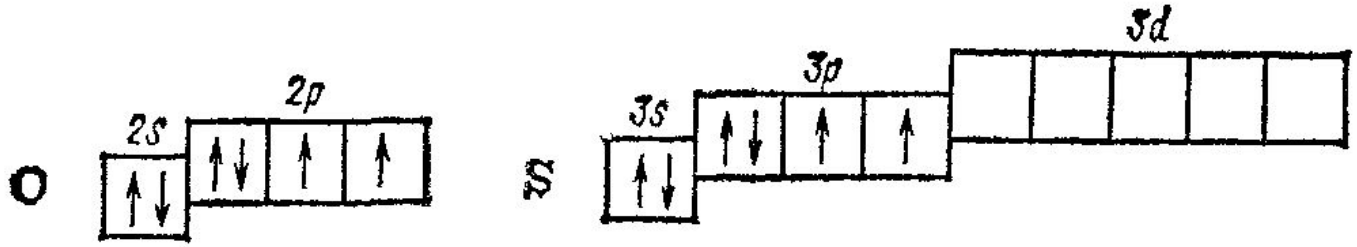
Халькогены

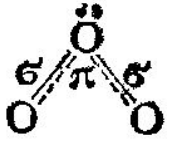
Автор: Юшковец Е.Н.

Электронное строение кислорода и серы



Все халькогены имеют по 2 неспаренных электрона на внешнем уровне. У кислорода не может быть возбужденного состояния, поэтому для него характерна только валентность II, при этом степень окисления может быть различной: от +4 до -2.
Для S, Se, Te возможно возбужденное состояние, поэтому и валентность может быть от VI до II.

Озон – аллотропная модификация кислорода. Получение и химические свойства озона



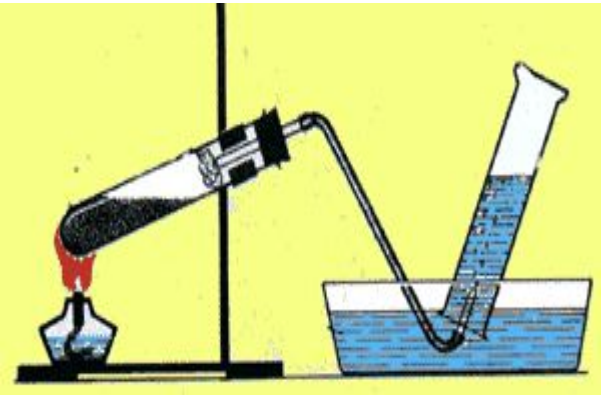
Озон имеет один атом кислорода в степени окисления +4, за счет чего проявляет окислительные свойства.

$$3O_2 = 2O_3 \qquad -285 \text{ кДж}$$

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2$$

Озон — один из сильнейших окислителей. Он окисляет все металлы, кроме золота и платиновых металлов, а также большинство неметаллов. Он переводит низшие оксиды в высшие, а сульфиды металлов — в их сульфаты. В ходе большинства этих реакций молекула озона теряет один атом кислорода, переходя в молекулу O_2.

Молекулярный кислород – еще одна аллотропная модификация кислорода. Получение кислорода в лаборатории в реакциях разложения методом вытеснения воды.



$$2KMnO_4 \xrightarrow{t} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow,$$

$$4K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow,$$

$$2KNO_3 \xrightarrow{t} 2KNO_2 + O_2\uparrow,$$

$$2HgO \xrightarrow{t} 2Hg + O_2\uparrow,$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{t} 2H_2O + O_2\uparrow.$$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА

Взаимодействие веществ с кислородом называется окислением или горением.

