COUNTINA COUNTINA

Общая характеристика Общая характеристика VI-Общая характеристика VI-<u>а подгруппы</u>

<u>Cepa</u>

Сероводород и сульфиды

Оксиды серы

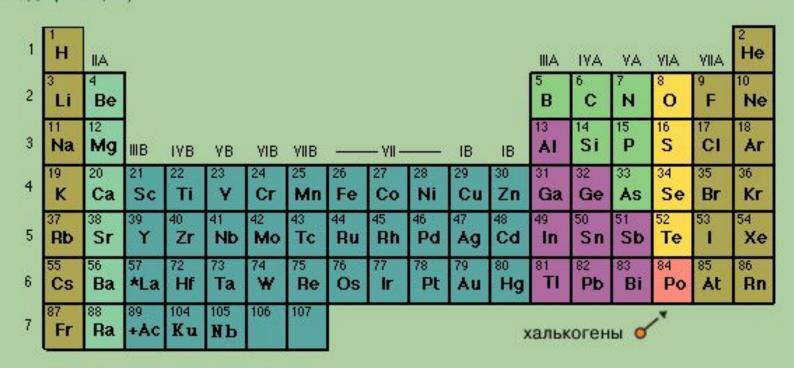
Оксид серы (Oксид серы (IV)

Оксид серы (Оксид серы (VI)

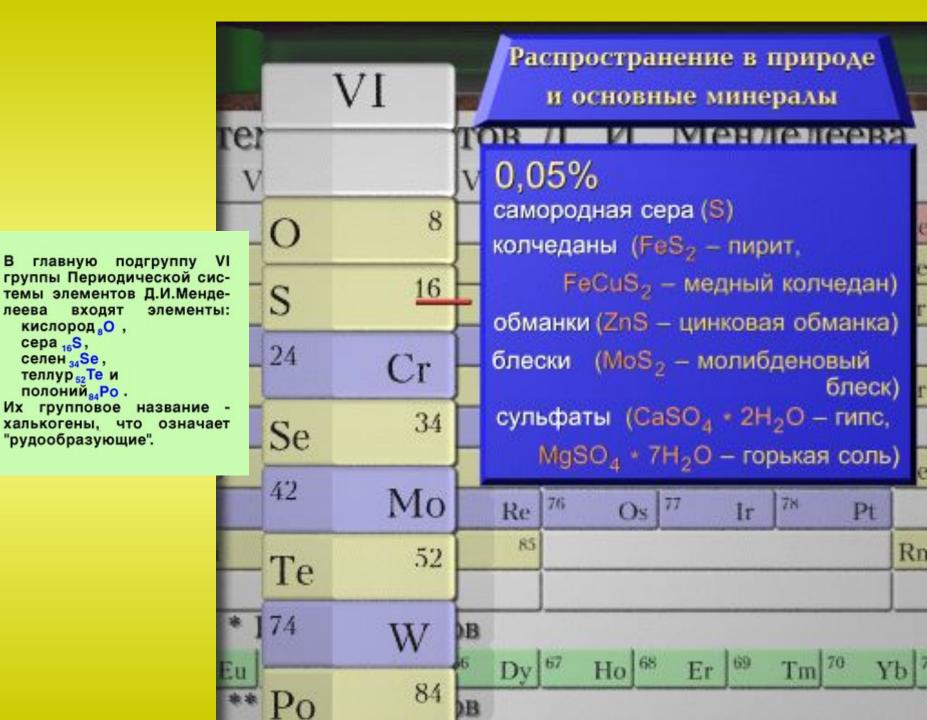
Сернистая кислота

Серная кислота

В VIA группе находятся кислород, сера, селен, теллур и полоний. Эти элементы называют хальклгенами. Кислород в большинстве случаев имеет степень окисления (-II), но в некоторых соединениях он проявляет степени окисления (- I) и (+II). Халькогенам свойственно явление аллотропии -существовании химических элементов в виде двух или более простых веществ (аллотропных модификаций).



