

р-ЭЛЕМЕНТЫ ШЕСТОЙ ПОДГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Кислород, сера, селен, теллур и полоний являются р-элементами составляют главную подгруппу VI группы Периодической системы элементов. (В длиннопериодном варианте периодической системы элементов они образуют группу VIA).

Приведем некоторые характеристики этих элементов, сведя их в таблицу:

ЭЛЕМЕНТ	ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ	$r_{\text{ан}}^{\text{нм}}$	I_1 КДж/ моль	χ (по Полингу)
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	0,073	1314	3,5
S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$	0,102	999	2,5
Se	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	0,116	941	2,4
Te	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$	0,135	870	2,1
Po	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	—	—	—

Атомы р-элементов VI группы имеют подобные электронные конфигурации, которые можно в общем виде выразить так: $ns^2 np^4$. Элементы имеют шесть валентных электронов: два электрона находятся на s-подуровне, а четыре на p-подуровне. До завершения внешнего электронного уровня атомам не хватает двух электронов, поэтому элементы имеют высокие значения энергии сродства к электрону. Принимая эти два электрона, атомы проявляют характерную для них степень окисления -2 . Кроме того, для этих элементов, кроме кислорода, возможны следующие степени окисления: 0 , $+4$ и $+6$. Кислород в пероксидах проявляет еще степень окисления -1 (H_2O_2 , Na_2O_2 и т.п.), а в соединении OF_2 (фторид кислорода) он имеет степень окисления $+2$.

Для элементов этой группы, исключая кислород, с ростом заряда ядра атома, то есть в направлении от серы (S) к полонию (Po), отрицательная степень окисления (-2) становится менее характерной, а соединения, содержащие элемент в этой степени окисления, менее устойчивыми. Более устойчивыми становятся соединения, в которых элемент проявляет положительные степени окисления.

От кислорода к полонию, с ростом заряда ядра элемента, уменьшаются энергии ионизации атомов, увеличиваются размеры

атомов и ионов, уменьшается сродство к электрону и электроотрицательность, неметаллические признаки элементов ослабевают, а металлические усиливаются. Действительно, кислород и сера – неметаллы, селен и теллур обнаруживают усиление металлического характера (селен существует в металлической и неметаллической модификации, теллур только в металлической), а полоний – металл.

Гидроксиды этих элементов, содержащие Э^{+6} , отвечают кислотам, например, H_2SO_4 . Гидроксиды, содержащие Э^{+4} , являются слабыми кислотами, например, H_2SO_3 .

Устойчивость водородных соединений ($\text{H}_2\text{Э}$) уменьшается от кислорода (O) к полонию (Po); кислотность же этих соединений в водном растворе, наоборот, увеличивается: вода считается нейтральной, а соединение H_2Te проявляет кислотные свойства и по силе примерно соответствует силе ортофосфорной кислоты.

КИСЛОРОД

Введение

Химический символ кислорода «O», атомный номер 8, относительная атомная масса 15,9994 (в химических расчётах принимается равной 16). Кислород имеет три изотопа: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,037%) и ^{18}O (0,204%).

Элемент кислород (O) – самый распространенный элемент на Земле, его содержание в земной коре составляет 47% (масс.). Кислород входит в состав воздуха ($\varphi(\text{O}_2) = 21\%$), масса кислорода в воздухе составляет $1.1 \cdot 10^{15}$ т., содержание кислорода в гидросфере 85.82% (масс.). Распространенными соединениями кислорода являются H_2O , SiO_2 , силикаты, алюмосиликаты.

Весь свободный кислород атмосферы – результат реакции фотосинтеза; продуктивность которого $2.5 \cdot 10^{11}$ т в год. Весь кислород потребляется животными и человеком (учитывается и потребность кислорода на промышленные нужды).

Когда-то давно атмосфера Земли состояла из азота, метана, водорода и некоторых других газов. Кислород в составе атмосферы появился позже в результате геохимических процессов, вследствие деятельности анаэробных микроорганизмов. Затем кислород стал использоваться живыми организмами.

Кислород жизненно важный элемент, входит в состав органических веществ – белков, жиров, углеводов; его реакции со многими биомолекулами и, особенно с глюкозой, идут с выделением

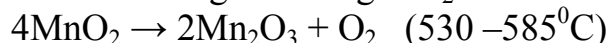
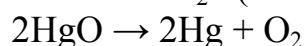
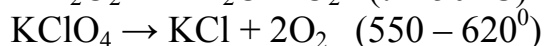
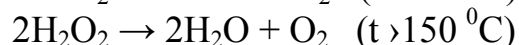
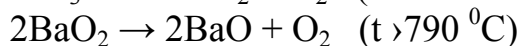
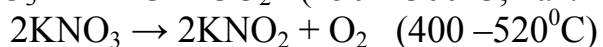
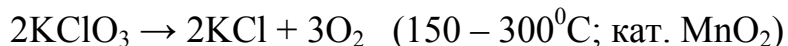
энергии, что является весьма необходимым для существования живого организма. Атомы кислорода входят в состав многих биологически важных молекул, таких, например, как вода, фосфат- и карбонатионов; присутствует кислород и в кислородосодержащих функциональных группах спиртов, фенолов, альдегидов и кетонов, в карбоксильной группе карбоновых кислот, в сложноэфирных группах, в липидах, гормонах и так далее. Кислород относят к элементам-органогенам, составляющим основу живых систем. Их шесть: углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера), массовая доля кислорода в организме человека 62.4%.

Молекулярный кислород используют в медицине при сердечно-сосудистой недостаточности, гипоксии, отравлениях угарным газом и цианидами. Существует три варианта применения кислорода для лечения больных: а) дыхание чистым кислородом; б) оксигенобаротерапия – пациент находится в специальной барокамере в атмосфере кислорода; в) введение кислорода в желудок в виде «кислородного коктейля». Однако нужно помнить, что кислород в больших дозах токсичен и, кроме этого, работы с кислородом опасны (материалы могут легко воспламеняться, может произойти взрыв и т.д.).

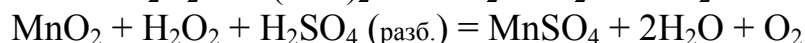
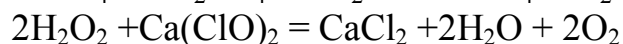
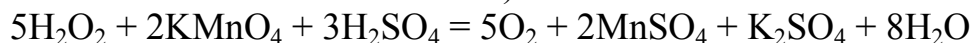
Получение кислорода

В технике кислород получают из жидкого воздуха (фракционная перегонка) и электролизом воды (побочный продукт при получении водорода).

В лаборатории кислород получают при термическом распаде ряда соединений:



Кислород можно получить при взаимодействии сильных окислителей с пероксидом водорода (в этих случаях пероксид проявляет свойства восстановителя):



Физические свойства кислорода

Молекулярный кислород (диоксиген) – неметалл, бесцветный газ, в жидком состоянии – светлоголубой, в твердом – синий. Кислород имеет низкие температуры плавления (-218.8°C) и кипения (-182.9°C). Кислород плохо растворим в воде (однако чуть лучше, чем диазот), присутствие кислорода в воде имеет колоссальное значение для жизнедеятельности живущих в воде организмов.

