**1. Общая характеристика элементов VI А подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева**

В главную подгруппу VI группы входят пять элементов: кислород 8О, сера 16S, селен 34Se, теллур 52Te, полоний 84Po (полоний - радиоактивный элемент). Эти элементы имеют общее название «халькогены», что обозначает "образующие руды".

У атомов халькогенов одинаковое строение внешнего энергетического уровня …. *пs2 пp 4*

Халькогены относятся к *p*-элементам.

Атомы халькогенов имеют на внешнем энергетическом уровне шесть электронов. Распределение электронов внешнего энергетического уровня в основном состоянии:

↑

↑

↑↓

↑↓

*np4*

*пs2*

У атома кислорода в основном состоянии на 2р - подуровне два неспаренных электрона. Его электроны не могут разъединяться, поскольку отсутствует d-подуровень на внешнем (втором) уровне, т.е. отсутствуют свободные орбитали. Поэтому валентность кислорода всегда равна двум, а степень окисления – 2 и +2.

Для других элементов данной подгруппы возможно возбужденное состояние, при этом увеличивается число неспаренных электронов, и элементы могут проявлять степень окисления +4, +6.

Халькогены – окислители, но более слабые, чем галогены. Для завершения октета атомы халькогенов присоединяют по 2 недостающих электрона и в соединениях с водородом и металлами имеют отрицательную степень окисления – 2.

Э0 +2 е- → Э-2

Окислительная способность халькогенов уменьшается в ряду О20 – S0 – Se0 – Te0

Халькогенид – ионы могут только отдавать электроны и поэтому являются восстановителями

Э-2 - 2 е- → Э0

Восстановительная способность халькогенид-ионов увеличивается в ряду О-2 – S-2 – Se-2 – Te-2

Водородные соединения элементов подгруппы отвечают формуле Н2R.При растворении их в воде образуются кислоты (формулы те же). Сила этих кислот возрастает с ростом порядкового номера элемента, что объясняется уменьшением энергии связи в ряду соединений Н2S, Н2Se, Н2Те.

Сера, селен, теллур образуют одинаковые формы соединений с кислородом типа RO2, RО3, им соответствуют кислоты типа Н2RO4,  Н2RОз. С ростом порядкового номера сила этих кислот убывает.

Аналогично галогенам в подгруппе кислорода сверху вниз с увеличением заряда ядра атома закономерно изменяются свойства:

* радиус атома увеличивается
* неметаллические свойства ↓
* металлические свойства ↑
* электроотрицательность ↓
* окислительные свойства ↓
* восстановительные свойства ↑

**2. Кислород и его свойства. Соединения кислорода с водородом.**

Кислород - самый распространенный на Земле элемент. Вместе с азотом и незначительным количеством других газов свободный кислород образует атмосферу Земли. Его содержание в воздухе составляет 20,95% по объему или 23,15% по массе. В земной коре 58% атомов - это атомы связанного кислорода(47% по массе). Кислород входит в состав воды (запасы связанного кислорода в гидросфере исключительно велики), горных пород, многих минералов и солей, содержится в жирах, белках и углеводах, из которых состоят живые организмы. Практически весь свободный кислород Земли возник и сохраняется в результате процесса фотосинтеза.

Физические свойства.

Кислород- газ без цвета, вкуса и запаха, немного тяжелее воздуха. В воде малорастворим (в 1 л воды при 20 градусах растворяется 31 мл кислорода), но всё же лучше, чем другие газы атмосферы, поэтому вода обогащается кислородом. Плотность кислорода при нормальных условиях 1,429г/л. При температуре -1830 С и давлении 101,325 кПа кислород переходит в жидкое состояние. Жидкий кислород имеет голубоватый цвет, втягивается в магнитное поле, а при -218,7°С, образует синие кристаллы.

Природный кислород имеет три изотопа О16 , О17, О18.

*Аллотропия-* способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся лишь числом атомов в молекуле, либо строением.

Озон О3 – существует в верхних слоях атмосферы на высоте 20-25 км от поверхности Земли и образует так называемый «озоновый слой», который защищает Землю от губительного ультрафиолетового излучения Солнца; бледно-фиолетовый, ядовитый в больших количествах газ со специфическим, резким, но приятным запахом. Температура плавления равна-192,70 С, температура кипения-111,90 С. В воде растворим лучше кислорода.

