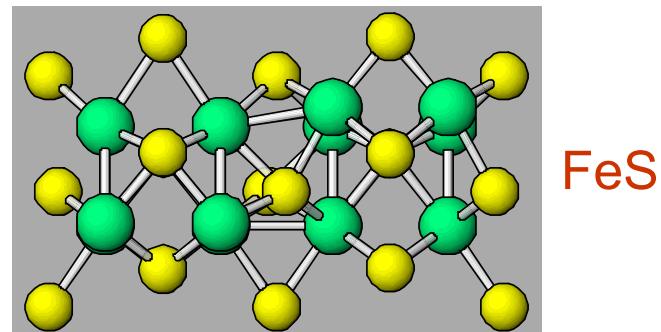
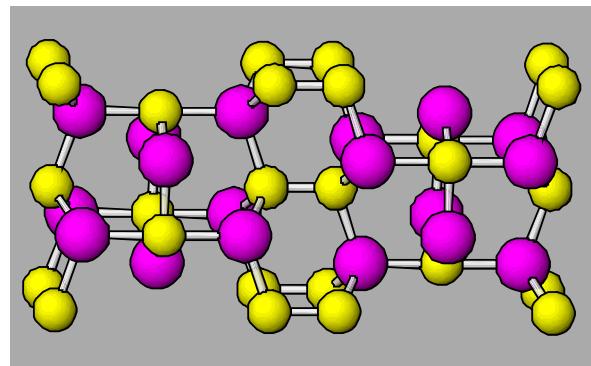
1. Получение



2. Образование солей



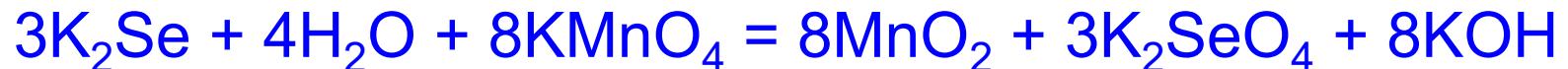
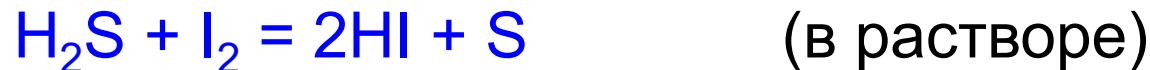
CuS



FeS

Гидриды

3. Окисление



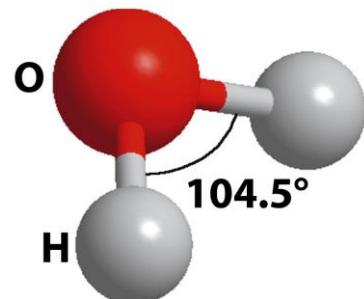
4. Другие гидриды



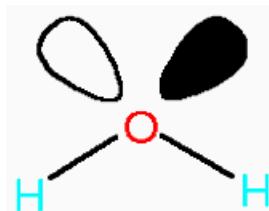
...



Вода

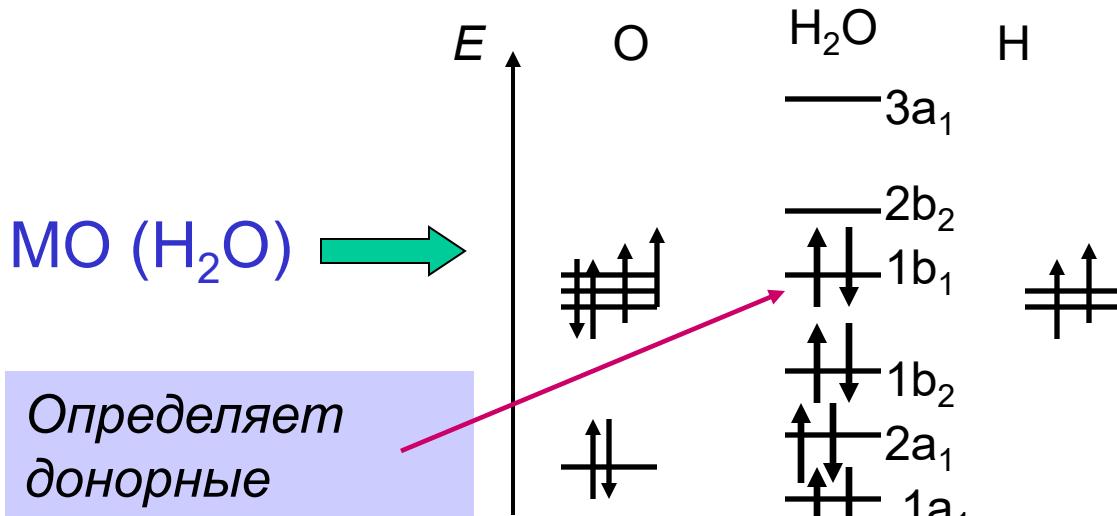
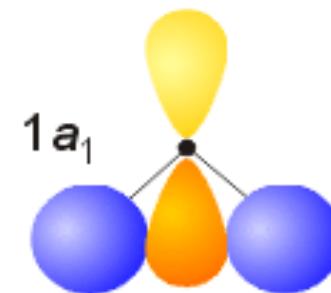
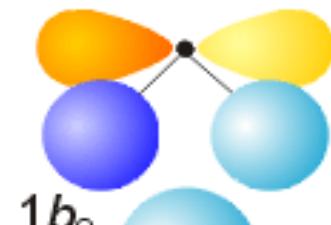