Химические свойства кислорода

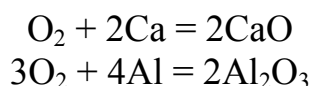
Энергия химической связи в молекуле кислорода равна 498 кДж/моль. Поэтому при обычных условиях кислород высокой активности не проявляет. Однако с ростом температуры его химическая активность резко возрастает. Кислород взаимодействует непосредственно со всеми простыми веществами, кроме галогенов и благородных металлов (Ag, Au, Pt), образуя оксиды. Самые активные щелочные металлы образуют с кислородом надпероксиды (KO_2 , RbO_2 , CsO_2), менее активный натрий образует с кислородом пероксид (Na_2O_2), а ещё менее активный – литий образует оксид Li_2O . Окисляет кислород только фтор.

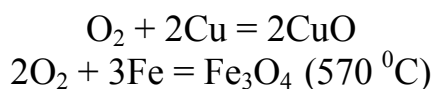
Взаимодействие веществ с кислородом сопровождается выделением энергии и света. Бурно протекающая реакция веществ с кислородом называется горением. Кроме процессов горения идут реакции медленного окисления веществ. К таким реакциям относятся гниение органических веществ, тление, ржавление железа и дыхание.

Во всех реакциях кислород проявляет свойства окислителя, кроме реакции с фтором.

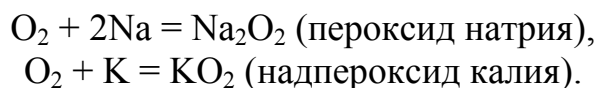
Взаимодействие кислорода с простыми веществами

а) взаимодействие с металлами:

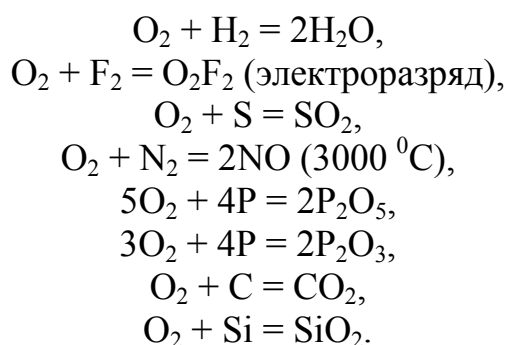




Благородные металлы с кислородом не взаимодействуют ($\text{O}_2 + \text{Ag} \neq$). Как указывалось выше, взаимодействие щелочных металлов с кислородом отличается от взаимодействия его с другими металлами:

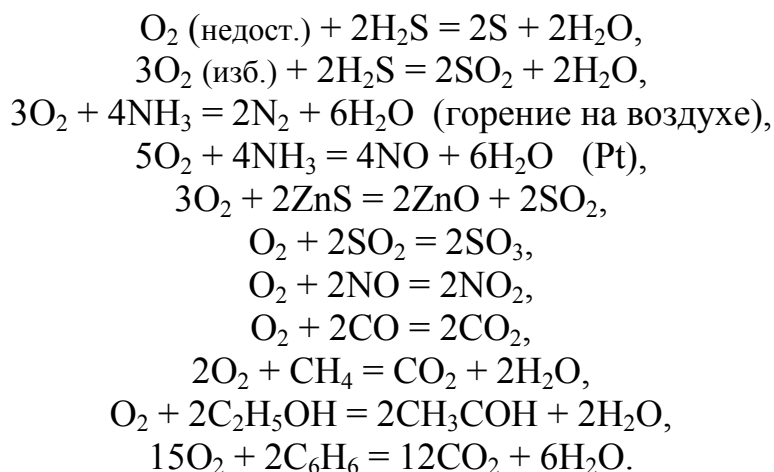


б) Взаимодействие с неметаллами:



Взаимодействие кислорода со сложными веществами

Кислород окисляет многие сложные неорганические и органические вещества. В избытке кислорода при горении веществ получают оксиды элементов, входящих в состав сложных веществ:

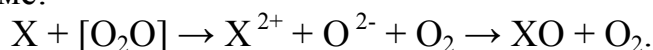


ОЗОН

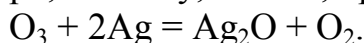
Озон (O₃) – аллотропное видоизменение кислорода. Озон – газ, имеющий синюю окраску и характерный запах (запах воздуха после грозы). Растворимость озона в воде выше, чем у кислорода; в 100 объёмах воды при 0 °С растворяется 49 объёмов озона.

В природе озон существует в верхних слоях атмосферы, атмосферный озоновый слой на высоте 25 км поглощает ультрафиолетовое излучение. Это обеспечивает нормальное развитие органической жизни на Земле.

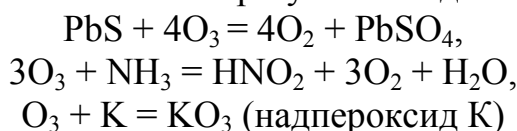
Озон очень сильный окислитель, что связано с постепенным разложением его молекулы: O₃ → O₂ + O. Выделяющийся **атомарный** кислород очень активен. С восстановителями озон реагирует по схеме:



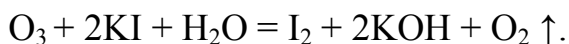
Озон окисляет серебро, платину, золото, иридий:



Сульфиды озон окисляет в сульфаты, аммиак в азотистую кислоту, с активными металлами образует озониды:

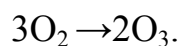


В отличие от кислорода озон очень быстро окисляет раствор йодида калия:

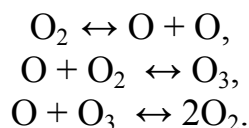


В малых количествах, как примесь в воздухе, озон полезен, так как убивает вредные микроорганизмы.

В природе озон образуется во время грозы, в лаборатории его получают под действием тихого электрического разряда (разряд без искр):



Механизм превращения кислорода в озон можно представить следующей схемой:



Озон сжижается при более высокой температуре (- 112 °С), чем кислород, поэтому при сильном охлаждении смеси этих газов первой образуется фиолетовая жидкость – жидкий озон. Твёрдый озон имеет чёрный цвет.

СЕРА И ЕЁ СОЕДИНЕНИЯ

Сера 15-тый по распространённости в природе элемент. Символ химического элемента серы – S, атомный номер 16, относительная атомная масса $A_r(S) = 32,066$ (в химических расчётах принимается равной 32,0).

В природе сера встречается в самородном состоянии, в виде и сульфидов и сульфатов (они присутствуют в морской и речной воде). Сера присутствует и в составе живых организмов в различных соединениях, проявляя степень окисления равную -2 (аминокислоты белков, цистеин, цистин, метионин, липиды и т.д.).

В природе сера представлена четырьмя стабильными изотопами: ^{32}S (95,084%), ^{33}S (0,74%), ^{34}S (4,16%) и ^{36}S (0,016%).

Для серы известно пять кристаллических аллотропных модификаций. Важнейшие: а) ромбическая сера, (её кристаллы построены из молекул S_8), б) моноклинная сера (переход ромбической серы в моноклинную происходит при 95°C , молекулы её тоже состоят из 8 атомов серы, но кристаллическая структура делается несколько иной), в) пластическая сера получается при резком охлаждении расплавленной серы. Она состоит из зигзагообразных цепей состава S_m . Эта форма неустойчива и быстро переходит в ромбическую серу. В парах сера является смесью молекул различного состава S, S_2 , S_4 , S_6 , S_8 . С ростом температуры уменьшается число больших молекул. Устойчивые молекулы серы состоят из чётного числа атомов. Газообразная сера при 2000°C состоит только из отдельных атомов.