с неметаллами

$C + O_2 \rightarrow CO_2$

$S + O_2 \rightarrow SO_2$

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

с металлами

$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$

$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$

$3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$

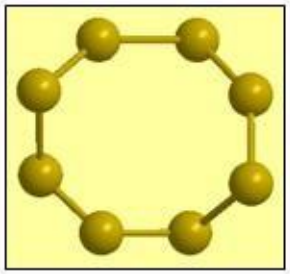
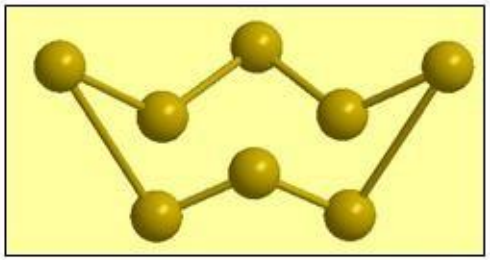
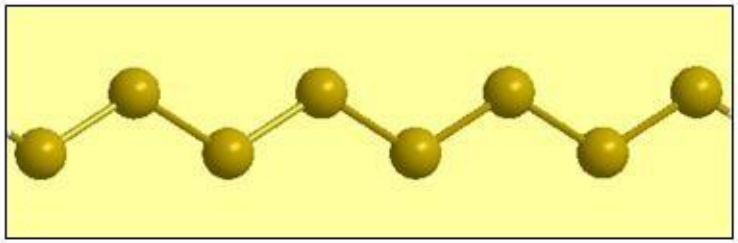
со сложными веществами

$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Аллотропные модификации серы

кристаллическая		пластическая
ромбическая	моноклинная	
		
Лимонно-желтый кристаллы	Темно-желтые кристаллы	Резиноподобная масса темно-коричневого цвета
$t_{плавлен.}$=112,8^{0}C плотность = 2,06 г/см^3	$t_{плавления}$ =119,3^{0}C плотность = 1,957 г/см^3	Образуется при резком охлаждении расплава плотность = 2,046 г/см^3

Аллотропия серы. Кристаллическая, пластическая и моноклинная

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

S

Реагирует с металлами (искл. золото, платина и рутений):

$2Na + S = Na_2S$;

$2Al + 3S = Al_2S_3$;

$Hg + S = HgS$ (демеркуризация)

Реагирует с неметаллами (искл. азот и иод):

$H_2 + S = H_2S$;

$O_2 + S = SO_2$

Реагирует со сложными веществами:

$3S + 2KClO_3 = 2KCl + 3SO_2$;

$S + 2H_2SO_{4(конц.)} = 3SO_2 + 2H_2O$;

$3S + 6KOH = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2O$

СЕРА. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционная способность серы возрастает при нагревании.

$$S_\infty \xrightarrow{t^\circ} S_8 \xrightarrow{t^\circ} S_2 \ (> 900^\circ C) \xrightarrow{t^\circ} \underline{2S} \ (> 1500^\circ C)$$

окислитель -2	**восстановитель** +2, +4, +6
I. С металлами: 1)без нагревания (Na, K) $\overbrace{\underline{2Na^0} + S^0}^{2e} = Na_2^{+1}S^{-2}$ 2) при нагревании - все (кроме Au, Pt) $\overbrace{\underline{Zn^0} + S^0}^{2e} \overset{t^\circ}{=} Zn^{+2}S^{-2}$ II. С неметаллами: 1) с водородом $\overbrace{\underline{H_2}^0 + S^0}^{2e} \overset{t^\circ}{=} H_2^{+1}S^{-2}$ 2) с фосфором $\overbrace{\underline{2P^0} + 3S^0}^{6e} \overset{t^\circ}{=} P_2^{+3}S_3^{-2}$ 3) с углеродом $\overbrace{\underline{C^0} + 2S^0}^{4e} \overset{t^\circ}{=} C^{+4}S_2^{-2}$	I. С кислородом $\overbrace{S^0 + \underline{O_2}^0}^{4e} \overset{t^\circ}{=} S^{+4}O_2^{-2}$ $\overbrace{2S^0 + \underline{3O_2}^0}^{12e} \underset{Fe}{\overset{t^\circ}{=}} 2S^{+6}O_3^{-2}$ II. С галогенами (кроме йода) $\overbrace{S^0 + \underline{Cl_2}^0}^{2e} = S^{+2}Cl_2^{-1}$

Химические свойства сероводорода

Получение из сульфидов

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Свойства электролита

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

Свойства восстановителя

неполное сгорание

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

полное сгорание

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

Качественные реакции на сульфид-ион:

- Большинство сульфидов нерастворимо и окрашены в черный цвет, за исключением сульфида ртути (II). Сульфиды меди, ртути, свинца и серебря не растворяются в растворах сильных кислот.

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

Потемнение серебра на воздухе

Сера +4: сернистый ангидрид , сернистая кислота, сульфиты.