положение халькогенов в периодической системе



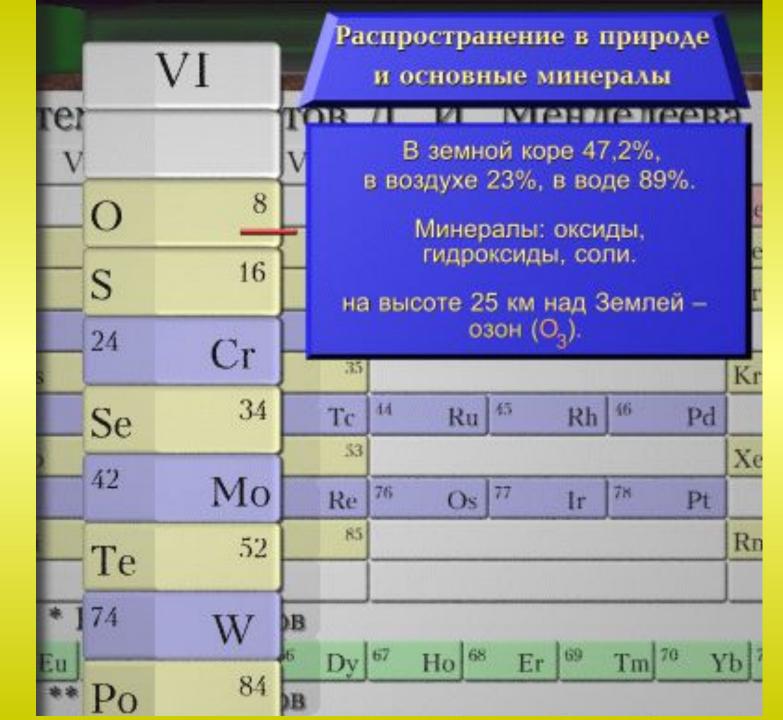
входят

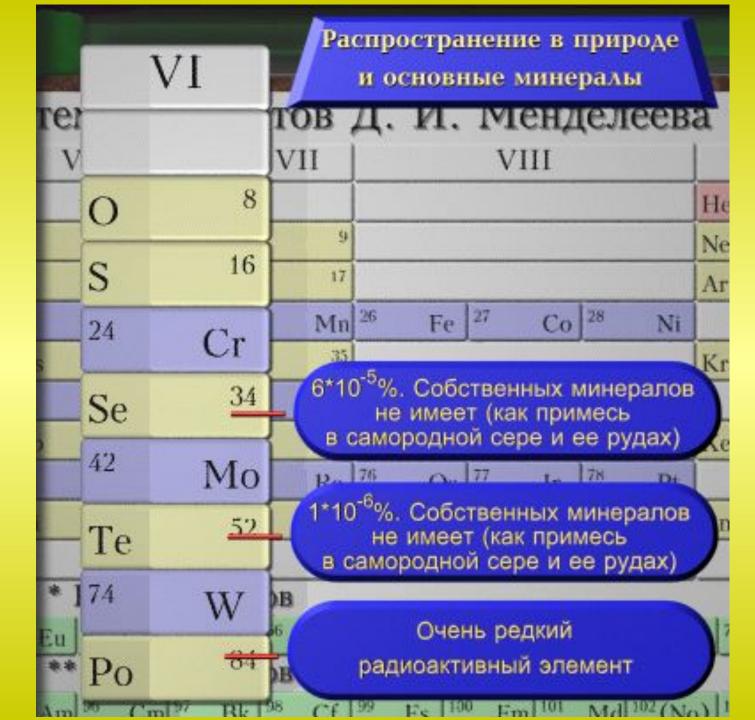
кислород ,0, cepa , S,

полоний в Ро.