$$d(H-O) = 96 \text{ pm}$$



sp³ – гибридизация

AB₂E₂ по Гиллеспи



Структура воды

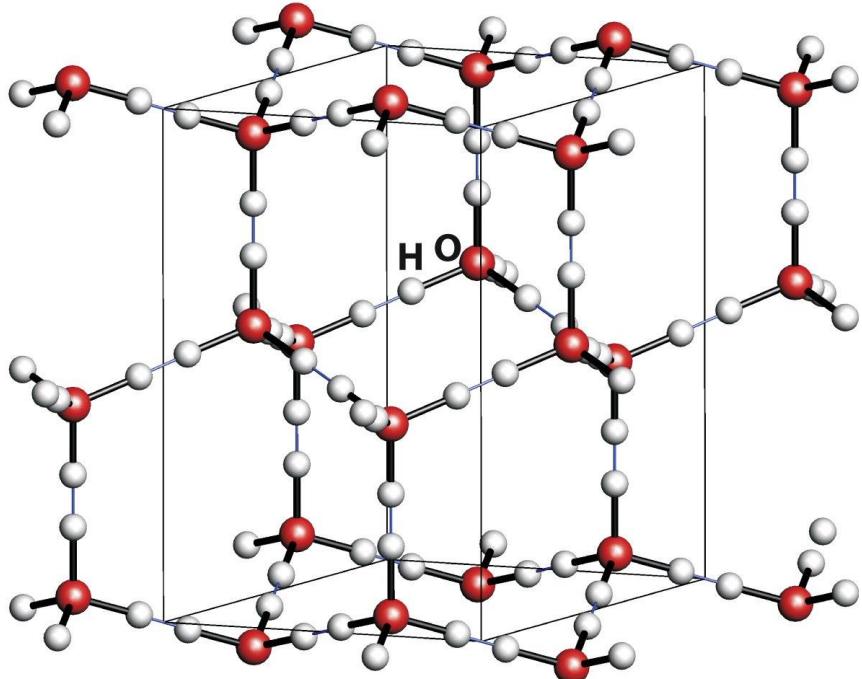


Figure 9-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лед-1

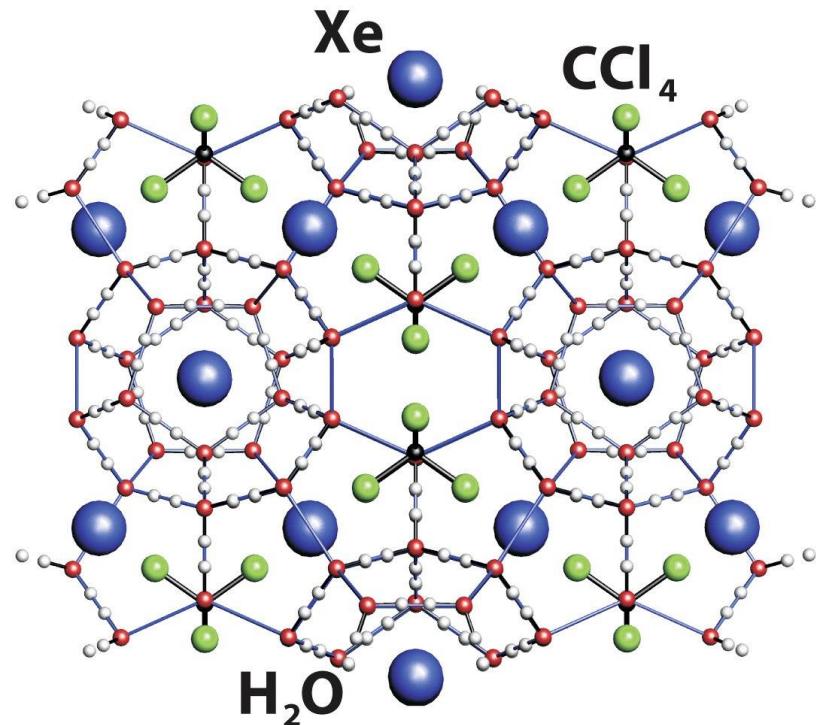
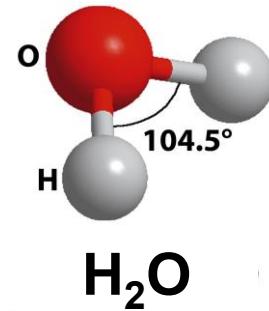
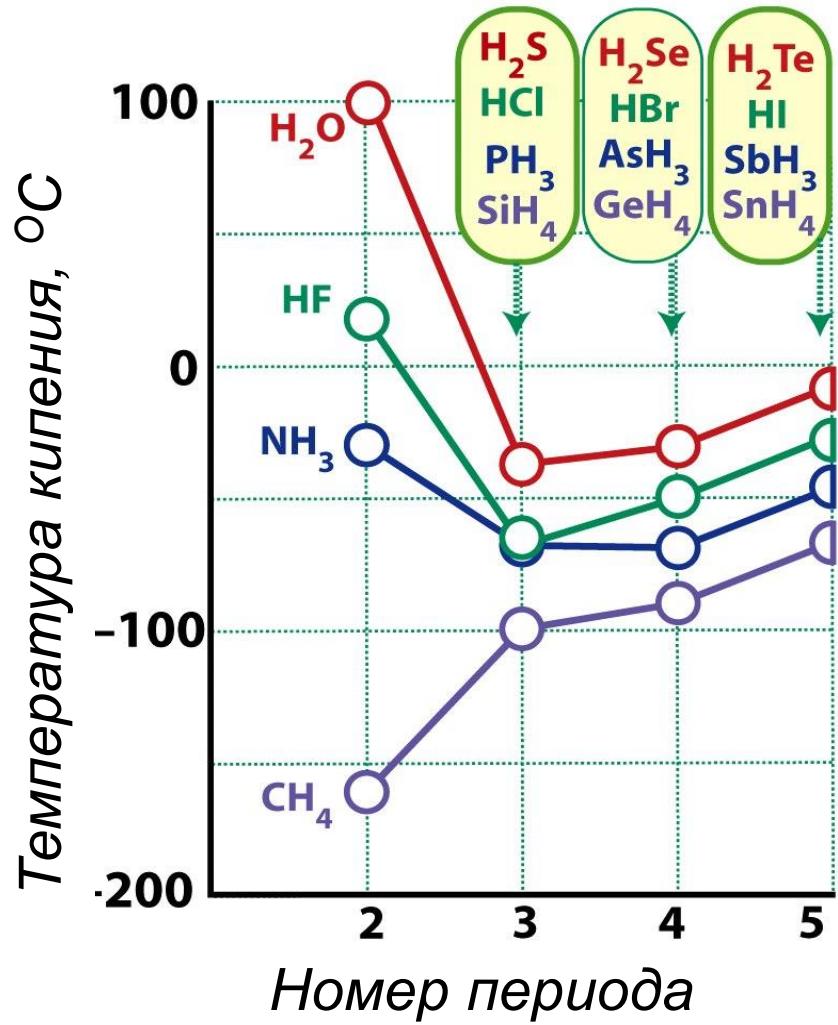


Figure 9-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Клатрат $(\text{Xe})_2(\text{CCl}_4)_6 \cdot 46(\text{H}_2\text{O})$

Структура воды



Structure w.r.t.
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

H_2O тв. – 3 водородные связи
 H_2O ж. – 4 водородные связи

\downarrow
 $\rho (\text{H}_2\text{O} \text{ ж.}) > \rho (\text{H}_2\text{O} \text{ тв.}) !$

Figure 9-4

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Свойства воды

1. $\Delta_f G^0_{298} = -237.1 \text{ кДж/моль}$ $\epsilon_{298} = 78.39$ $\mu = 1.84 \text{ D}$

$d_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3$ $d_{\text{тв}} = 0.92 \text{ г/см}^3$

2. $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $k_w = 1 \cdot 10^{-14}$

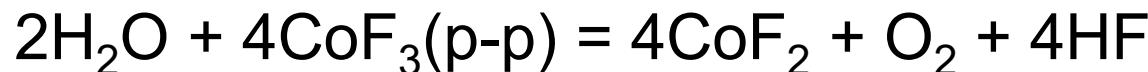
основание $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

кислота $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

3. Окислитель

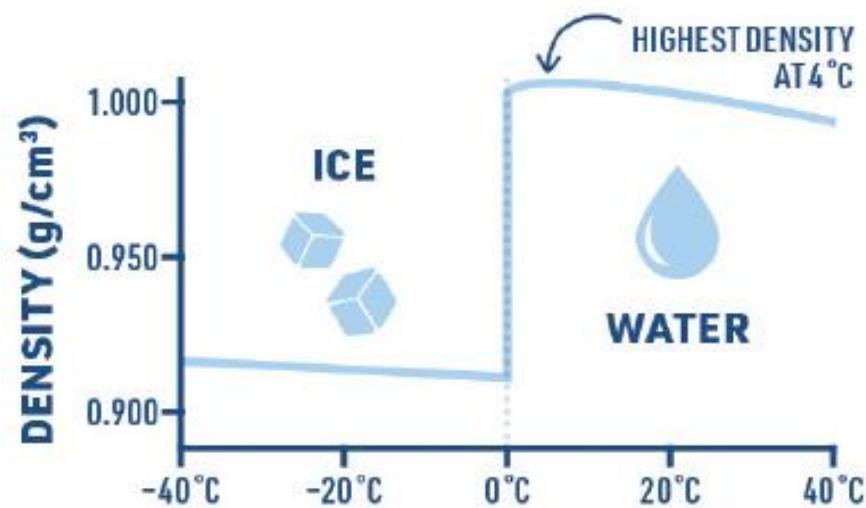
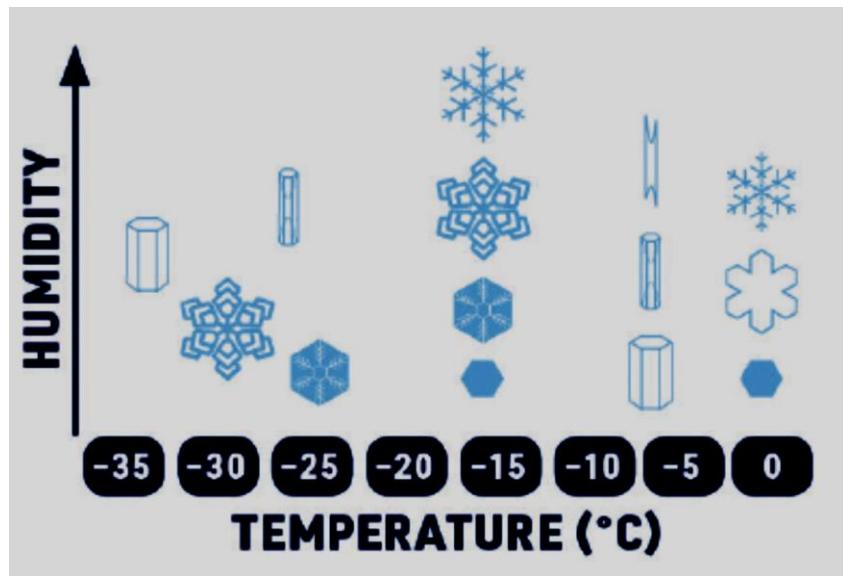
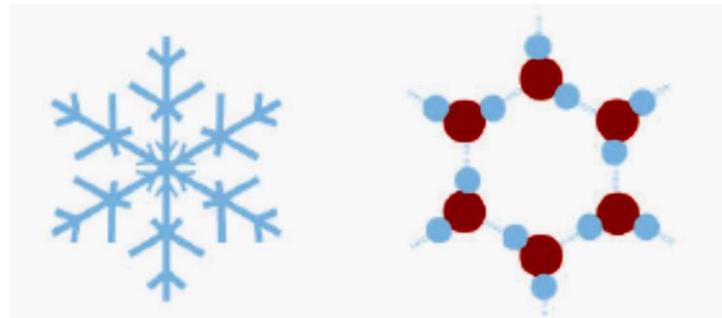