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

$$NaSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

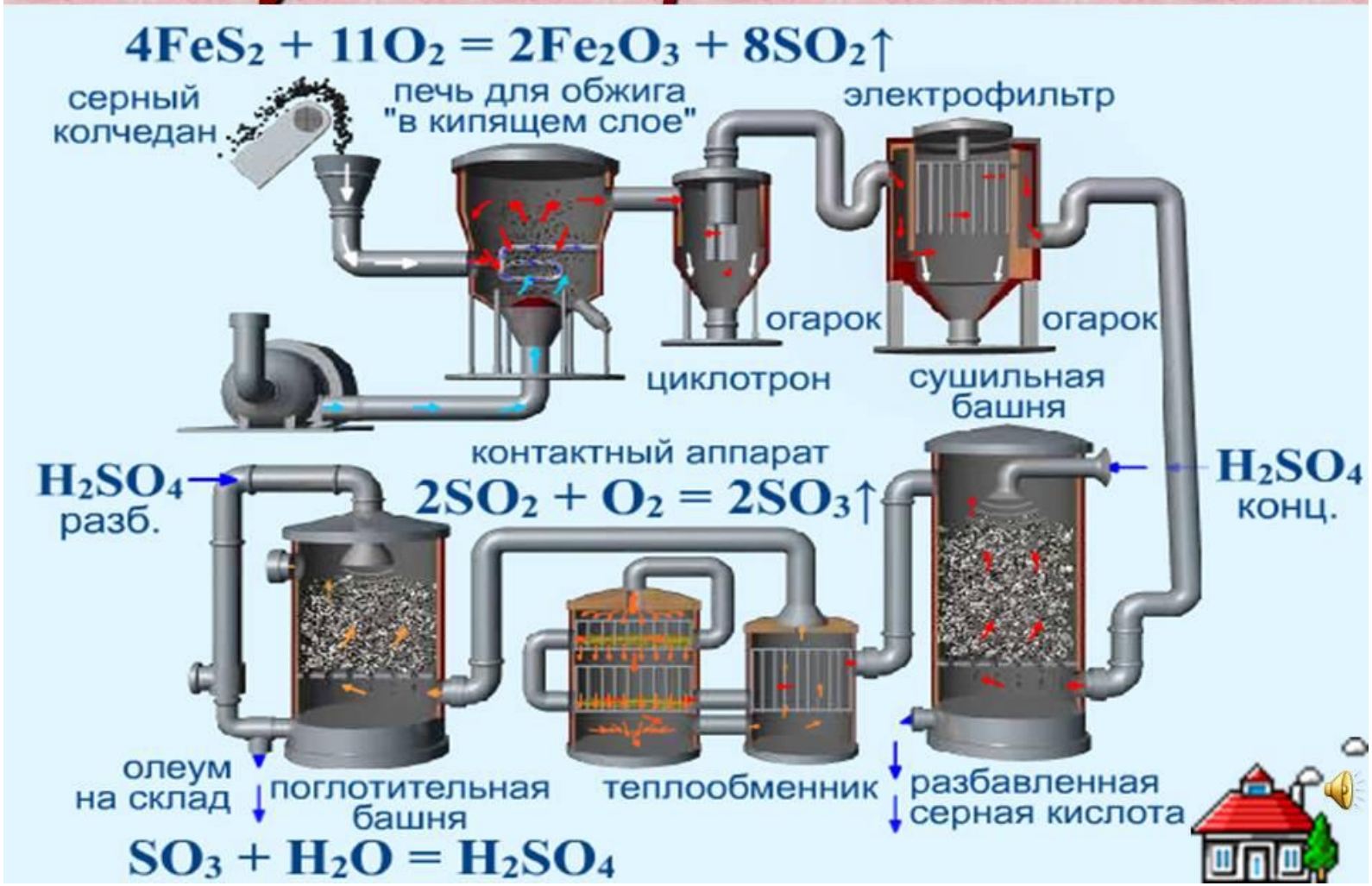
$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