Электронная конфигурация атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Распределение электронов на внешнем (валентном) уровне можно представить следующей схемой:

3s		3p		3d				
↑↓	↑↓	↑	↑					

Благодаря наличию свободных d-орбиталей степень окисления серы меняется от -2 до $+6$. В соединениях координационное число серы обычно равно 4 (sp^3 -гибридизация, но бывает и 6 (sp^3d^2 -гибридизация)). Наиболее характерные валентности: II, IV и VI. Электроотрицательность серы равна 2,58.

Два неспаренных электрона на p-подуровне делают возможным: а) образовывать молекулы S_2 с кратной связью;

б) образовывать цепочечные структуры. Энергетически наиболее выгодным является образование молекулы S₈ (это восьмиугольник, имеющий коронобразную форму). Из молекул S₈ построена самая устойчивая в стандартных условиях аллотропная модификация серы – ромбическая.

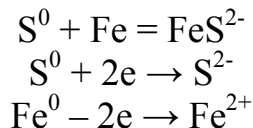
Физические и химические свойства серы

При стандартных условиях сера либо порошок желтого цвета, либо кристаллическое вещество желтого цвета. В воде сера не растворима, несколько лучше растворяется в бензине, спиртах, особенно хорошо в сероуглероде и жидком аммиаке. Сера плохо проводит теплоту и электрический ток.

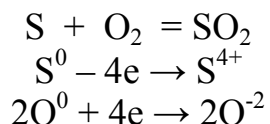
Сера – типичный неметалл, но её неметаллические свойства выражены слабее, чем у кислорода. Поэтому сера образует меньше соединений с ионным типом связи, чем кислород.

На холоду сера взаимодействует только с фтором, хлором и ртутью. Жидкая и парообразная сера проявляет высокую реакционную способность, она реагирует со многими химическими элементами (исключение: азот, золото, платина и благородные газы).

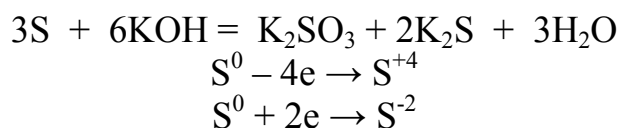
Сера может проявлять свойства окислителя:



При взаимодействии со многими неметаллами сера является восстановителем:

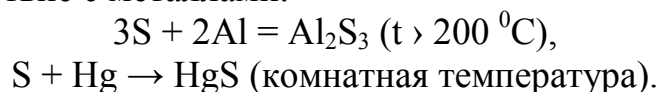


Кроме того, сера может диспропорционировать:

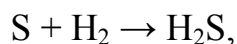


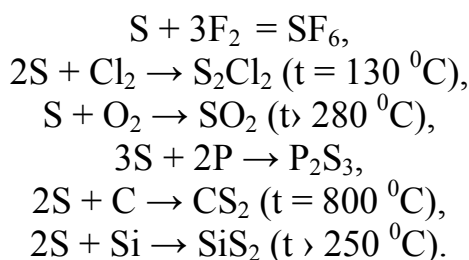
I. Взаимодействие серы с простыми веществами:

а) взаимодействие с металлами:



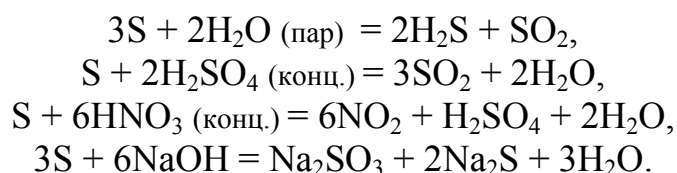
б) Взаимодействие серы с неметаллами:





II. Взаимодействие серы со сложными веществами

При нагревании сера взаимодействует с водяным паром, концентрированными кислотами окислителями и со щелочами:

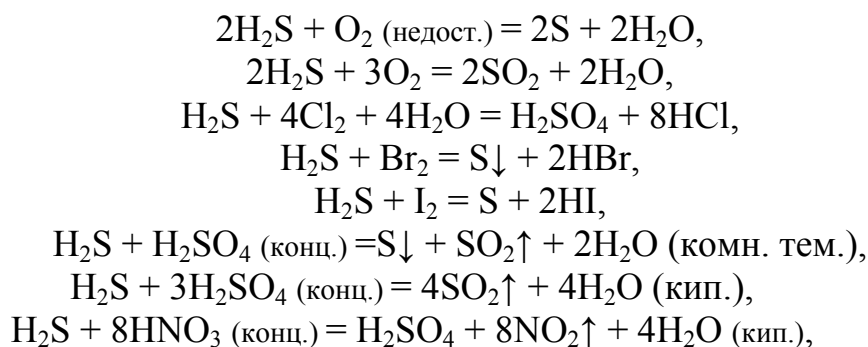


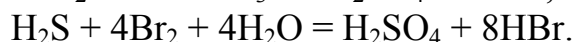
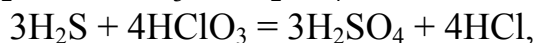
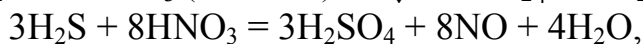
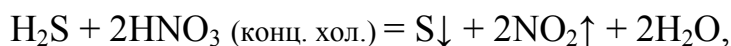
СЕРОВОДОРОД

Сероводород – бесцветный газ, имеет характерный запах гниющего белка (“запах тухлых яиц”). В воде при 20 °С растворяется 2,5 л сероводорода в 1 литре воды. Водный раствор сероводорода проявляет кислотные свойства и называется сероводородной кислотой или сероводородной водой. Сероводородная кислота – слабая, двухосновная и бескислородная кислота.

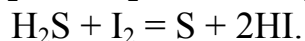
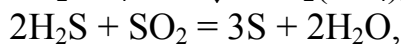
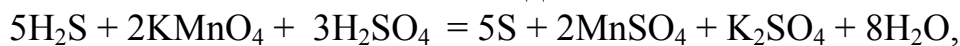
Рассмотрим свойства сероводорода в двух аспектах: а) окислительно-восстановительные свойства; б) кислотно-основные.

Окислительно-восстановительные свойства. В молекуле сероводорода атом серы проявляет низшую степень окисления, равную –2. Поэтому сероводород всегда проявляет свойства восстановителя:

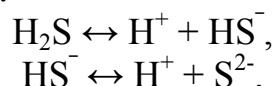




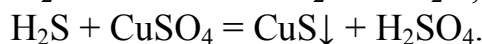
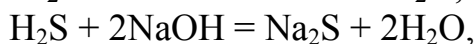
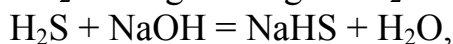
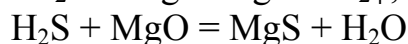
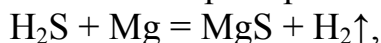
Недостаточные количества даже сильных окислителей, а также слабые окислители окисляют ион S^{2-} до S^0 :



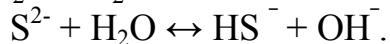
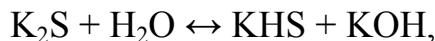
Рассмотрим теперь свойства сероводородной кислоты. Сероводородная кислота, являясь кислотой двухосновной, диссоциирует ступенчато:



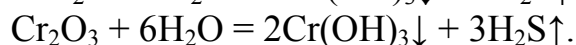
Сероводородная кислота проявляет все свойства кислот: изменяет окраску индикаторов, взаимодействует с металлами, основными оксидами, щелочами и солями. Например:



Сероводородной кислоте соответствуют два вида солей: а) кислые – гидросульфиды (KHS), б) средние (Na_2S). Гидросульфиды растворимы в воде и существуют только в растворах. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов и аммония растворимы в воде, а сульфиды остальных металлов не растворимы. Растворимые сульфиды в водных растворах подвергаются гидролизу, среда раствора – щелочная:

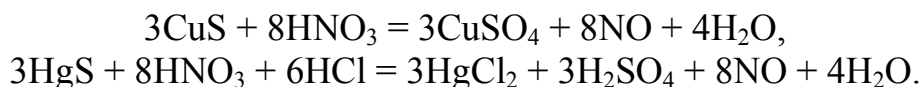


Катионы очень слабых оснований (Al^{3+} или Cr^{3+}) не могут быть осаждены в водном растворе в виде сульфидов вследствие полного гидролитического разложения сульфидов этих металлов:



Сульфиды некоторых металлов не растворимы в кислотах неокислителях, но растворимы в концентрированной азотной

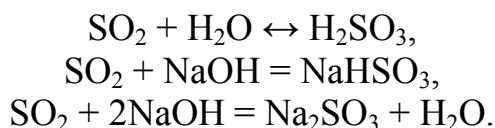
кислоте или в царской водке (смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1: 3):



Оксид серы (IV)

Оксид серы (IV) (или диоксид серы, сернистый ангидрид) – SO_2 – бесцветный газ с резким запахом, термически устойчивый. При 20°C в 1 литре воды растворяется 40 л диоксида серы.

Оксид серы (IV) – кислотный оксид. При взаимодействии с водой он образует сернистую кислоту, а реагируя с растворами щелочей – соли:

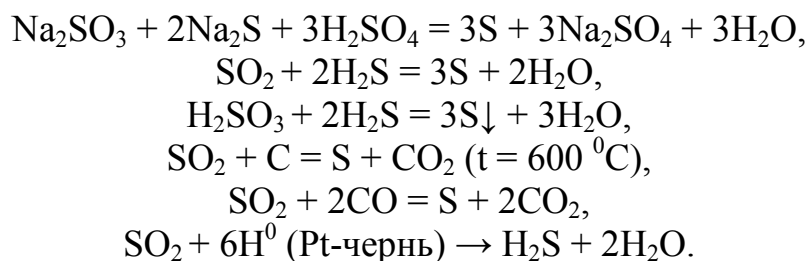


При взаимодействии с основными оксидами также образуются соли:

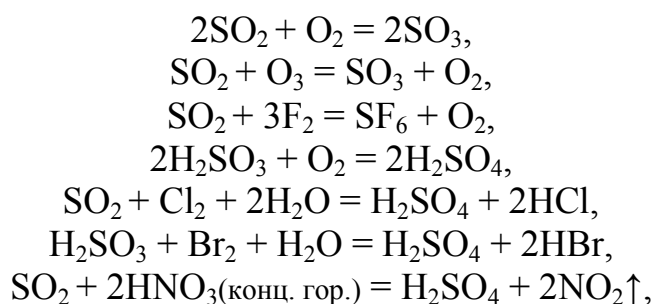


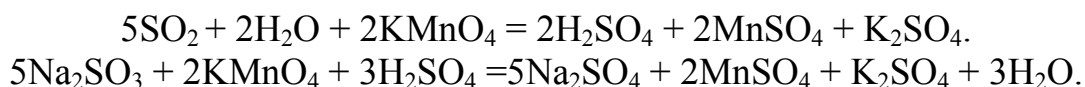
Оксид серы (IV) и сернистая кислота содержат в своей молекуле своей молекуле атом серы в промежуточной степени окисления (+4), поэтому для этих соединений характерны окислительно-восстановительные свойства.

Окислительные свойства проявляются в реакциях с сильными восстановителями:

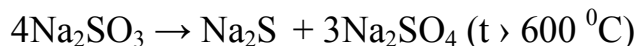


Восстановительные свойства соединений серы (IV) проявляются при взаимодействии с сильными окислителями:

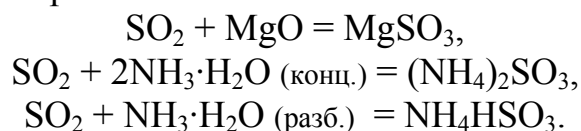




Сульфиты при нагревании диспропорционируют:



Оксид серы может участвовать в реакциях без изменения степени окисления атома серы:

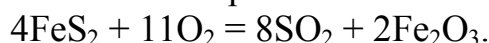


Оксид серы соединение токсичное, так как проявляет окислительные свойства в реакциях с восстановителями, а в реакциях с окислителями – восстановительные. Существует биохимический механизм детоксикации сульфит-иона с участием фермента сульфитоксидазы.

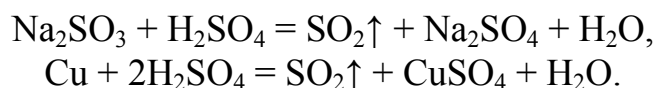
Оксид серы (IV) накапливается в атмосфере и особенно сильно в промышленных районах. При высокой влажности воздуха образуется туман, содержащий сернистую и серную кислоты, сажу и пыль. Поэтому в отсутствии ветра над отдельными районами появляется **токсический смог**, который вызывает поражения легких и даже гибель людей.

Получение SO_2 :

а) в промышленности – обжиг пирита:

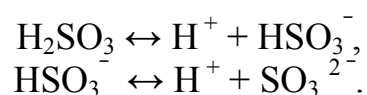


б) в лаборатории:

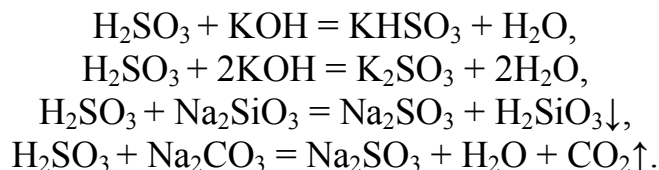


Применение: SO_2 используется в производстве серной кислоты, для отбеливания тканей, как дезинфицирующее средство, консервирующее средство при производстве сухофруктов. Газ SO_2 убивает многие микроорганизмы, поэтому его используют для уничтожения плесневых грибков в сырых помещениях, подвалах, погребах, бродильных чанах, винных бочках. Используют диоксид серы для лечения домашних животных от часотки.

Водный раствор диоксида серы называется сернистой кислотой. Эта кислота существует только в растворе, является кислотой средней силы, диссоциирует ступенчато:



Соли сернистой кислоты называются сульфитами. В соответствии с диссоциацией она образует кислые соли – гидросульфиты (NaHSO_3) и средние – сульфиты (Na_2SO_3). Для сернистой кислоты характерны все реакции кислот:



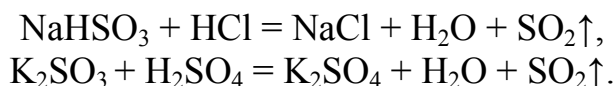
Средние соли переводятся в кислые, действием избытка SO_2 на растворы средних солей:



Кислые соли переводятся в средние реакциями со щелочами:

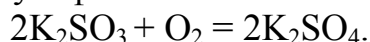


Кислые и средние соли сернистой кислоты разлагаются сильными кислотами:

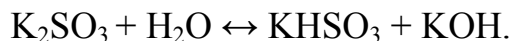


Эта реакция является качественной реакцией на сульфиты и гидросульфиты.