Озон - сильный окислитель. Его окислительная активность основана на способности молекулы разлагаться с выделением атомного кислорода:

О3 =О2 + О

Он окисляет многие простые и сложные вещества. С некоторыми металлами образует озониды, например озонид калия:

К + О3 = КО3

Озон получают в специальных приборах - озонаторах. В них под действием электрического разряда происходит превращение молекулярного кислорода в озон:

3О2 = 2О3

Аналогичная реакция происходит и под действием грозовых разрядов.

Применение озона обусловлено его сильными окислительными свойствами: он используется для отбеливания тканей, обеззараживания питьевой воды, в медицине как дезинфицирующее средство.

Вдыхание озона в больших количествах вредно: он раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных органов.

Химические свойства .

В химических реакциях с атомами других элементов (кроме фтора) кислород проявляет исключительно окислительные свойства

Важнейшее химическое свойство - способность образовывать оксиды почти со всеми элементами. При этом с большинством веществ кислород реагирует непосредственно, особенно при нагревании.

В результате этих реакций, как правило, образуются оксиды, реже – пероксиды:

2Са + О2=2СаО

2Ва + О2 =2ВаО

2Na + O2 = Na2O2

Кислород не взаимодействует непосредственно с галогенами, золотом, платиной, их оксиды получаются косвенным путем. При нагревании сера, углерод, фосфор горят в кислороде.

Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при температуре 12000 С или в электрическом разряде:

N2 + О2 = 2NО

С водородом кислород образует воду:

2Н2 + О2= 2Н2О

В процессе этой реакции выделяется значительное количество теплоты.

Смесь двух объемов водорода с одним кислорода при поджигании взрывается; она носит название гремучего газа.

Многие металлы при контакте с кислородом воздуха подвергаются разрушению - коррозии. Некоторые металлы в обычных условиях окисляются лишь с поверхности (например, алюминий, хром). Образующаяся пленка оксида препятствует дальнейшему взаимодействию.

4Al + 3O2 = 2Al2O3

Сложные вещества при определенных условиях также взаимодействуют с кислородом. При этом образуются оксиды, а в некоторых случаях - оксиды и простые вещества.

СН4+2О2=СО2+ 2Н2О

Н2S+О2=2SО2 +2Н2О

4NН3+ЗО2=2N2+6Н2О

4CH3NH2 + 9O2 = 4CO2 + 2N2 + 10H2O

При взаимодействии со сложными веществами кислород выступает в качестве окислителя. На окислительной активности кислорода основано его важное свойство- способность поддерживать *горение* веществ.

С водородом кислород образует также соединение – пероксид водорода Н2О2 – бесцветная прозрачная жидкость со жгучим вяжущим вкусом, хорошо растворимая в воде. В химическом отношении пероксид водорода очень интересное соединение. Характерна его малая устойчивость: при стоянии медленно разлагается на воду и кислород:

Н2О2 = Н2О+ О2

Свет, нагревание, присутствие щелочей, соприкосновение с окислителями или восстановителями ускоряют процесс разложения. Степень окисления кислорода в пероксиде водорода = - 1, т.е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в воде (-2) и в молекулярном кислороде (0), поэтому пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Окислительные свойства пероксида водорода выражены гораздо сильнее, чем восстановительные, и проявляются они в кислой, щелочной и нейтральной средах.

H2O2 + 2KI + H2SO4 = K2SO4 + I2 + 2H2O

**3. Сера, распространение в природе, способы получения, физические и химические свойства.**

Сера 16S расположена в 3 малом периоде, 6 группе, главной подгруппе.

Аr (S) = 32

Электронная конфигурация 1s22s22p63s23p4

В основном состоянии у атома серы на внешнем энергетическом уровне находится 2 электрона. В возбужденном состоянии спаренные электроны *s-*  и *p* – орбиталей могут переходить на свободные орбитали 3*d –*подуровня.

Возможные степени окисления: -2, 0, +4, +6.

Распространение в природе

Сера достаточно широко распространена в природе: массовая доли этого элемента в земной коре составляет 0,05%. Сера встречается в природе в виде простого вещества (самородная сера) и входит в состав многих минералов - сульфидов. Из них наиболее распространенные: пирит FeS2, халькопирит FеСuS2, киноварь HgS, медный блеск CuS, свинцовый блеск PbS, мирабилит (глауберова соль) Na2SO4∙10Н2O, гипс CaSO4∙ 2H2O. Сера входят в состав нефти, каменного угля, содержится в растительных и животных организмов (в составе белков).

Способы получения

Добыча серы производится из природных ее залежей или выплавкой из серосодержащих горных пород.