селен 34 Se, теллур 52 Те и

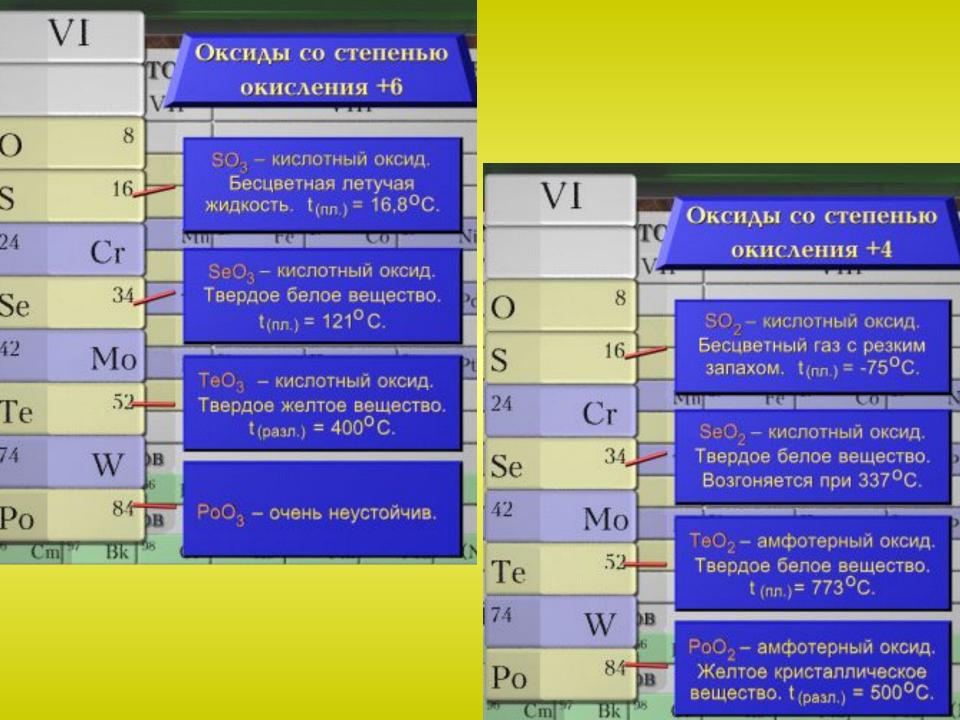
леева

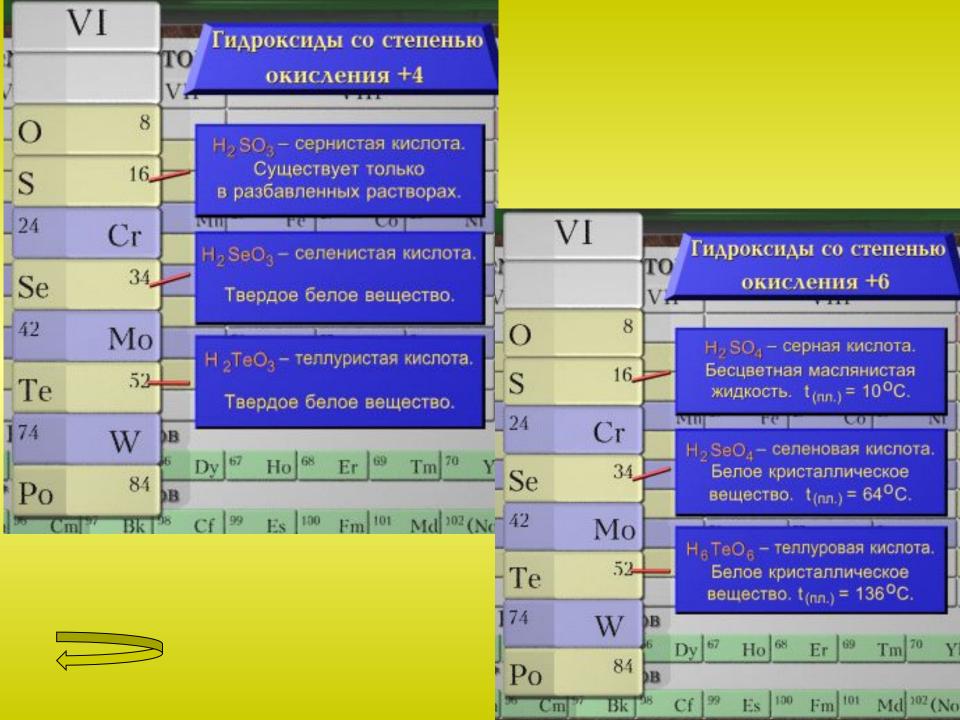






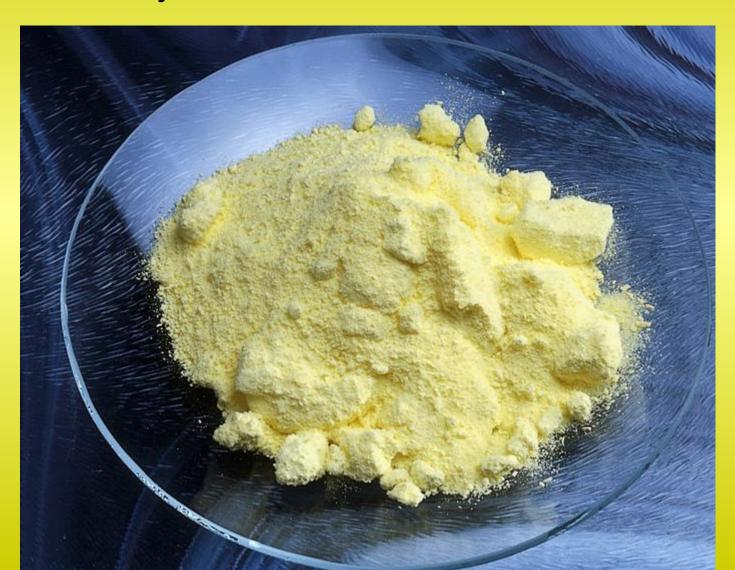




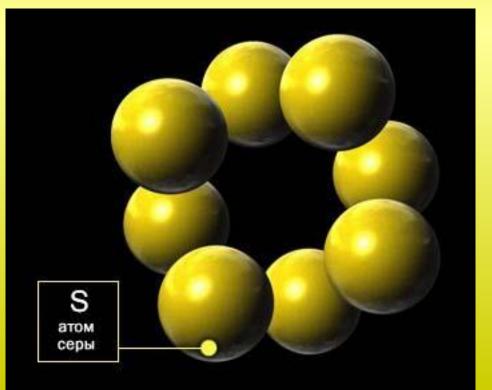


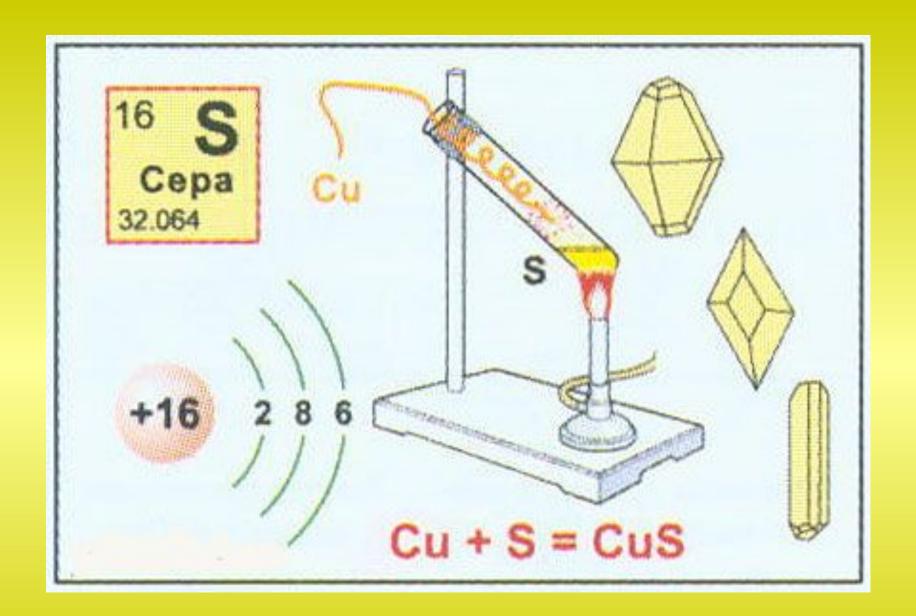


Сера известна с давних времен. В природе встречается в свободном и связанном виде. Общее содержание серы по массе в земной коре составляет около 0,1% или 0,7% массы планеты. Главная масса серы в виде сульфидов металлов находится в мантии Земли на глубине 1100-1400 км.



Известно несколько аллотропных модификаций серы. До температуры 150°С молекула серы имеет циклическую форму. Это кольцо из 8 атомов, соединенных в виде короны. В обычных условиях это кристаллы так называемой ромбической модификации. При повышении температуры до 100°С она превращается в моноклинную. Расплавленная сера при 187°С становится очень вязкой, кольца S₈ разрываются и происходит полимеризация в виде спиральных молекул с длиной цепи до 10 000 атомов. При дальнейшем нагревании эти молекулы разрываются и вязкость уменьшается. Охлаждая такой расплав атомы серы образуют пластическую серу, которая через некоторое время переходит в кристаллическую ромбическую модификацию.