4. Восстановитель



Свойства воды

5. Вода и лед



Пероксид водорода

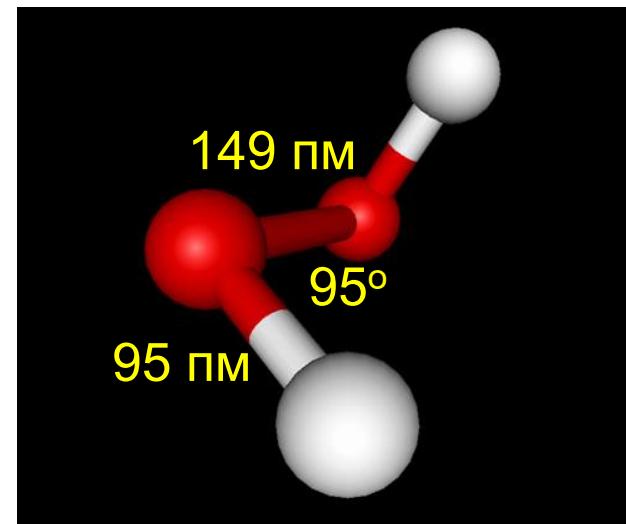
H_2O_2 бледно-голубая жидкость

$T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$

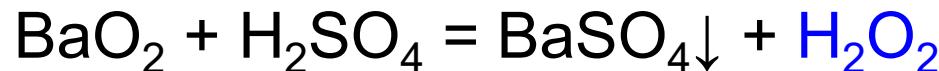
$T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением)

$\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$

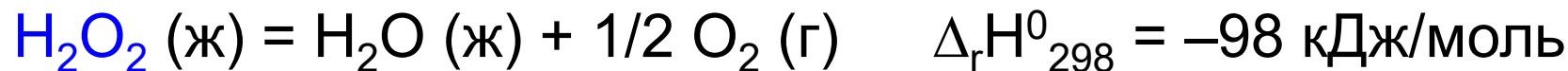
$\mu = 1.57 \text{ D}$



Получение:



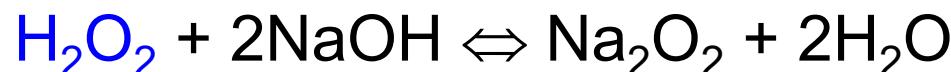
Разложение:



Кислота:

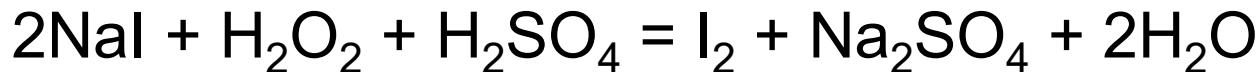


$$pK_a = 11.65$$



Red/OX свойства H₂O₂

1. Сильный окислитель в кислой среде



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.78 \text{ В}$$

2. Восстановитель в кислой среде



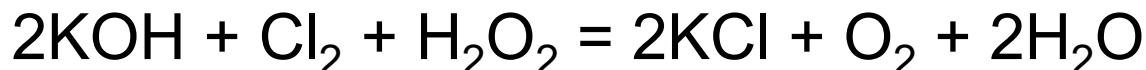
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

3. Окислитель в щелочной среде



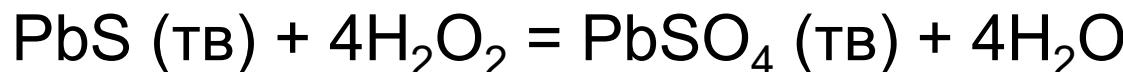
$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

4. Восстановитель в щелочной среде



$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.15 \text{ В}$$

5. Гетерогенный окислитель



Галогениды серы, селена и теллура

	S	Se	Te
F	S_2F_2	Se_2F_2	
	SF_2	SeF_2	
	SF_4	SeF_4	TeF_4
	S_2F_{10}		
	SF_6	SeF_6	TeF_6
Cl	S_xCl_2 ($x \geq 3$)		Te_3Cl_2
	S_2Cl_2	Se_2Cl_2	
	SCl_2	$SeCl_2$	
	SCl_4 (разл.<0°C)	$SeCl_4$	$TeCl_4$
Br	S_2Br_2	Se_2Br_2	$TeBr$
		$SeBr_2$	$TeBr_2$
		$SeBr_4$	$TeBr_4$
			Te_2I
I		SeI_4	TeI
			TeI_4

Галогениды серы, селена и теллура

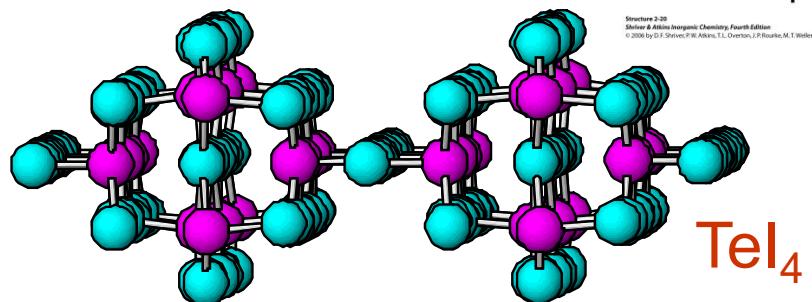
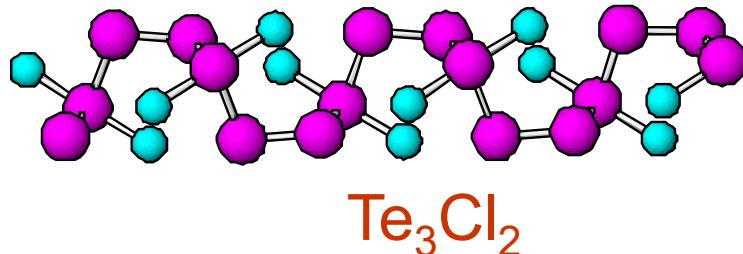
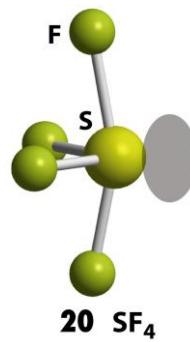
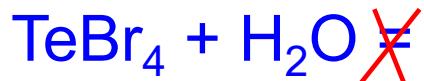
1. Галогениды S, Se – жидкости и газы, кроме тв. SeCl_4

Гигроскопичны, кроме SF_6



2. Галогениды теллура – твердые вещества, кроме TeF_6

Бромиды и иодиды не реагируют с водой при н.у.