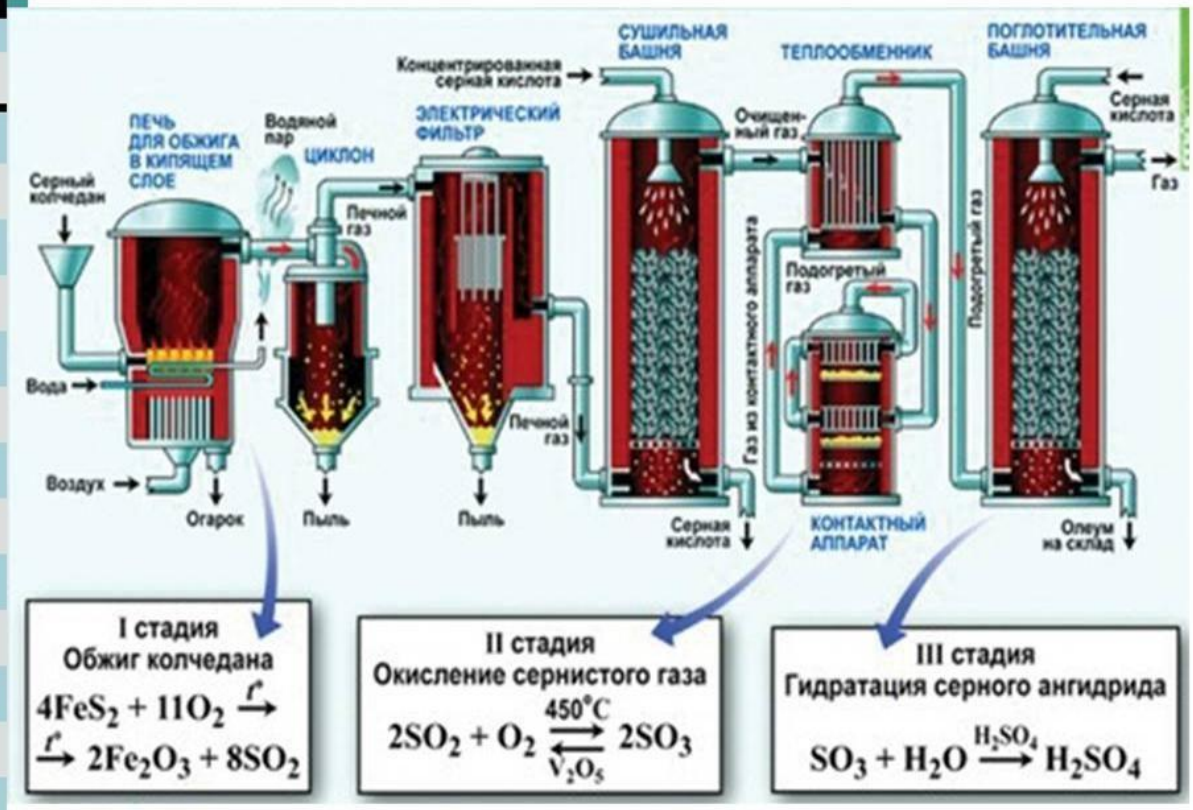
Печь для обжига в «кипящем слое»

1. Крупные куски пирита дробят, мелкие спекают;
2. Обогащают воздух кислородом;
3. Теплообмен, т.к. температура выше 800^0C;
4. Толстые стены печи обшиты сталью.

Получение серной кислоты



Полный процесс производства H_2SO_4



I стадия
Обжиг колчедана

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

II стадия
Окисление сернистого газа

$$2SO_2 + O_2 \underset{V_2O_5}{\overset{450^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2SO_3$$

III стадия
Гидратация серного ангидрида

$$SO_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} H_2SO_4$$

Серная кислота

H_2SO_4

разбавленная

$\overset{+1}{H_2}\overset{+6}{S}\overset{-2}{O_4}$

H^+ — окислитель

$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$

концентрированная

$\overset{+1}{H_2}\overset{+6}{S}\overset{-2}{O_4}$

S^{+6} — окислитель

$S^{+6} \xrightarrow{+8e^-} S^{-2}\ (H_2S)$

$S^{+6} \xrightarrow{+6e^-} S^{0}\ (S)$

$S^{+6} \xrightarrow{+2e^-} S^{+4}\ (SO_2)$

$$H_2SO_4\,(\text{конц.}) \xrightarrow{t}$$

- $\xrightarrow{\text{Au, Pt, Rh, Pd}}$ нет реакции,
- $\xrightarrow{\text{акт. M}}$ $\overset{+1\ -2}{H_2S}\uparrow (S^0) + \text{соль} + H_2O$,
- $\xrightarrow{\text{тяж. M}}$ $\overset{+4\ -2}{SO_2}\uparrow + \text{соль} + H_2O$,
- $\xrightarrow{\text{Al, Fe, Cr}}$ пассивация;