В воде сера не растворяется (всплывает), растворима в органических растворителях. Диэлектрик.



Элементы подгруппы кислорода в значительной мере отличаются от кислорода, прежде всего в способности проявлять положительные степени окисления. На внешнем электронном слое у атома серы шесть электронов. Формула электронной конфигурации 3s²3p⁴. Взаимодействуя с менее электроотрицательными элементами сера может принимать 2 электрона, проявляя степень окисления –2. Также сера способна отдавать электроны, проявляя степень окисления от +2 до +6, причем только в соединениях с кислородом и некоторыми

галогенами.

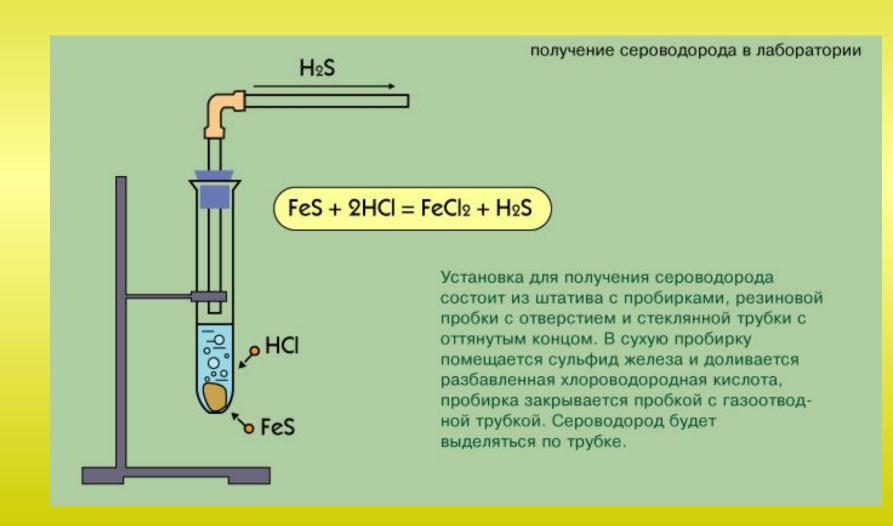


Химические свойства

Сера – активный неметалл. Среди металлов только золото, платина и рутений не взаимодействуют с серой.

В реакциях с металлами, водородом и некоторыми другими неметаллами сера является окислителем, а с кислородом и галогенами реагирует как восстановитель. сульфиды металлы металлов сероводород водород кислород диоксид серы

При нагревании сера реагирует с водородом, образуя сероводород: $S + H_2 = H_2S$



Сера взаимодействует со многими металлами, образуя сульфиды:

S + Fe = FeS2AI + 3S = AI_2S_3

$$egin{aligned} \mathbf{Hg} + \mathbf{S} &= \mathbf{HgS} & \text{(при н.у. медленно)} \\ 2\mathbf{Na} + \mathbf{S} &= \mathbf{Na}_2\mathbf{S} & \text{(выше 130°C)} \\ \mathbf{Ca} + \mathbf{S} &= \mathbf{CaS} & \text{(150°C)} \\ 2\mathbf{Al} + 3\mathbf{S} &= \mathbf{Al}_2\mathbf{S}_3 & \text{(150-200°C)} \\ \mathbf{Fe} + \mathbf{S} &= \mathbf{FeS} & \text{(600-950°C)} \\ \mathbf{Na}_2\mathbf{S} + \mathbf{HOH} &= \mathbf{NaOH} + \mathbf{NaHS} \\ \mathbf{Al}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{6HOH} &\rightarrow \mathbf{3H}_2\mathbf{S} + \mathbf{2Al}(\mathbf{OH})_3 \end{aligned}$$

Из металлов сера наиболее легко реагирует с ртутью, что используется для обезвреживания мест, загрязнённых ею (демеркуризация). При нагревании, может взаимодействовать с достаточно большим количеством металлов, образуя сульфиды.

Из неметаллов только азот и йод не соединяются с серой. Сжигание серы в струе кислорода приводит к образованию сернистого газа или сернистого ангидрида SO_2 :

$$S + O_2 = SO_2$$

Элементарная сера может также проявлять восстановительные свойства:

$$S + 2HNO. = H.SO. + 2NO$$

 $S + O_2 = SO_2$ (280-360°C)
 $S + 3F_2 = SF_6$ (комн.)
 $2S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2SCl_2$ (до 20°C)
 $S + H_2 \stackrel{\leftarrow}{\hookrightarrow} H_2S$ (150-200°C)
 $xS + 4P = P_4S_X$ (x=3,5,7,10)
 $C + 2S = CS_2$ (700-800°C)

KWSOBOKOW CENPY



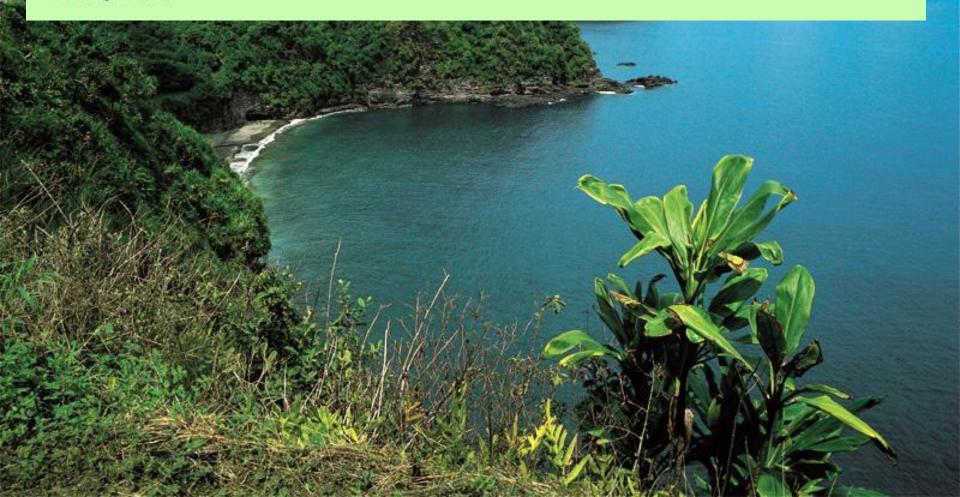
Сера используется при вулканизации каучука, приготовления черного пороха, спичек, ядохимикатов, для получения серной кислоты.





Сероводород и сульфиды

Сероводород содержится в серных минеральных источниках, вулканическом и природном газе. Чёрное море является природным аккумулятором растворённого в воде сероводорода (на глубинах свыше 250 м наблюдается резкое увеличение концентрации H₂S вследствии деятельности сульфатредуцирующих бактерий). Большие количества сероводорода образуются при гниении белковых веществ.



В обычных условиях сероводород - бесцветный газ, с характерным неприятным запахом, ограниченно растворимый в воде. Водный раствор его называют сероводородной кислотой. Сероводород очень ядовит. Он вызывает отравление организма человека, если объемная доля его в воздухе превышает 0,0005%. Противоядием при отравлении служат окислители (например: хлор CI₂).

$$H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$$

 $H_2S + I_2 = S + 2HI$

Так как атом серы в сероводороде находится в низшей степени окисления, он проявляет достаточно сильные восстановительные свойства и легко окисляется при действии даже самых слабых окислителей. При повышении температуры разлагается.

$$H_2S \Rightarrow H_2 + S$$

Сероводород горит голубым пламенем и при полном сгорании образует оксид серы (IV). При внесении в пламя холодных предметов, они покрываются жёлтым налётом серы из-за неполного сгорания.

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

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

Обладая сильными восстановительными свойствами, сероводород способен вступать в реакции даже с самыми слабыми окислителями.

$$H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$$

Взаимодействует с солями, если при этом выделяется газ или выпадает осадок.

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$
 $Na_2CO_3 + H_2S =$
 $= Na_2S + CO_2 + H_2O$

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S =$$

$$= PbS \downarrow + 2 NaNO_3$$

Получение

Сероводород можно получить и пропусканием водорода над расплавленной серой.

$$H_2 + S = H_2S$$

Для получения сероводорода в лабораторных условиях используют реакцию сульфидов с соляной кислотой или гидролиз сульфида алюминия водой. В промышленности сероводород выделяют из газов содержащих H₂S.