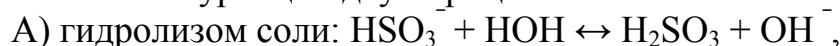
Водные растворы сульфитов окисляются при нагревании кислородом воздуха в сульфаты:



Сульфиты в водных растворах подвергаются гидролизу, среда раствора щелочная:



При гидролизе гидросульфитов создаётся слабокислая среда из-за конкуренции двух процессов:

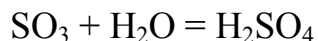


Б) диссоциацией гидросульфит-иона: $\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$; диссоциация протекает несколько интенсивнее, поэтому среда – слабокислая.

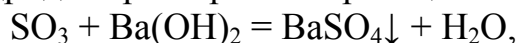
ОКСИД СЕРЫ (VI).

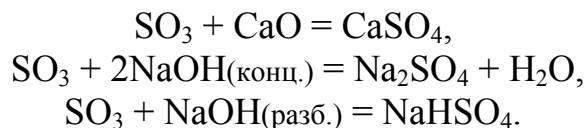
Оксид серы (VI) SO_3 (или триоксид серы или серный ангидрид) – вещество белого цвета, в твёрдом состоянии существует в виде аморфного летучего тримера ($(\text{SO}_3)_3$ или S_3O_9). При повышении температуры плавится с образованием бесцветной жидкости, выше $+45^\circ\text{C}$ закипает. SO_3 – вещество ядовитое.

Триоксид серы – кислотный оксид, реагируя с водой, образует серную кислоту:

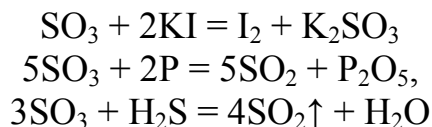


Для серного ангидрида характерны все реакции кислотных оксидов:

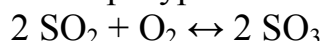




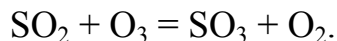
Оксид серы (VI) содержит серу в высшей степени окисления, поэтому обладает свойствами сильного окислителя:



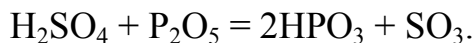
SO_3 получают окислением оксида серы (IV) в присутствии катализатора V_2O_5 и при температуре 500°C :



Очень чистый серный ангидрид получают окислением диоксида серы озоном:



В лабораторных условиях небольшие количества SO_3 можно получить по реакции:



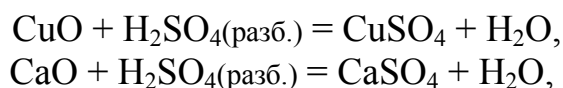
СЕРНАЯ КИСЛОТА

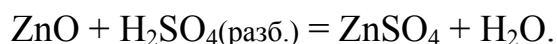
Серная кислота – бесцветная вязкая и гигроскопическая жидкость, термически устойчивая, но при сильном нагревании разлагается с выделением SO_3 . Серная кислота неограниченно смешивается с водой. Разбавленные растворы серной кислоты представляют собой очень сильную кислоту. При смешивании с водой выделяется большое количество энергии, так как идёт процесс образования гидратов. Жидкость вскипает, происходит разбрызгивание. Поэтому **при приготовлении растворов серной кислоты нужно осторожно приливать малыми порциями серную кислоту к воде и интенсивно перемешивать раствор.**

Химические свойства серной кислоты сильно зависят от её концентрации, поэтому мы рассмотрим отдельно свойства разбавленной серной кислоты и свойства концентрированной.

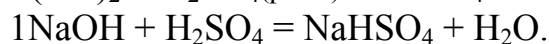
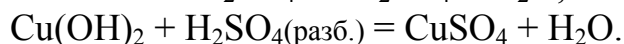
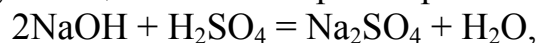
Разбавленная серная кислота проявляет все свойства, характерные для всех кислот:

1. Водный раствор имеет сильноокислительную реакцию, поэтому индикаторы окрашиваются в соответствующие цвета (лакмус в красный, метилоранж в розовый, фенолфталеин – бесцветный).
2. Взаимодействует с основными и амфотерными оксидами, образуя соль и воду:

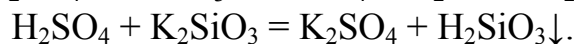




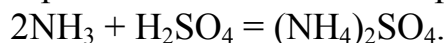
3. Взаимодействует с щелочами и нерастворимыми гидроксидами:



4. Реагирует с солями более слабых кислот (реакции проходят по правилам реакций обмена в электролитах):



5. С аммиаком серная разбавленная кислота образует соли аммония:



Окислительные свойства разбавленной серной кислоты обусловлены только ионом H^+ . Единственным продуктом восстановления разбавленной серной кислоты является молекулярный водород. Такие кислоты принято называть кислотами-неокислителями.

Реагируя с металлами, разбавленная серная кислота образует ионы низшей степени окисления металла.

Свинец не реагирует с разбавленной серной кислотой, так как образующийся на поверхности сульфат свинца в кислоте не растворим.

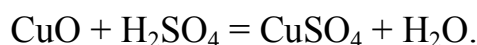
Концентрированная серная кислота резко отличается по свойствам от разбавленной, так как проявляет свойства сильного окислителя, окислительные свойства её обусловлены ионом SO_4^{2-} , содержащим атом серы в высшей степени окисления +6. Окислительные свойства проявляются наиболее сильно при нагревании. Концентрированная серная кислота окисляет как металлы, стоящие в электрохимическом ряду до водорода, так и после него. **Водород при этом никогда не выделяется.** Продуктом восстановления кислоты, в зависимости от активности металла, могут быть SO_2 , S и H_2S .

Рассмотрим взаимодействие концентрированной серной кислоты с медью, которое протекает в две стадии:

а) молекулы серной кислоты окисляют медь до оксида и при этом выделяется SO_2 :



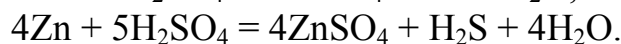
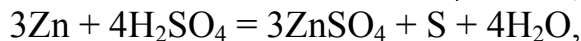
б) образовавшийся оксид меди (II) является основным оксидом и сейчас же растворяется в серной кислоте с образованием соли и воды:



Суммарное уравнение взаимодействия меди с концентрированной серной кислотой записывается следующим образом:



С активными металлами продуктами восстановления кислоты могут быть: SO_2 , S и H_2S :



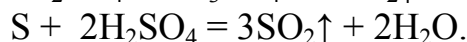
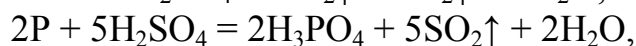
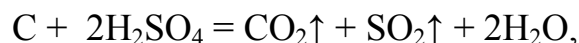
Чем металл более активен, тем больше выделяется S и H_2S .