В лаборатории серу можно получить при неполном сгорании сероводорода или при сливании растворов сероводородной и сернистой кислот:

2H2S + O2 = 2H2O + 2S

2H2S + H2SO3 = 3H2O + 3S

Физические свойства

Известны три аллотропные модификации серы: α- сера, или ромбическая, β-сера, или моноклинная, и пластическая, или каучукоподобная.

Это кристаллические вещества, которые различаются формой кристаллов и некоторыми физическими свойствами.

Наиболее устойчивая модификация - ромбическая, именно в таком виде сера встречается в природе в свободном состоянии. Ромбическая сера состоит из циклических молекул S8, в которых атомы серы соединены одинарными ковалентными связями.

Ромбическая сера – твердое кристаллическое вещество желтого цвета, не растворяется в воде, хорошо растворяется в сероуглероде CS2, и некоторых других органических растворителях, температура ее плавления +112,8 0C, плотность 2,07 г/см 3

Моноклинная сера окрашена в темно- желтый цвет, температура плавления 119,30С, плотность 1,96 г/см3.

При быстром охлаждении расплавленной серы образуется еще одна аллотропная модификация - пластическая сера, которая состоит из длинных молекул Sx (число *x* равно нескольким тысячам)

Химические свойства

Сера – типичный активный неметалл. Она реагирует с простыми и сложными веществами. В химических реакциях может быть как окислителем, так и восстановителем. Это зависит от окислительно-восстановительных свойств, с которыми она реагирует.

S0 +2e- → S-2  (окислитель, при взаимодействии с водородом, металлами, некоторыми неметаллами, имеющими меньшую ЭО)

- 2e- → S+2

- 4e- → S+4

- 6e- → S+6

- 4e- → S+4

- 6e- → S+6

(восстановитель,

при взаимодействии

с кислородом, галогенами, кислотами-окислителями)

S0

1. взаимодействие с металлами

Сера, как типичный неметалл, взаимодействует со многими неметаллами, образуя сульфиды:

2Na + S = Na2S

Fе + S = FeS

Эти реакции протекают, как правила, при нагревании.

2. взаимодействие с неметаллами

Сера реагирует со многими неметаллами (кислородом, водородом, углеродом, галогенами и др.). При взаимодействии с кислородом она образует оксид серы (IV) или диоксид серы, а с водородом – сероводород:

S + 02 = S02

Н2 + S = H2S

Реакции серы с неметаллами идут при нагревании.

3. взаимодействие с кислотами

Сера взаимодействует с кислотами, являющимися сильными окислителями, например с концентрированными азотной и серной кислотами:

S + 6НNО3 = Н2SO4+ 6NO2 + 2Н2О

(конц.)

S + 4НNО3 = Н2SO4 + 4NO

(разб.)

S + 2H2SO4 = 3SO2+ 2Н2О;

(конц.)

4. взаимодействие со щелочами (ОВР, диспропорционирования)

Сера растворяется в водных растворах щелочей при нагревании, например:

3S + 6NаОН == 2Na2S + Nа2SО3 + 3Н2О;

**5. Соединения серы -2, +4, +6. Качественные реакции на сульфиды, сульфиты, сульфаты.**

**Сероводород – H2S**

Получение при взаимодействии:

1. водорода с серой при t – 3000

H2+S = H2S

2. при действии на сульфиды минеральных кислот:

Na2S+2HCl =2 NaCl+H2S↑

Физические свойства:

газ без цвета, с запахом тухлых яиц, ядовит, тяжелее воздуха, растворяясь в воде, образует слабую сероводородную кислоту.

Химические свойства

*Кислотно-основные свойства*

1. Раствор сероводорода в воде – сероводородная кислота – является слабой двухосновной кислотой, поэтому диссоциациирует ступенчато:

H2S ↔ HS- + H+

HS- ↔H- + S2-

2.Сероводородная кислота имеет общие свойства кислот, реагирует с металлами, основными оксидами, основаниями, солями:

H2S + Ca = CaS + H2

H2S + CaO = CaS + H2O

H2S + 2NaOH = Na2S + 2H2O

H2S + CuSO4 = CuS↓ + H2SO4

Все кислые соли – гидросульфиды – хорошо растворимы в воде. Нормальные соли- сульфиды - растворяются в воде по–разному: хорошо растворимыми являются сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, сульфиды остальных металлов в воде нерастворимы, а сульфиды меди, свинца, ртути и некоторых других тяжелых металлов не растворяются даже в кислотах (кроме азотной кислоты)

CuS+4HNO3=Cu(NO3)2 +3S+2NO+2H2O

Растворимые сульфиды подвергаются гидролизу – по аниону.