FeS +
$$2 \text{ HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$$

Al₂S₃ + $6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$

Сероводородная кислота

При растворении сероводорода в воде происходит ступенчатая диссоциация с протеканием процесса преимущественно по первой ступени.

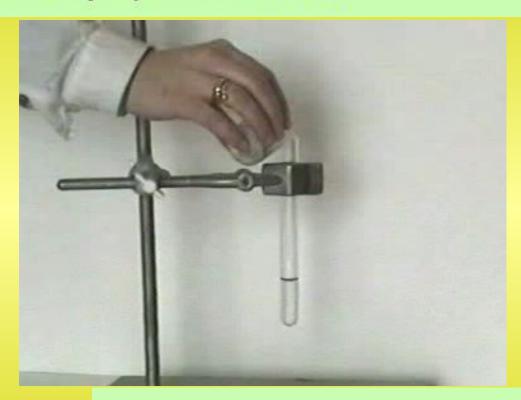
$$H_2S \hookrightarrow H^+ + HS^ HS^- \hookrightarrow H^+ + S^{-2}$$

Сероводородная кислота относится к типу кислот-слабых электролитов (диссоциация в основном только по первой ступени) и проявляет свойства, характерные для данного типа веществ образуя при реакциях кислые и средние соли (сульфиды и гидросульфиды).

$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$$

 $H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$

Сульфиды некоторых металлов имеют яркую окраску. Это их свойство используется для качественного определения сероводорода и сульфидов в растворе. При взаимодействии сульфидов-ионов S-2 с ионами свинца Pb2 выпадает характерный черный осадок сульфида свинца PbS.



Выделение чёрного осадка при пропускании сероводорода через раствор нитрата свинца является качественной реакцией на сероводород, сероводородную кислоту и сульфиды.



OKCUÓЫ CEPЫ

Сера может образовывать два кислотных оксида: оксид серы (IV) (сернистый газ) и оксид серы (VI) (серный ангидрид), применяемые в основном для получения серной кислоты H_2SO_4 . Сернистый газ используется также для отбеливания бумаги, соломы и шерсти, при обработке винных бочек, очистки нефти.

SO₂

SO₃

Оксид серы (IV)

Оксид серы (IV) - это бесцветный тяжелый газ с острым запахом, вызывающий кашель. Негорюч, термически устойчив, очень легко растворяется в воде (в 1 объеме воды растворяется 40 объемов SO_2). $t(_{nn.}) = -75,46$ °C, $t(_{кип.}) = -10,1$ °C.

Оксид серы (IV) - сернистый газ (SO_2). В обычных условиях SO_2 - бесцветный газ, с резким удушливым запахом, хорошо растворимый в воде (в одном объёме воды растворяется до 40 объёмов SO_2). SO_2 относят к кислотным оксидам, он проявляет свойства, присущие этому классу соединений. Поскольку атом серы в молекуле оксида серы (IV) находится в промежуточной степени окисления, то SO_2 может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Как кислотный оксид взаимодействует с основными оксидами, основаниями, водой:

$$CaO + SO_2 = CaSO_3$$

Растворяясь в воде, оксид серы (IV) частично с ней взаимодействует.

$$nH_2O + SO_2 \hookrightarrow H_2SO_3 + SO_2 \cdot nH_2O$$

Оксид серы (IV) взаимодействует с водными растворами солей более слабых кислот.

 $SO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SO_3 + CO_2$

Оксид серы (IV) может взаимодействовать с основаниями, образуя соли сернистой кислоты - сульфиты.

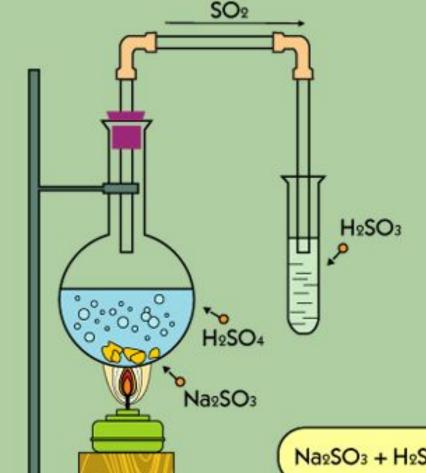
$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$

Поскольку атом серы в молекуле оксида серы (IV) находится в промежуточной степени окисления, то SO₂ может проявлять восстановительные свойства при действии сильных окислителей.

$$SO_2 + O_2 = SO_3$$

Поскольку атом серы в молекуле оксида серы (IV) находится в промежуточной степени окисления, то SO₂ может проявлять окислительные свойства при действии сильных восстановителей.

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



Установка для получения диоксида серы состоит из колбы, пробки с газоотводной трубкой, пробирки-сборника, штатива, цилиндра, асбестовой сетки и горелки. В колбу помещается сульфит натрия и заливается раствором серной кислоты. Далее колба закрепляется в штативе и нагревается, сернистый газ будет поступать в пробиркусборник с водой (сернистый газ ядовит и его необходимо нейтрализовать).