Можно представить схемой образование продуктов восстановления серной кислоты в зависимости от активности металлов:

Увеличение активности восстановителя

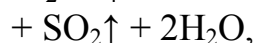
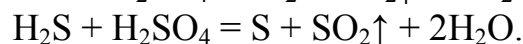
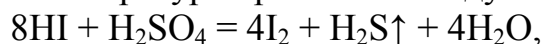


Концентрированная серная кислота окисляет и неметаллы:

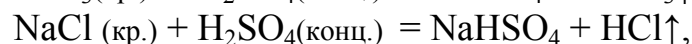
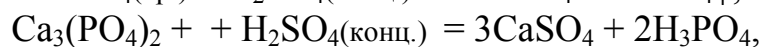
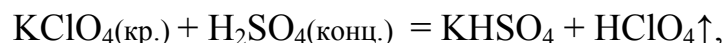


Эти реакции проходят при нагревании.

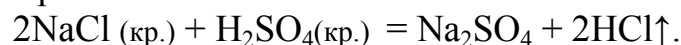
При комнатной температуре протекают следующие реакции:



На термической устойчивости и нелетучести серной кислоты основаны способы получения при нагревании более летучих кислот в лабораториях:

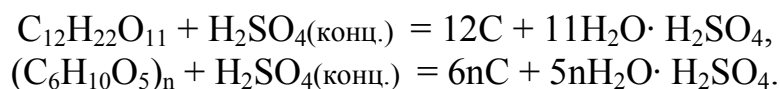


При сильном нагревании реакции идут с образованием средних солей, например:

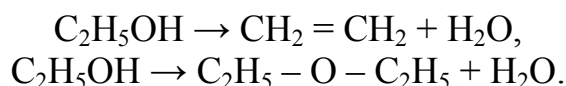


При сильном нагревании не получают только азотную кислоту, так как она сама при нагревании разлагается.

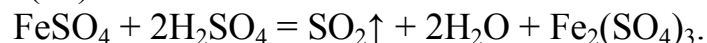
Концентрированная серная кислота активно поглощает воду, поэтому сахар обугливается в концентрированной серной кислоте и древесина:



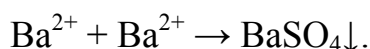
На водоотнимающей способности серной кислоты основаны реакции дегидратации спиртов, протекающие при нагревании и в присутствии серной кислоты. Продуктами таких реакций являются алкены или простые эфиры:



Благодаря своим окислительным свойствам концентрированная серная кислота окисляет ионы железа (II) до ионов железа (III):

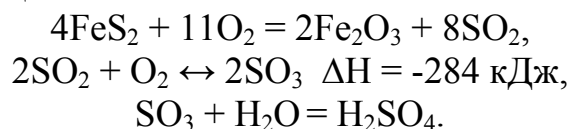


Качественной реакцией на ион SO_4^{2-} является реакция с ионом Ba^{2+} , которая приводит к образованию осадка белого цвета и не растворимого ни в воде ни в кислотах:

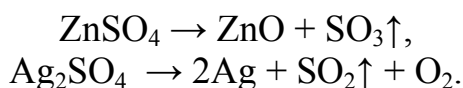


ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ. СОЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Процесс получения серной кислоты основан на следующих химических реакциях:



Соли серной кислоты – сульфаты в большинстве своём бесцветные соединения, хорошо кристаллизуются, из водных растворов выделяются в виде кристаллогидратов. Сульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов термически стойки, сульфаты же менее активных металлов при нагревании разлагаются:



Ряд солей серной кислоты используются в медицине. Например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ является слабительным средством, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ обладает слабительным и желчегонным действием, его

используют при гипертонии, антисептиками являются $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ используют для изготовления гипсовых повязок. BaSO_4 является рентгеноконтрастным веществом, поэтому используется в рентгенологии.

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Дайте характеристики химическим элементам – кислороду и сере на основании положений их в периодической системе.
2. Сравните строение атомов элементов главной подгруппы VI группы периодической системы. Как меняются у них радиусы атомов, энергии ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и почему?
3. Определите среднюю атомную массу кислорода, если смесь содержит 99,76% ^{16}O , 0,04% ^{17}O , 0,2% ^{18}O . Заряд ядра атома кислорода равен 8.
4. Назовите соединения в которых содержится наибольшая массовая доля кислорода.
5. Приведите электронные конфигурации атома серы в основном и в возбуждённых состояниях, дайте соответствующие пояснения.
6. Приведите электронные конфигурации частиц: S^0 , S^{2-} , S^{+4} , S^{+6} . Дайте пояснения к схемам.
7. Сравните состав молекул и физические свойства аллотропных модификаций кислорода.
8. Предложите несколько способов, доказывающих, что озон и кислород состоят из одного и того же элемента.
9. Приведите химические реакции, доказывающие более высокую окислительную способность озона по сравнению с кислородом.
10. Перечислите аллотропные видоизменения серы. Сравните их свойства и объясните причину различий.
11. Природная сера состоит из четырёх изотопов ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S . Сколько протонов и нейтронов содержится в ядре каждого из этих изотопов.
12. Что представляет собой сера в свободном состоянии?
13. Определите степень окисления серы в сероводороде и охарактеризуйте его окислительно-восстановительные свойства. Приведите примеры реакций, подтверждающих ваше мнение.
14. Объясните, почему при длительном хранении сероводородной воды она мутнеет.

15. Приведите графическую формулу сероводорода и графические формулы кислых и средних солей натрия и кальция этой кислоты. Дайте названия этим солям.
16. Приведите уравнения гидролиза нормальных и кислых сульфидов натрия и кальция в молекулярной и ионной форме записи.
17. Объясните, кислую, щелочную или нейтральную реакцию среды будут иметь растворы сульфидов щелочных металлов и почему?
18. Объясните, как образуется вулканическая сера, если в вулканических извержениях присутствуют оксид серы (IV) и сероводород?
19. Приведите графическую формулу сернистой кислоты и графические формулы кислых и средних солей натрия и кальция этой кислоты и дайте им названия.
20. Определите степень окисления серы в сернистой кислоте и охарактеризуйте её окислительно-восстановительные свойства. Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.
21. Приведите графическую формулу серной кислоты, графические формулы натрия, кальция и алюминия этой кислоты.
22. Определите степень окисления серы в серной кислоте и охарактеризуйте её окислительно-восстановительные свойства. Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.
23. Приведите уравнения химических реакций получения серной кислоты из пирита. В первой реакции расставьте коэффициенты методом электронного баланса.
24. Какова масса порции кислорода, содержащей $4,816 \cdot 10^{23}$ молекул кислорода? Какой объём занимает эта порция газа при нормальных условиях?
25. Определите абсолютную массу (в граммах): а) одной молекулы кислорода; б) одного атома кислорода.
26. Вычислите массовую долю кислорода в фосфате натрия. *Ответ: 39%.*
27. Массовая доля кислорода в составе смеси CO и CO₂ равна 64%. Вычислите массовую долю CO в смеси. *Ответ: 56%.*
28. Массовая доля кислорода в составе смеси NO и N₂O равна 40%. Какова массовая доля оксида азота (II) в смеси? *Ответ: 21,4%.*
29. Какой объём кислорода потребуется для полного окисления 115,2 г меди?