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4\,(\text{конц.})} 12\overset{0}{C}\downarrow + 11H_2O.$$

Качественная реакция на сульфат - ион

- $H_2\underline{SO_4}+BaCl_2=BaSO_4\downarrow+2HCl$
- $Na_2\underline{SO_4}+BaCl_2=BaSO_4\downarrow+2NaCl$
- $BaSO_4$ белый нерастворимый в воде и кислотах мелкокристаллический осадок

Соли серной кислоты

$Na_2SO_4\times 10H_2O$	Глауберова соль		
$CaSO_4\times 2H_2O$	Гипс		
$BaSO_4$	Сульфат бария		
$CuSO_4\times 5H_2O$	Медный купорос		

Shared

Сульфаты

Соли серной кислоты имеют все свойства солей. Особенным является их отношение к нагреванию:

- сульфаты активных ме (Na, K, Ba) не разлагаются даже при t > 1000°C
- другие (Cu, Al, Fe) даже при небольшом нагревании распадаются на оксид серы(VI) и оксид металла

$$CaSO_4 + 2C \xrightarrow{900\ ^\circ C} CaS + 2CO_2$$

$$CaS + 3CaSO_4 \xrightarrow{1200\ ^\circ C} 4CaO + 4SO_2$$

Задания 37

17. При сжигании на воздухе простого вещества жёлтого цвета образуется газ с резким запахом. Этот газ выделяется также при обжиге некоторого минерала, содержащего железо, на воздухе. При действии разбавленной серной кислоты на вещество, состоящее из тех же элементов, что и минерал, но в другом соотношении, выделяется газ с характерным запахом тухлых яиц. При взаимодействии выделившихся газов друг с другом образуется исходное простое вещество. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

27. В нагретую концентрированную серную кислоту внесли медную проволоку и выделяющийся газ пропустили через избыток раствора едкого натра. Раствор осторожно выпарили, твёрдый остаток растворили в воде и нагрели с порошкообразной серой. Непрореагировавшую серу отделили фильтрованием и к раствору прибавили серную кислоту, при этом наблюдали образование осадка и выделение газа с резким запахом. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

39. Раствор, полученный при пропускании сернистого газа через бромную воду, нейтрализовали гидроксидом бария. Выпавший осадок отделили, смешали с коксом и прокалили. При обработке продукта прокаливания хлороводородной кислотой выделяется газ с запахом тухлых яиц. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

43. Сернистый газ пропустили через раствор перекиси водорода. Из образовавшегося раствора выпарили воду и к остатку добавили магниевую стружку. Выделяющийся газ пропустили через раствор медного купороса. Выпавший осадок чёрного цвета отделили и подвергли обжигу. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

57. Твёрдое вещество, образующееся при взаимодействии сернистого газа и сероводорода, при нагревании взаимодействует с алюминием. Продукт реакции растворили в разбавленной серной кислоте и в образовавшийся раствор добавили поташ. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

67. Продукт взаимодействия серы с алюминием (реакция протекает при нагревании) растворили в холодной разбавленной соляной кислоте и в раствор добавили кальцинированную соду. Образовавшийся осадок отделили, смешали с едким натром и нагрели. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

74. Соль, полученную при взаимодействии оксида цинка с серной кислотой, прокалили при 800 °С. Твёрдый продукт реакции обработали концентрированным раствором щёлочи и через полученный раствор пропустили углекислый газ. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

77. Сернистый газ пропустили через раствор перекиси водорода. Раствор упарили и в оставшуюся жидкость добавили медную стружку. Выделившийся газ смешали с газом, который образуется при взаимодействии сульфида железа (II) с раствором бромоводородной кислоты. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.

86. Железный порошок растворили в большом количестве разбавленной серной кислоты, через полученный раствор пропустили воздух и добавили сульфид аммония. Образовавшуюся нерастворимую соль отделили и растворили в горячем растворе концентрированной азотной кислоты. Составьте уравнения четырёх описанных реакций.