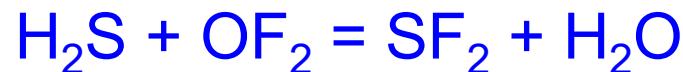


Получение галогенидов серы, селена и теллура

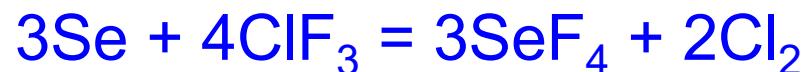
1. Прямым методом получают гексафториды S, Se, Te; S_2Cl_2 и S_2Br_2 ; $SeCl_4$ и $TeCl_4$; $SeBr_4$ и $TeBr_4$; все иодиды теллура
2. Получение низших галогенидов Se, Te



3. Получение дигалогенидов серы



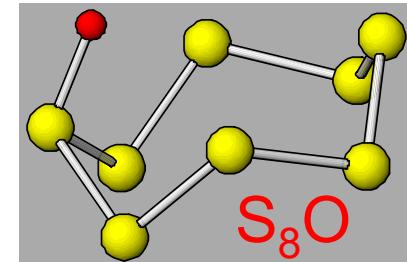
4. Получение тетрафторидов



Оксиды серы, селена и теллура

S, Se, Te образуют оксиды EO_2 и EO_3

Также известны S_8O , S_2O , SO , S_2O_3 , Se_2O_5



т.пл. = -75.5 °C

т.кип. = -10.0 °C

растворим в воде



т.субл. = 315 °C

хорошо растворим



т.субл. = 450 °C

плохо растворим



т.пл. = 16.9 °C

т.кип. = 44.8 °C

реагирует с водой



т.пл. = 118.5 °C

реагирует с водой

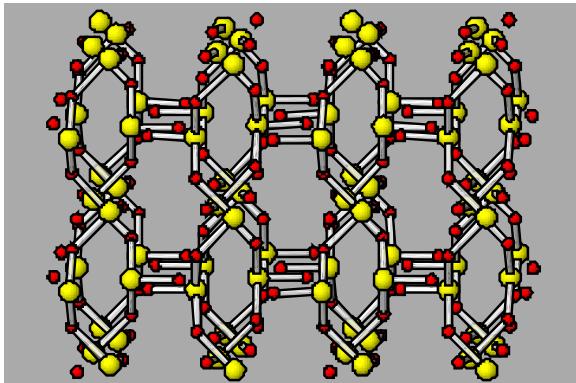


разлагается в
твердой фазе

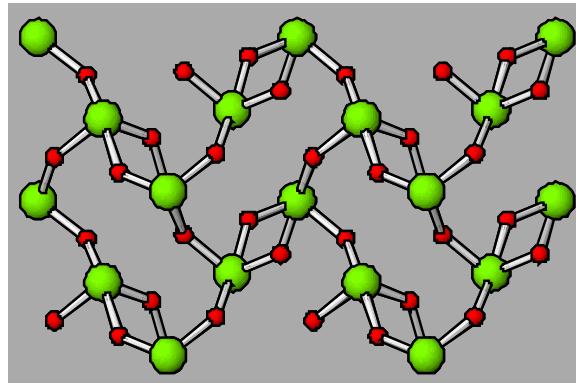
не растворим

Диоксиды серы, селена и теллура

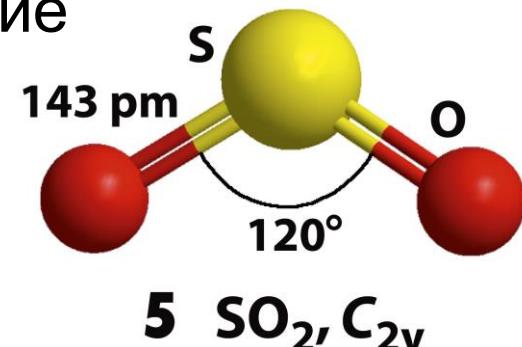
SO_2 , SeO_2 , TeO_2 имеют различное строение



SeO_2 , к.ч.=3



TeO_2 , к.ч.=4

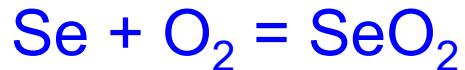


Structure 15-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.T. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Weller, and F.A. Armstrong



sp²-гибридизация

Получение:



Растворимость в щелочах



Свойства SO₂

1. Получение в промышленности:



2. Растворимость: 40 л SO₂ в 1 л H₂O

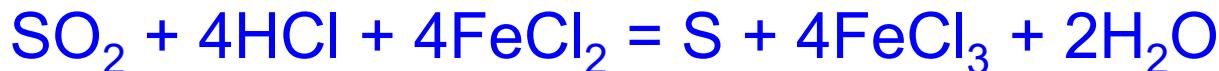
3. Восстановитель в щелочной среде:



4. Восстановитель в кислой среде:

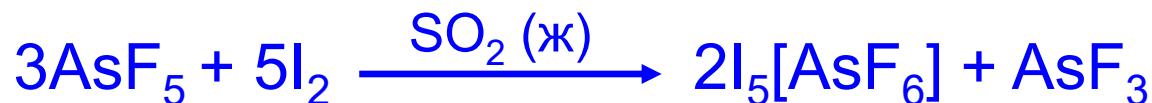


5. Слабый окислитель в кислой среде:

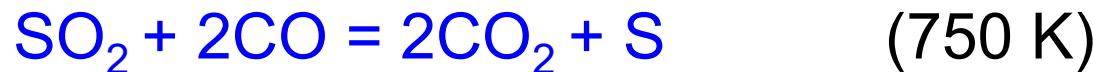


Свойства SO₂

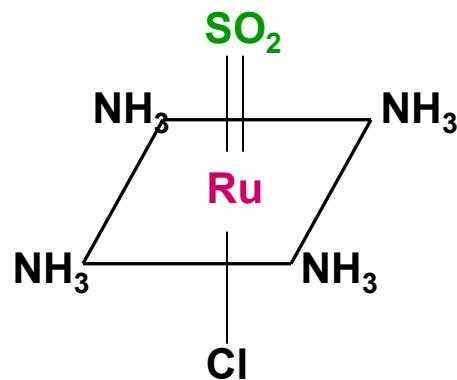
6. Растворитель



7. Окислитель в газовой фазе

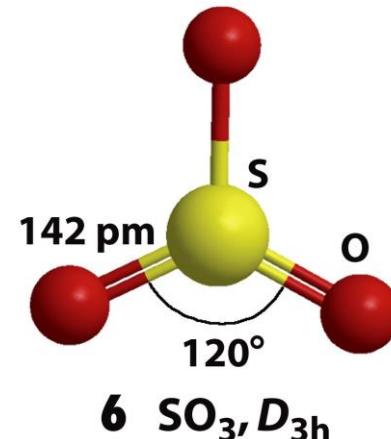


8. Лиганд в комплексных соединениях



Триоксиды серы, селена и теллура

Получение



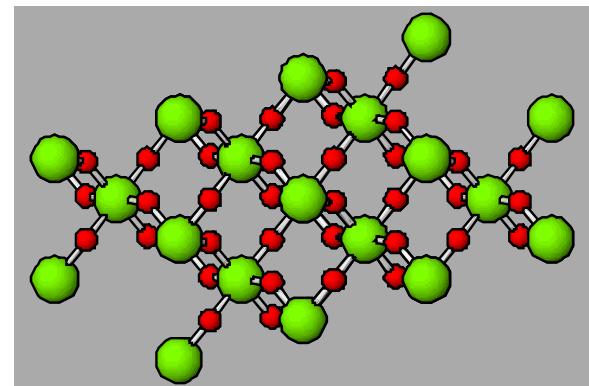
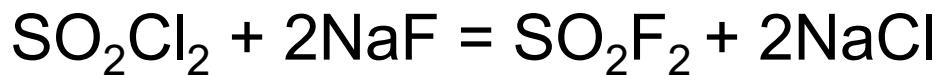
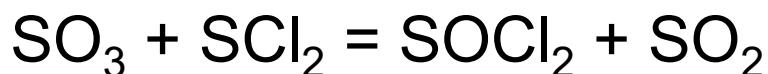
Structure 15-6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.T. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M. T. Rausch, and F.A. Armstrong

SO_3
sp²-гибридизация

SeO_3 , TeO_3 неустойчивы при нагревании



Оксогалогениды:



TeO_3 , к.ч.=6

Кислородные кислоты S, Se, Te



сернистая

$\text{pKa}_1 = 1.82$

$\text{pKa}_2 = 6.92$

устойчива

только в р-ре



селенистая

$\text{pKa}_1 = 2.45$

$\text{pKa}_2 = 7.3$

гигроскопичные

белые крист.