30. Какой объём кислорода пойдёт на окисление: а) 8 г метана; б) 130,2 г фосфора, в) 16 г серы?
31. Через озонатор пропущено 15 л кислорода, 10% кислорода перешло в озон. Каков объём озонированного кислорода?
Ответ: 14,5 л.
32. Объём озонированного кислорода после разложения озона увеличился на 2%. Каково было содержание озона (по объёму) в озонированном кислороде? *Ответ: 4% O₃.*
33. Над серебром пропущен 1 л (н.у.) смеси озона с кислородом, которая имела плотность по водороду 18. Что произошло с серебром и на сколько граммов увеличилась масса серебра?
Ответ: на 0,178 г.
34. Какой объём газовой смеси (н.у.), состоящей из кислорода и азота, потребуется для сжигания 21 л (н.у.) водорода? Объёмная доля озона в смеси равна 10%. *Ответ: V(смеси) равен 10 л.*
35. Имеется газовая смесь, состоящая из кислорода и озона, объёмная доля которого в смеси 15%. Какой объём смеси нужно затратить на сжигание 10 г водорода? *Ответ: 52 л.*
36. При разложении 49 г неизвестного вещества выделилось 13,44 л (н.у.) кислорода и осталось твердое вещество, массовая доля калия в этом веществе 52,35% , а хлора 47,65%. Определите формулу вещества. *Ответ: KClO₃.*
37. При нагревании бертолетовой соли (KClO₃), а другая часть с образованием KCl и KClO₄ . Каков состав остатка после опыта и какова его масса? Известно, что при нагревании 73,5 г бертолетовой соли выделилось 6,72 л кислорода. *Ответ: состав остатка KCl и KClO₄; масса остатка ??????*
38. 6 г железа сплавили с 3,2 г серы. Затем в реакционный сосуд прилили соляную кислоту, взятую в избытке. Выделившийся при этом газ пропустили через избыток раствора сульфата меди (II). Какова масса полученного осадка. *Ответ: 9,6 г.*
39. В реакционном сосуде прокалили смесь цинка с серой. Затем в сосуд влили избыток соляной кислоты. В результате реакции выделился газ и остался нерастворённым остаток массой 24 г. Выделившийся газ сожгли в избытке кислорода, получившийся при этом газ способен восстановить 104,8 г Na₂Cr₂O₇, подкисленного разбавленной серной кислотой. Вычислите массовые доли компонентов в исходной смеси.
Ответ: 67% Zn, 33% S.
40. В результате горения газообразного соединения X объёмом 4,48 л (н.у.) образовалось 3,6 г воды и 4,48 л (н.у.) SO₂.

- Определите химическую формулу вещества, если известно, что его плотность по хлору равна 0,47887. *Ответ: H₂S.*
41. Рассчитайте массовую долю серы (%) в составе пирита (FeS₂). *Ответ: 53%.*
 42. Определите массу порции оксида серы (VI), содержащей $7,224 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода. *Ответ: 32 г.*
 43. Массовая доля серы в техническом сульфате натрия 20,48%. Рассчитайте массовую долю примесей в данном продукте. *Ответ: 9,12%.*
 44. Смесь содержит $4,214 \cdot 10^{23}$ молекул оксида серы (IV) и $6,622 \cdot 10^{23}$ молекул кислорода. Определите массовые доли газов в данной смеси. *Ответ: $\omega(O_2) = 44\%$, $\omega(SO_2) = 56\%$.*
 45. Плотность газа по кислороду равна 0,875. Определите число молекул, содержащихся в 15,4 г этого газа. *Ответ: $3,311 \cdot 10^{23}$.*
 46. Порция кислорода имеет массу 12,8 г. Другая порция кислорода занимает объём 5,6 л (н.у.) В какой порции содержится больше молекул? *Ответ: в первой порции молекул больше.*
 47. Объёмная доля аммиака в смеси с кислородом равна 40%. Вычислите плотность данной смеси по воздуху. *Ответ: 0,896.*
 48. Газ, получаемый при сжигании сероводорода в избытке кислорода, прореагировал с 250 мл 25% раствора гидроксида натрия (пл. 1,28 г/мл) с образованием кислой соли. Вычислите объём сгоревшего сероводорода. *Ответ: 44,8 л.*
 49. Сероводород, реагируя с 16 г раствора сульфата меди (II) , образует черный осадок массой 1,92 г. Вычислите массовую долю сульфата меди (II) в растворе. *Ответ: 20%.*
 50. В двух литрах воды растворили 134,4 г SO₂. Вычислите объём объём раствора гидроксида натрия (25%, пл. 1,28 г/мл), который необходимо прилить к полученному раствору для образования средней соли. *Ответ: 1500 мл.*
 51. Смесь CO₂ с O₂ содержит $3,311 \cdot 10^{23}$ атомов углерода и $1,3846 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода. Определите плотность данной смеси по водороду. *Ответ: 18,87.*
 52. Объёмная доля сероводорода в смеси с хлороводородом составляет 31%. Вычислите массовую долю сероводорода в данной смеси. *Ответ: 29,5%.*
 53. Плотность смеси кислорода с хлором по гелию равна 11,9. Найдите массовые доли компонентов смеси. *Ответ: $\omega(O_2)=40,34\%$, $\omega(Cl_2)= 59,66$.*

54. Массовые доли железа и серы в соединении равны соответственно 46,67 и 53,33%. Определите формулу соединения. *Ответ: FeS_2 .*
55. Массовые доли натрия, серы и кислорода в соединении равны соответственно 29,11%, 40,51% и 30,38%. Выведите простейшую формулу данного соединения. *Ответ: $Na_2S_2O_3$.*
56. Массовая доля оксида серы (IV) в смеси с оксидом серы (VI) равна 47,76%. Вычислите число атомов серы в 53,6 г такой смеси. *Ответ: $4,515 \cdot 10^{23}$.*
57. Массовая доля серы в её оксиде в 1,5 раза меньше массовой доли кислорода. Определите простейшую формулу оксида. *Ответ: SO_3 .*
58. При взаимодействии газа, полученного при обжиге 8,8 г FeS и 12 г пирита (FeS_2), с раствором гидроксида натрия образовалась средняя соль. Какой объём раствора гидроксида натрия с массовой долей 25% (пл. 1,28 г/мл) израсходован при этом. *Ответ: 75 мл.*
59. 12,32 л (н.у.) сероводорода пропустили через 323 г раствора с массовой долей нитрата свинца (II) 41%. Найдите массу выпавшего осадка. *Ответ: 95,6 г.*
60. Образец серы массой 44,8 г разделили на 2 равные части. Одну часть нагревали в токе водорода, вторую часть сожгли в кислороде. Образовавшиеся при этом газы прореагировали друг с другом. Найдите массу образовавшегося при этом вещества. Какой газ останется после реакции и каков его объём (н.у.)? *Ответ: $m(S) = 33,62$, $V(SO_2) = 7,84$ л.*
61. При нагревании 11,2 г железа и 26 г цинка с избытком серы и последующей обработке продуктов реакции избытком соляной кислоты выделился газ, который пропустили через раствор сульфата меди (II). Рассчитайте объём раствора сульфата меди (II) с массовой долей соли 10% (пл. 1,1 г/мл), израсходованного на поглощение образовавшегося газа. *Ответ: мгу- 65*
62. Элементы X и Y образуют с хлором соединения состава XCl_2 и Y_2Cl_2 . Массовые доли хлора в этих соединениях равны соответственно 59,66 и 52,59%. Определите формулы неизвестных соединений. *Ответ: $SOCl_2$ и SO_2Cl_2 .*
63. Массовая доля серы во фториде серы в 3,56 раза меньше массовой доли фтора. Определите формулу соединения. *Ответ: SF_6 .*
64. Какова молекулярная формула хлорида серы, если плотность паров этого соединения по водороду равна 67,5, а массовая доля серы в нём 47,41%? *Ответ: S_2Cl_2 .*