 $Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$

Оксид серы(IV) широко применяется в лабораторной практике как восстановитель. В промышленности он служит сырьем для получения серной кислоты, а также используется как отбеливатель. Поэтому существует несколько способов получения оксида серы(IV), как промышленных, так и лабораторных.

В лаборатории: 1. Сжигание серы или сероводорода.

2. Обработка сульфитов сильными кислотами.

В промышленностити: 3. Обжиг сульфидных руд.

4. Термическое разложение минералов гипса или ангидрита.

В лаборатории:

$$S+O_2=SO_2$$

 $2 H_2S+3O_2=2SO_2+2H_2O$
 $Na_2SO_3+2HCl=2NaCl+H_2O+SO_2$

В промышленности:

$$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$$

 $2\text{CaSO}_4 + \text{C} = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$



Оксид серы (VI)

В обычных условиях это - бесцветная легко кипящая жидкость. Относится он к типичным кислотным оксидам и проявляет химические свойства, присущие данному типу соединений. Может взаимодействовать с основными оксидами, основаниями, с образованием солей серной кислоты. Проявляет окислительные свойства. Однако реакции с участием SO₃ не имеют практического значения, т.к. образующиеся при этом вещества удобнее получать, используя серную кислоту.

Оксид серы (VI) обладает сильно выраженными кислотными свойствами и экзотермически реагирует с водой, образуя серную кислоту.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + Q$$

При взаимодействии оксида серы (VI) с основными оксидами образуются соли серной кислоты – сульфаты.

 $SO_3 + MgO = MgSO_4$

Являясь ангидридом серной кислоты, оксид серы (VI) с основаниями образует сульфаты.

$SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$

Оксид серы (VI) взаимодействует с водными растворами солей более слабых кислот.

 $SO_3 + MgCO_3 = MgSO_4 + CO_2$

По своим химическим свойствам оксид серы (VI) довольно сильный окислитель.

$$2SO_3 + 2KI = I_2 + SO_2 + K_2SO_4$$

Все промышленные способы получения оксида серы (VI) основаны на получении сначала SO₂, а затем его окисления до SO₃.

$$2SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2SO_3$$



CEPHICTAR KINGTOTA

Сернистая кислота образуется при растворении сернистого газа в воде. При 0° С в 1 объеме H_2 О растворяется 80 объемов SO_2 , при комнатной температуре - 40 объемов. Наряду с "физическим" растворением одновременно происходит химическое взаимодействие SO_2 и H_2O .

 $SO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_3$

В обычных условиях это неустойчивая кислота, существующая в виде разбавленных водных растворов при низких температурах. Попытки концентрации раствора сернистой кислоты приводят к ее разложению и выделению сернистого газа SO₂. В разбавленных водных растворах присутствует в виде двух обратимо переходящих друг в друга изомерных форм.

 $H_2SO_3 \leftrightarrows H_2O + SO_2$ $SO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2SO_3 + SO_2 \cdot nH_2O$ $H_2SO_3 + SO_2 \cdot nH_2O \leftrightarrows H^{\dagger} + HSO_3$ $HSO_3 \leftrightarrows H^{\dagger} + SO_3^{-2}$

Сернистая кислота относится к типу кислот - электролитов средней силы и проявляет свойства, характерные для данного типа веществ. Со свободными металлами сернистая кислота в реакцию практически не вступает. Взаимодействует с гидроксидами с образованием двух типов солей - кислых и средних, с солями более слабых кислот.

$$NaOH + H_2SO_3 = NaHSO_3 + H_2O$$

 $2 NaOH + H_2SO_3 = Na_2SO_3 + 2 H_2O$
 $Na_2CO_3 + H_2SO_3 = Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$

Как и SO₂, сернистая кислота (H₂SO₃), в зависимости от условий, может проявлять как окислительные, так и вос становительные свойства.

Восстановительные:

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2 HC1$$

 $2 H_2SO_3 + O_2 = 2 H_2SO_4$







Caphaa Kingota

В обычных условиях серная кислота (H₂SO₄) - тяжёлая бесцветная маслянистая жидкость. Неразбавленная серная кислота представляет собой ковалентное соединение. Её молекулы имеют тетраэдрическое строение. Высокая температура кипения (t_(кип. и разлож.)=340°C) и большая вязкость, по-видимому, обусловлены наличием водородных связей между атомами водорода и атомами кислорода соседних молекул.



Разбавленная серная кислота взаимодействует с активными металлами с выделением водорода,при этом окислителем является водород, а концентрированная серная кислота реагирует и с малоактивными металлами, обычно при этом образуется оксид серы, т.е. окислителем является атом серы +6.



серная кислота как окислитель

Свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты значительно отличаются. Разбавленная H_2SO_4 проявляет характерные свойства кислот сильных электролитов. В водных растворах она ступенчато диссоциирует. Однако следует помнить, что степень диссоциации по второй ступени для 0,1М раствора составляет только около 10%. Следовательно, по второй ступени диссоциации H_2SO_4 можно отнести к электролитам средней силы. Парадоксально, но факт!