теллуристая

$\text{pKa}_1 = 2.51$

$\text{pKa}_2 = 7.7$

белые кристаллы

плохо растворимы



серная

$\text{pKa}_1 = -3.1$

$\text{pKa}_2 = 1.92$

вязкая жидкость

растворяет SO_3



селеновая

$\text{pKa}_1 = -2$

$\text{pKa}_2 = 2.01$

жидкость

т.пл. = -57°C



ортотеллуровая

$\text{pKa}_1 = 7.68$

$\text{pKa}_2 = 11.3$

белые кристаллы

растворяется

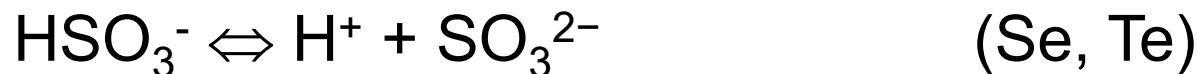
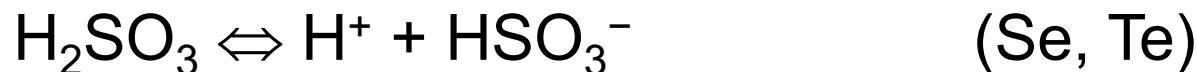
только при t°

Кислородные кислоты S, Se, Te (IV)

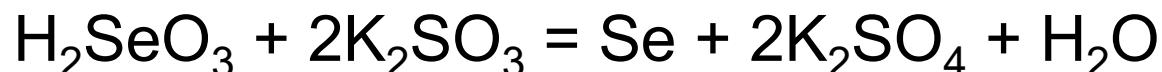
1. Получение



2. Диссоциация



3. Red/Ox свойства



Получение и свойства H₂SO₄

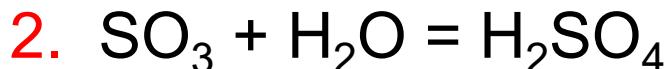
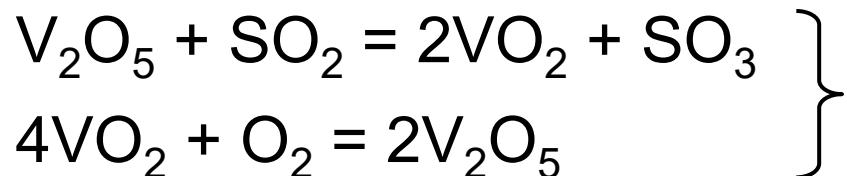
1. Контактный процесс



При низких Т мала скорость реакции

При высоких Т равновесие сдвигается влево

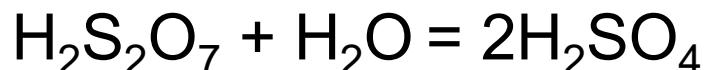
Катализатор V₂O₅/SiO₂/K₂SO₄



растворение SO₃



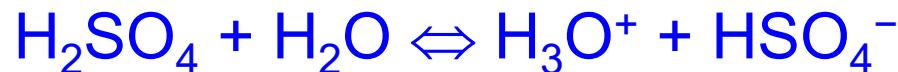
получение олеума



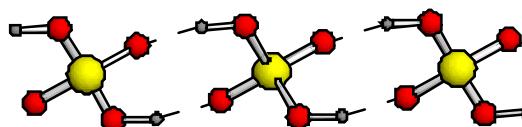
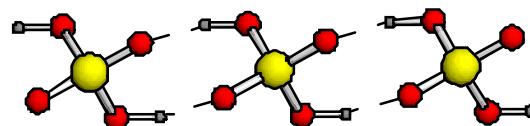
разбавление олеума

Получение и свойства H₂SO₄

3. Сильная кислота



4. Минерализатор



Получение и свойства H₂SO₄

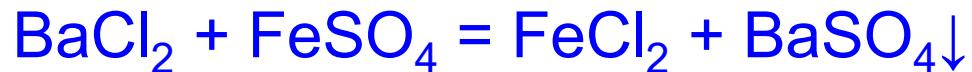
5. Окислитель при $c > 70\%$



$$E(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_2) = 0.16 \text{ В}$$

6. Образует соли – сульфаты

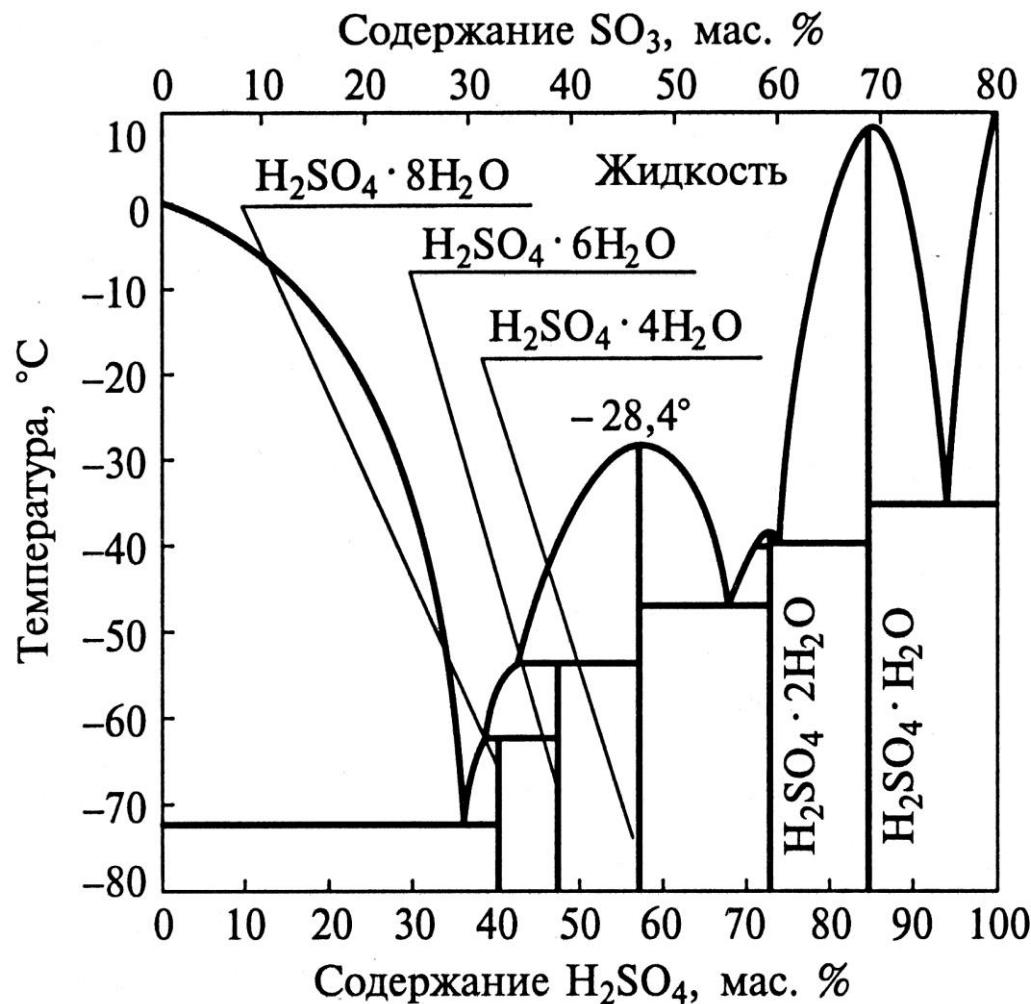
Растворимы в воде, кроме M^{II}SO₄



K₂SO₄ т.пл. = 1342 K, т.кип. = 1962 K

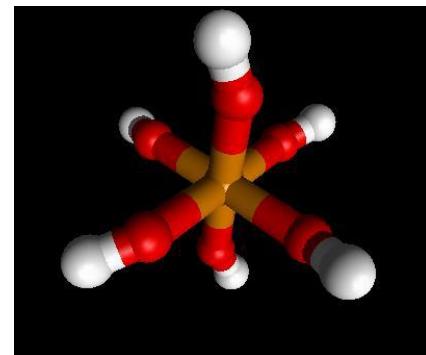
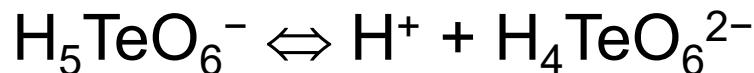
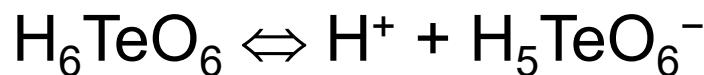