65. В избытке концентрированной серной кислоты растворили навеску серебра. Выделившийся при реакции газ растворили в воде и получили 50 г 4% раствора сернистой кислоты. Определите массу навески серебра в граммах. *Ответ: 5,27 г.*
66. К смеси сульфатов бария, меди (II) и натрия массой 30 г добавили воду. Часть смеси растворилась. Масса нерастворившегося вещества составила 10 г. Жидкость над осадком отделили и через неё пропустили избыток сероводорода. В результате прошедшей реакции выпал осадок массой 9,6 г. Определите массу сульфата натрия в исходной смеси солей. *Ответ: 4 г.*
67. Плотность паров серы по воздуху равна 8,83. Определите молекулярную формулу серы. *Ответ: S_8 .*
68. Массовая доля серы в соединении с галогеном равна 29,63%. Определите, какой галоген образует данное соединение, если степень окисления серы в нём равна +4. *Ответ: F.*
69. Массовая доля оксида серы (IV) в смеси с оксидом серы (VI) равна 47,76%. Вычислите число атомов серы в 53,6 г такой смеси. *Ответ: $4,515 \cdot 10^{23}$.*
70. 12,32 л (н.у.) сероводорода пропустили через 323 г раствора с массовой долей нитрата свинца (II) 41%. Найдите массу выпавшего осадка. *Ответ: 95,6 г.*
71. Образец серы массой 44,8 г разделили на 2 равные части. Одна часть прореагировала при нагревании с водородом, вторую сожгли в кислороде. Полученные в реакциях газы прореагировали друг с другом. Какова масса образовавшегося при этом твёрдого вещества? Останется ли после реакции какой-нибудь газ? Если останется, то, каков его объём? *Ответ: масса вещества 33,6 г, объём оставшегося газа 7,84 л*
72. Смесь цинка с серой массой 61,5 г прокалили, а затем обработали избытком соляной кислоты. Объём выделившейся смеси газов 15,68 л (н.у.). Эту смесь пропустили через избыток раствора гидроксида калия, при этом объём смеси уменьшился на 11,2 л (н.у.). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси. *Ответ: $\omega(\text{Zn}) = 73,98\%$; $\omega(\text{S}) = 26,02\%$.*
73. Газ, полученный при обжиге 3,35 г пирита (FeS_2), обесцветил 200 г бромной воды, массовая доля брома в которой 4%. Вычислите массовую долю примесей, содержащихся в исходном пирите. *Ответ: 10,5%*
74. Массовая доля кислорода в газовой смеси, состоящей из оксида серы (IV) и молекулярного кислорода, равна 62,5%. Какую массу оксида серы (VI) можно получить, пропустив

- 44,8 л (н.у.) такой смеси над катализатором V_2O_5 ?
Ответ: 48 г.
75. Газ, полученный при сгорании 12,8 г серы, пропустили через 60,15 мл 30% раствора гидроксида натрия (пл. 1,33 г/мл). Вычислите массовые доли солей, образовавшиеся в растворе.
Ответ: $\omega(NaHSO_3) = 197\%$, $\omega(Na_2SO_3) = 239\%$.
76. 28 г серного ангидрида растворили в 200 мл воды. Вычислите молярную концентрацию вещества в полученном растворе, если его плотность равна 1,085 г/мл. *Ответ: 1,67 моль/л.*
77. Какую массу оксида серы (VI) можно растворить в 150 мл воды, чтобы получить раствор с массовой долей серной кислоты, равной 60%? *Ответ: 240 г.*
78. Степень диссоциации серной кислоты по I ступени равна 58%, по второй – 20%. Вычислите молярную концентрацию ионов водорода в 245 г 10% раствора серной кислоты (пл. 1,065 г/мл). *Ответ: $C(H^+) = 0,76$ моль/л.*
79. Вычислите объем 70%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,6$ кг/л), который можно получить из 1104 кг пирита, содержащего 15% примесей. Выход продукта на 1-й стадии процесса – 80%, по второй – 75%, на третьей – 100%. *Ответ: $V(H_2SO_4) = 840$ л.*
80. 460 мл 0,1М раствора серной кислоты смешали с 52 г 20%-ного раствора хлорида бария. Вычислите массу выпавшего осадка. *Ответ: $m(BaSO_4) = 9,32$ г.*
81. К 80 г раствора, содержащего соляную и серную кислоты, добавили избыток хлорида бария, при этом выпало 9,32 г осадка. Осадок отфильтровали, фильтрат нейтрализовали раствором гидроксида калия. На нейтрализацию было затрачено 28,8 мл раствора с массовой долей гидроксида калия 28% ($\rho = 1,25$ г/мл). Вычислите массовые доли кислот в исходном растворе. *Ответ: $\omega(H_2SO_4) = 4,9\%$, $\omega(HCl) = 4,56\%$.*
82. Смесь железа и серы обработали избытком разбавленной серной кислоты и собрали газ объемом 10,08 л (н.у.). При обработке такого же количества той же смеси избытком концентрированной серной кислоты получен газ объемом 40,32 л (н.у.). Вычислите массовую долю серы в исходной смеси. *Ответ: $\omega(S) = 46,15\%$.*
83. Кусочек меди растворили в концентрированной серной кислоте. Полученный раствор обработали избытком раствора гидроксида калия. Выпавший осадок отделили и прокалили, получив при этом твердое вещество массой 24 г. Какую массу бромной воды с массовой долей брома 3% может обесцветить

газ, выделившийся при растворении меди? Ответ:
 $m(\text{бромной воды}) = 1600 \text{ г.}$

84. Вычислите массу серного ангидрида, который необходимо растворить в 99 г 40%-ной серной кислоте, чтобы получить 80%-ный раствор. Ответ: $m(\text{SO}_3) = 94 \text{ г.}$
85. Через 400 г раствора, содержащего сульфаты натрия и цинка, пропустили избыток сероводорода, при этом выпал осадок массой 19,4 г. Такое же количество этого раствора смешали с избытком раствора гидроксида бария. При этом выпал осадок массой 31,35 г. Определите массовые доли сульфатов в исходном растворе.
 Ответ: $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5,3\%$, $\omega(\text{ZnSO}_4) = 8,05\%$.
86. При полном сгорании 0,68 г сложного вещества получено только 1,28 г сернистого газа и 0,36 г воды. Установите формулу вещества. Ответ: H_2S .

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко Н.Е., Ерёмин В. В., Попков В.А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы: Учебное пособие для вузов. – М.: Издательство экзамен, 2006. (11-е изд. стереотипное).
2. Врублевский А.И., Барковский. Химия элементов. Современный курс./А.И. Врублевский, Е.В. Барковский. – Мн.: ООО «Юнипресс», 2002.
3. Габриелян О.С., Остроумов И.Г. Химия. Пособие для школьников старших классов и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 2005.
4. Зеленин К.Н. Химия: Учебник для медицинских вузов. – СПб: «Специальная Литература», 1997.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах: Учеб. Пособие /Шиманович И.Е, Павлович М.Л., Тикавый В.Ф., Малашко П.М.; Под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн.: Універсітэцкае, 1996.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1981.
7. Лидин Р.А., Молочко В.А., Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., испр./Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия,, 1997.
- 8.
9. ТАМ