Диссоциация:
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4$$

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{-2}$$



Важнейшее соединение серы — серная кислота. Это соединение проявляет свойства, характерные для любых сильных кислот: реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами, а также солями, если в результате образуется осадок или газ. Разбавленная серная кислота взаимодействует с активными металлами с выделением водорода, а концентрированная — и с малоактивными металлами, обычно при этом образуется оксид серы.

реакции разбавленной серной кислоты

Разбавленная H₂SO₄ при взаимодействии с металлами, стоящими в ряду электроотрицательности после магния, до водорода, выделяет водород, реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами.

 $Zn + H_2SO_{4(p)} = H_2 + ZnSO_4$ $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$ $NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$ $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$ $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$



С солями серная кислота взаимодействует, если выделяется газ или выпадает осадок. Качественной реакцией на серную кислоту и сульфаты служит реакция с хлоридом бария. При этом выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах.

$$Na_{2}CO_{3} + H_{2}SO_{4} = Na_{2}SO_{4} + H_{2}O + CO_{2}^{\uparrow}$$
 $CaF_{2} + H_{2}SO_{4} = CaSO_{4}^{\downarrow} + 2HF$
 $Pb (NO_{3})_{2} + H_{2}SO_{4} = PbSO_{4}^{\downarrow} + 2HNO_{3}$
Качественная реакция:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2 HCl$$

 $Ba^{+2} + SO_4^{-2} = BaSO_4 \downarrow$

Концентрированная серная кислота проявляет сильные окислительные свойства. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с очень активными металлами выделяется сероводород H₂S, с малоактивными металлами, в качестве продукта восстановления выделяется SO₂.

$$8 \text{Na} + 5 \text{H}_2 \text{SO}_{4(\text{кони})} =$$
 $= \text{H}_2 \text{S} + 4 \text{H}_2 \text{O} + 4 \text{Na}_2 \text{SO}_4$
 $\text{Hg} + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{HgSO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$
 $\text{Cu} + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$
 $2 \text{Fe} + 6 \text{H}_2 \text{SO}_4 = 3 \text{SO}_2 + \text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$

понижение концентрации $m H_2SO_4$

$$Zn + 2H_2SO_4 = 2H_2O + ZnSO_4 + SO_2$$

 $3Zn + 4H_2SO_4 = 4H_2O + 3ZnSO_4 + S$
 $4Zn + 5H_2SO_4 = 4H_2O + 4ZnSO_4 + H_2S$
 $Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$



реакции концентрированной серной кислоты

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

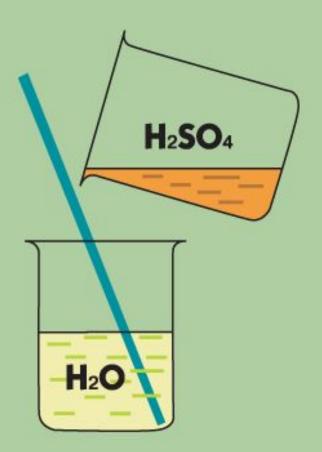
 $C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + 2H_2O + CO_2$
 $NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$
 $2NaBr + 2H_2SO_4 =$
 $= Br_2 + 2H_2O + SO_2 + Na_2SO_4$
 $8NaI + 5H_2SO_4 =$
 $= 4I_2 + 4H_2O + H_2S + 4Na_2SO_4$

$$4\text{FeS}_2 + 110_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 + Q$$

Производство серной кислоты идет в три этапа: синтез сернистого газа; окисление сернистого газа в серный ангидрид и поглощение серного ангидрида водой. Сернистый газ получают сжиганием серы или обжигом сульфидов металлов (обычно пирита). Сернистый газ окисляется контактным или нитрозным способом.

производство серной кислоты

Серная кислота относится к продуктам основного химического производства. Главный потребитель H_2SO_4 - промышленность минеральных удобрений. Ее используют в производстве химических волокон, взрывчатых веществ, моющих, смачивающих и эмульгирующих средств, красителей и лекарств, некоторых кислот, рафинирования минеральных масел, травления металлов, в свинцовых аккумуляторах и т.д. В промышленно развитых странах производство серной кислоты занимает первое место среди других химикатов.



Серная кислота хорошо растворяется в воде, при этом выделяется большое количество теплоты. Поэтому, смешивая серную кислоту с водой, нужно обязательно вливать кислоту в воду, а не наоборот! Химики говорят — "Не плюй в кислоту" и имеют на это очень серьезные основания.

приготовление разбавленного раствора серной кислоты



Соли серной кислоты - сульфаты

Купоросы: железный — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ медный — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ цинковый — $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ Квасцы: алюмокалиевые — $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ хромокалиевые — $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ железокалиевые — $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ Соль Мора: $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$

Сульфаты имеют много важных применений. Например, сульфат магния MgSO₄ · 7H₂O используется в производстве взрывчатых веществ, для изготовления спичек и огнестойких тканей. Некоторые сульфаты используются в промышленности.