Фазовая диаграмма H_2SO_4 - H_2O

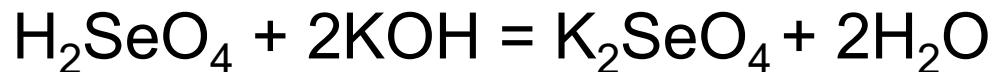


Кислородные кислоты Se, Te (VI)

1. Диссоциация



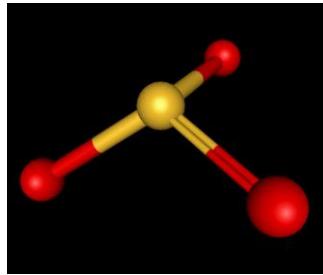
2. Свойства



3. Получение

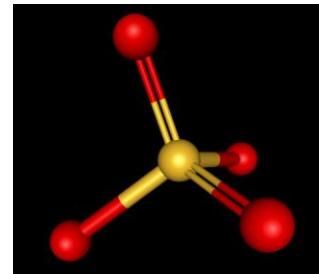
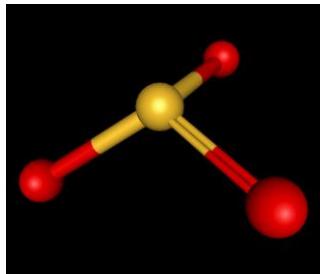


Сравнение силы кислот



Ослабление π -связи Э–О

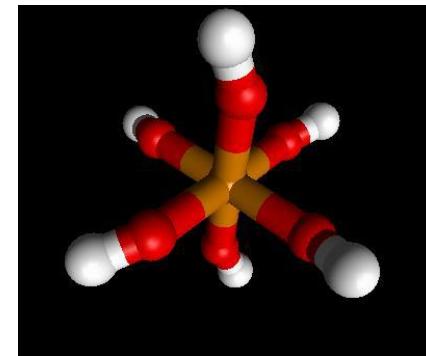
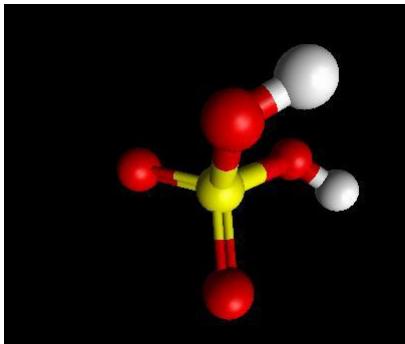
Уменьшение силы кислот



Увеличение числа связей Э=О

Увеличение силы кислот

Сравнение силы кислот

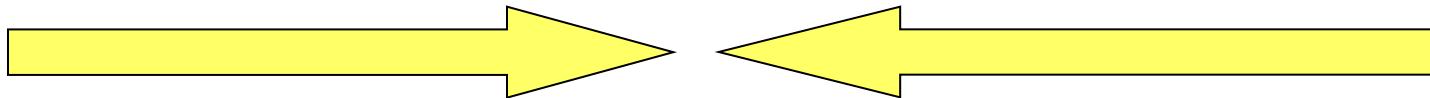


Ослабление π -связи Э–О

Уменьшение числа связей Э=О

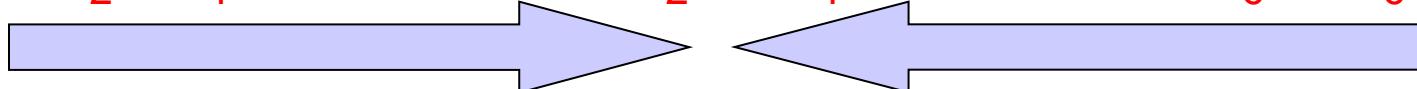
Уменьшение силы кислот

Окислительные свойства кислот



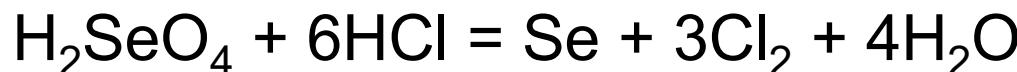
Усиление окислительной способности

H_2SO_3 не может быть самым сильным окислителем, поскольку существует только в разбавленном растворе



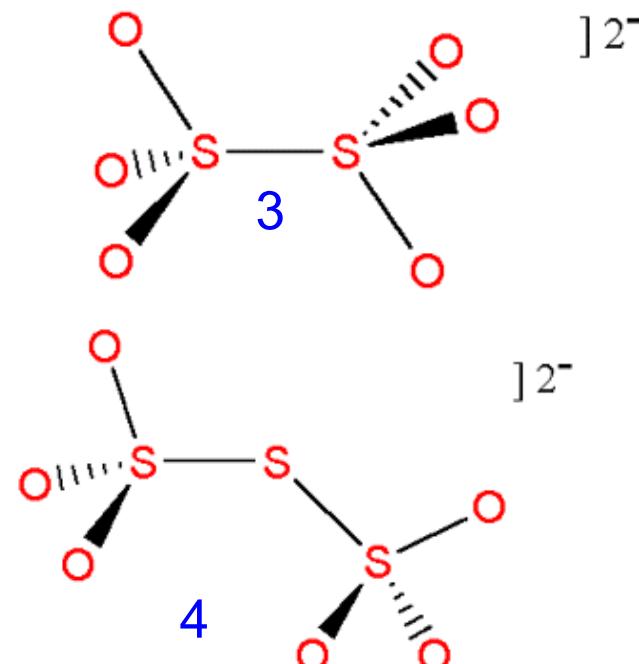
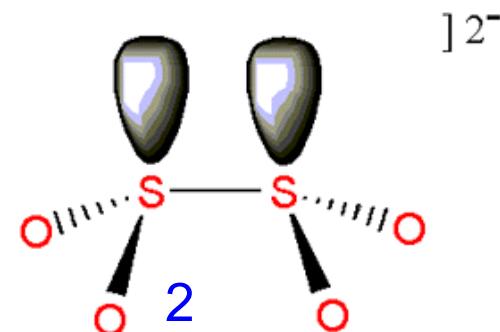
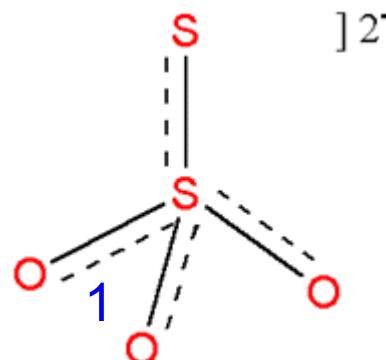
Усиление окислительной способности

Экранирование !



Кислородные кислоты со связью S-S

1. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	тиосерная	тиосульфат	$\text{pKa}_1 = 0.6; \text{pKa}_2 = 1.74$
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	дитионистая	дитионит	$\text{pKa}_1 = 0.35; \text{pKa}_2 = 2.45$
3. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	дитионовая	дитионат	$\text{pKa}_1 = 0.12$
4. $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	тритионовая	тритионат	
5. $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	тетратионовая	тетратионат	
6. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x = 5 \dots 20$)	политионовые	политионаты	

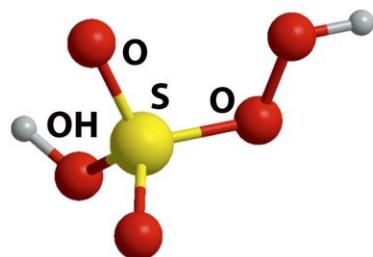


Получение и свойства тиокислот



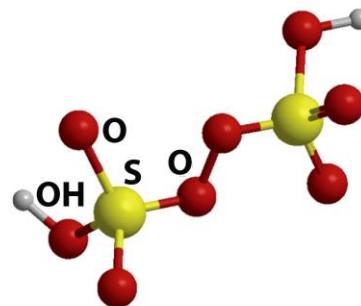
Пероксокислоты серы

1. H_2SO_5 кислота Каро (пероксомоносерная) окислитель
2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ пероксадисерная сильный окислитель



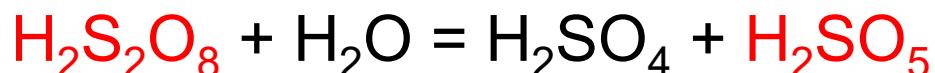
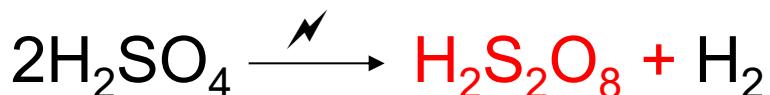
19 Peroxomonosulfuric acid, H_2SO_5

Structure 15-19
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



20 Peroxodisulfuric acid, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

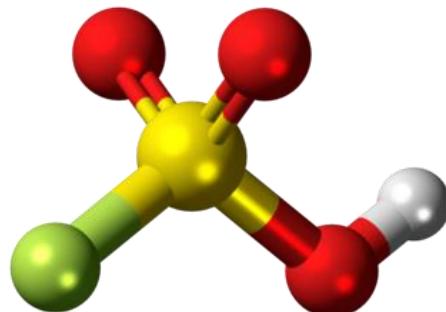
Structure 15-20
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



$$E(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-) = +2.1 \text{ В}$$

Галогенокислоты серы

1.	HSO_3F	фторсульфоновая	очень сильная к-та
		т.пл. = -88°C , т.кип. = 167°C , $\text{pK}_a \approx -9$	
2.	HSO_3Cl	хлорсульфоновая	очень сильная к-та
		т.пл. = -80°C , т.кип. = 152°C	



Соли:

1. Фторсульфонаты
2. Хлорсульфонаты



Галогенокислоты серы

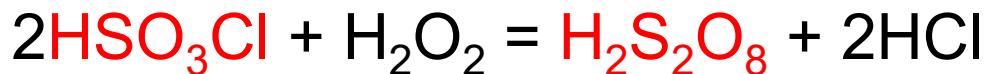
Гидролиз:



Свойства:



«волшебная кислота» ($\text{pK}_a \approx -23$)



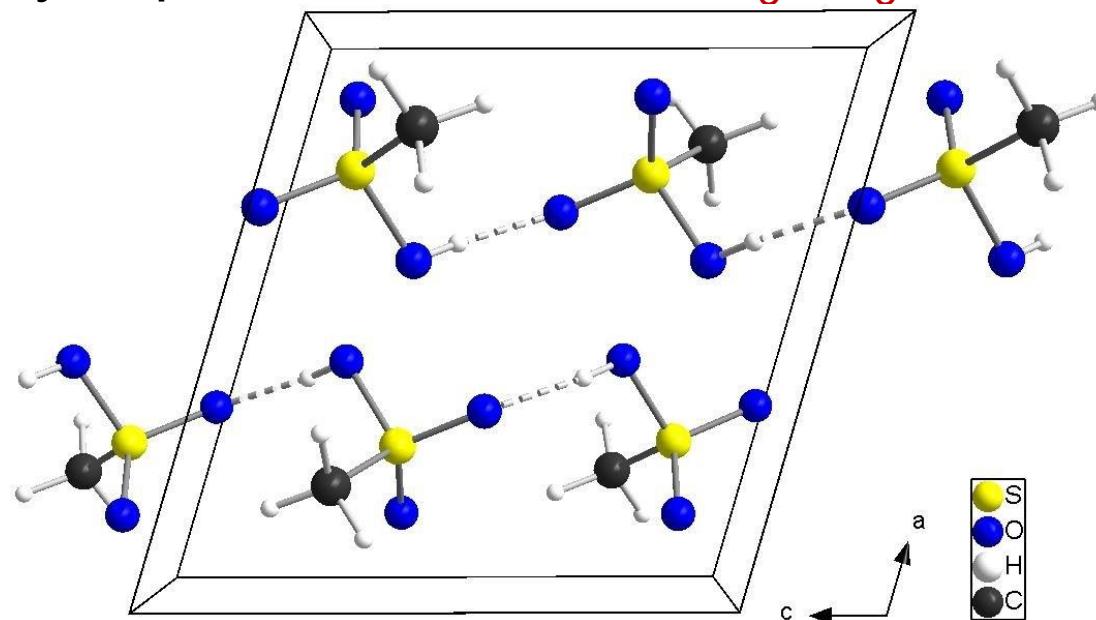
Бромсульфоновая кислота неустойчива:



Иодсульфоновая кислота неизвестна

Органсульфоновые кислоты

- Общая формула RSO_3H , где $\text{R} = \text{Alk, Ar}$
- Метансульфоновая кислота $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$



Получение:



Сильная кислота, $\text{pK}_a = -1.9$; $T_{\text{пл.}} = 19^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 165^\circ\text{C}$

Соли – мезилаты:



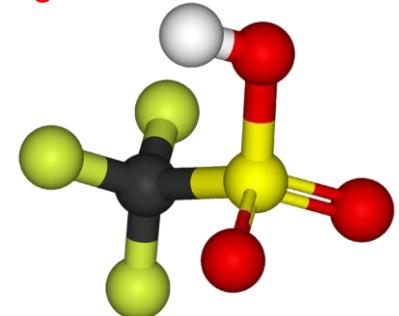
Галогенметансульфоновые кислоты

1. Трифторметансульфоновая кислота $(CF_3)SO_3H$

$pK_a \approx -15$; соли – «трифлаты»

Т.пл. $-40^{\circ}C$, Т.кип. = $160^{\circ}C$

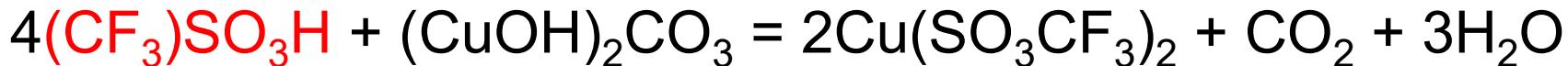
Получение:



Образует кристаллогидраты:



Соли



2. Известны аналоги $(CCl_3)SO_3H$ и $(CBr_3)SO_3H$ и их соли

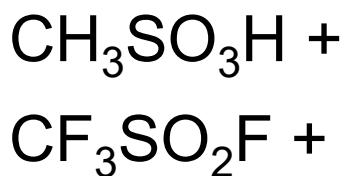
Галогенметансульфоновые кислоты

1. Трифторметансульфоновая кислота $(CF_3)SO_3H$

$pK_a \approx -15$; соли – «трифлаты»

Т.пл. –

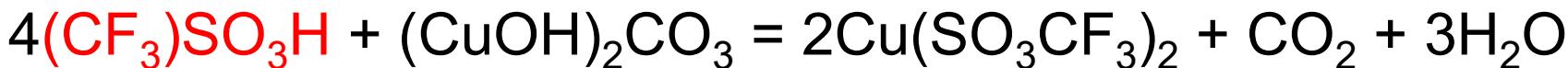
Получение:



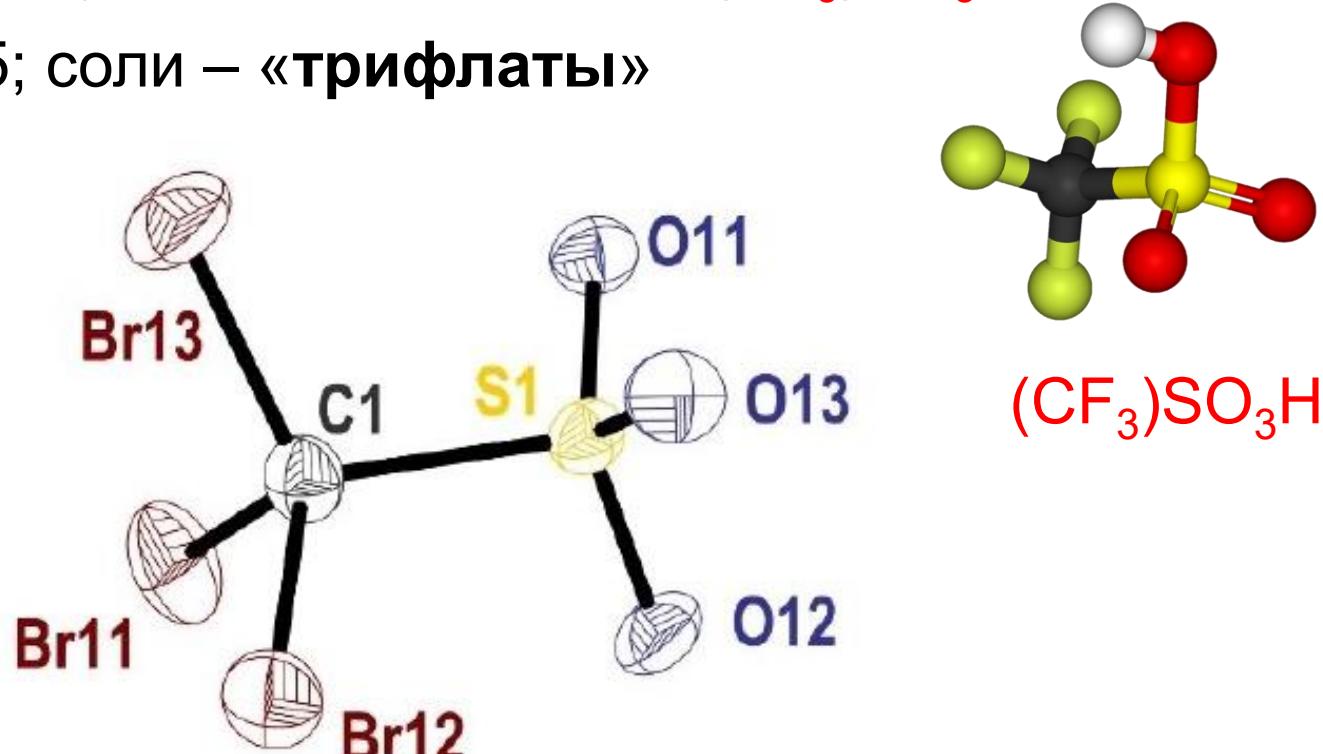
Образует кри-



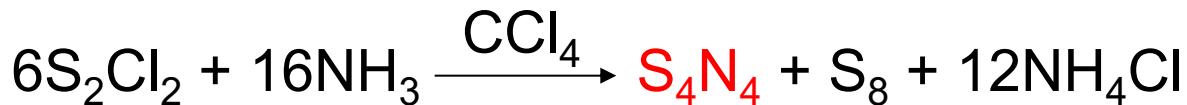
Соли



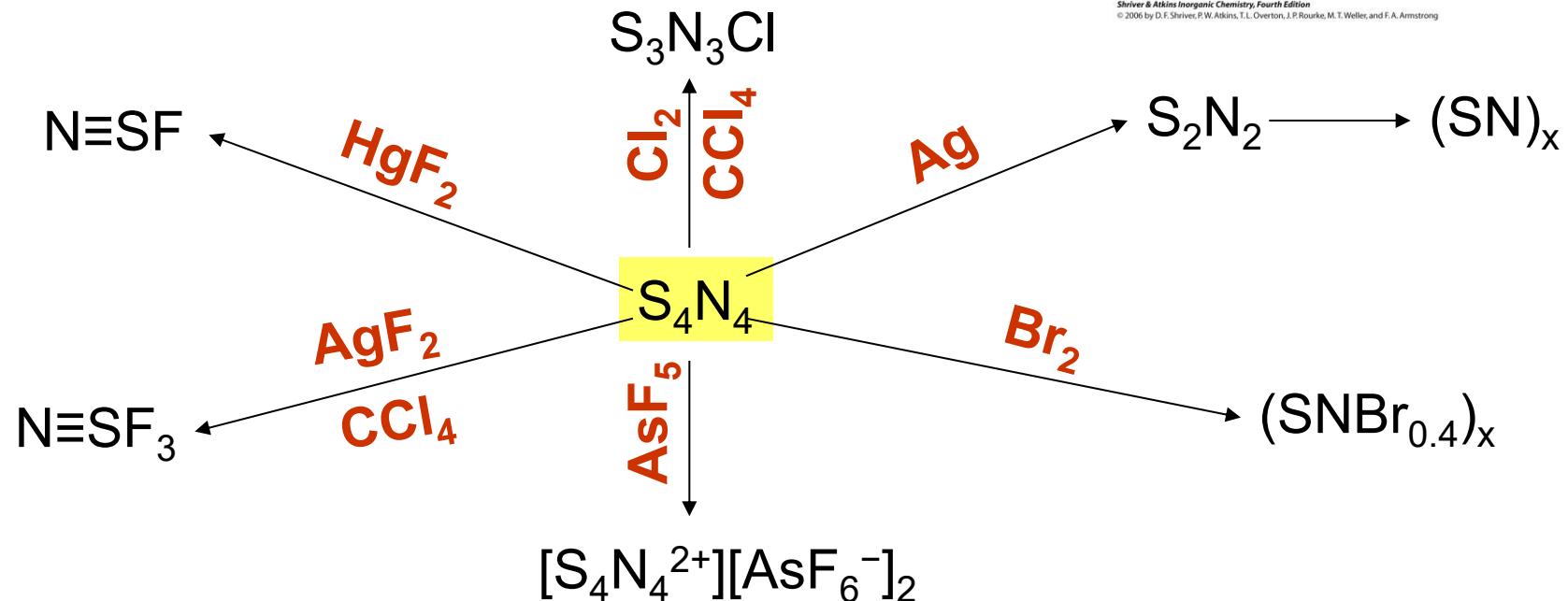
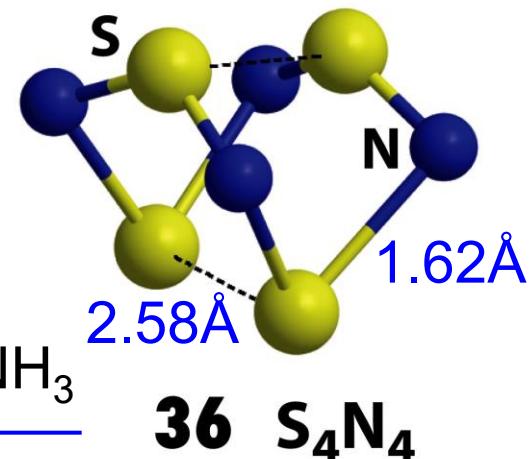
2. Известны аналоги $(CCl_3)SO_3H$ и $(CBr_3)SO_3H$ и их соли



Соединения серы с азотом



S_4N_4 нерастворим в воде,
гидролизуется щелочью



Общие закономерности

1. Усиливаются «металлические» свойства элементов, уменьшается кислотность оксидов, увеличивается ионность галогенидов; полоний – радиоактивный металл.
2. Все элементы, кроме теллура, полиморфны. Кислород образует молекулы с кратными связями, для других элементов характерна катенация, максимально проявляемая серой.
3. Кислород – окислитель; для других элементов более типичны восстановительные свойства.
4. Для кислорода наиболее характерна с.о. -2, другие элементы стабильны в положительных с.о.
5. Термическая стабильность $H_2\mathcal{E}$ падает вниз по группе, сила соответствующих кислот увеличивается. Особые свойства H_2O определяются наличием прочных водородных связей.
6. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе и увеличивается с увеличением числа связей $\mathcal{E}=O$.
7. Окислительная способность кислот в с.о. +4 и +6 изменяется по ряду $Se > Te \approx S$.