Na2S ↔ 2Na+ + S2-

S2-+HOH ↔HS-+OH-

Na2S + Н2О ↔ NaНS + NaOH

Качественной реакцией на сероводородную кислоту и её растворимые соли (т.е. на сульфид-ион S2-) является взаимодействие их с растворимыми солями свинца, при этом образуется осадок PbS черного цвета

Na2S + Pb(NO3)2 = 2NaNO3 + PbS↓

Pb2+ + S2- = PbS↓

*Окислительно-восстановительные свойства*

Проявляет только восстановительные свойства, т.к. атом серы имеет низшую степень окисления -2

1. с кислородом

а) с недостатком

2H2S-2+O20 = S0+2H2O-2

б) с избытком кислорода

2H2S+3O2=2SO2+2H2O

2. с галогенами (обесцвечивание бромной воды)

H2S-2+Br2=S0+2HBr-1

3. с конц. HNO3

H2S+2HNO3 (к) = S+2NO2+2H2O

б) с сильными окислителями (KMnO4, K2CrO4 в кислой среде)

2KMnO4+3H2SO4+5H2S = 5S+2MnSO4+K2SO4+8H2O

в) сероводородная кислота окисляется не только сильными окислителями, но и более слабыми, например, солями железа (III), сернистой кислотой и т.д.

2FeCl3 + H2S = 2FeCl2 + S + 2HCl

H2SO3 + 2H2S = 3S + 3H2O

**SO2 - оксид серы (IV), диоксид серы, сернистый газ, сернистый ангидрид**

Получение

1. горение серы в кислороде.

S+O2=SO2

2. горение сероводорода в избытке О2

2H2S+3O2 = 2SO2+2H2O

3. окисление сульфидов

2CuS+3O2 = 2SO2+2CuO

4. взаимодействие сульфитов с кислотами

Na2SO3+H2SO4=Na2SO4+SO2+H2O

5. взаимодействие металлов ряду активности после (Н2) с конц. H2SO4

Cu+2H2SO4 = CuSO4 + SO2 +2H2O

Физические свойства

Газ, без цвета, с удушливым запахом жженой серы, ядовит, тяжелее воздуха более, чем в 2 раза, хорошо растворим в воде (при комнатной температуре в одном объеме растворяется около 40 объемов газа).

Химические свойства:

*Кислотно-основные свойства*

SO2 – типичный кислотный оксид.

1.со щелочами, образуя два типа солей: сульфиты и гидросульфиты

2KOH+SO2 = K2SO3+H2O

KOH+SO2 = KНSO3+H2O

2.с основными оксидами

K2O+SO2 = K2SO3

3. с водой образуется слабая сернистая кислота

H2O+SO2 = H2SO3

Сернистая кислота существует только в растворе, является слабой кислотой,

обладает всеми общими свойствами кислот.

4. качественная реакция на сульфит – ион – SO32 – действие минеральных кислот

Na2SO3+2HCl= 2Na2Cl+SO2+H2O запах жженой серы

*Окислительно-восстановительные свойства*

В ОВР может быть как окислителем, так и восстановителем, потому что атом серы в SO2 имеет промежуточную степень окисления +4.

Как окислитель:

SO2 + 2H2S = 3S + 2H2S

Как восстановитель:

2SO2+O2 = 2SO3

Cl2+SO2+2H2O = H2SO4+2HCl

2KMnO4+5SO2+2H2O = K2SO4+2H2SO4+2MnSO4

**Оксид серы (VI) SO3  (серный ангидрид)**

Получение:

Окисление сернистого газа

2SO2  + О2 = 2SO3 (*t0, kat*)

Физические свойства

Бесцветная жидкость, при температуре ниже 170С превращается в белую кристаллическую массу. Термически неустойчивое соединение, полностью разлагается при 7000С. Хорошо растворим в воде, в безводной серной кислоте и реагирует с ней с образованием олеума

SO3+ H2SO4 = H2S2O7

Химические свойства

*Кислотно-основные свойства*

Типичный кислотный оксид.

1.со щелочами, образуя два типа солей: сульфаты и гидросульфаты

2KOH+SO3 = K2SO4+H2O

KOH+SO3 = KНSO4+H2O

2.с основными оксидами

СаО+SO2 = СаSO4

3. с водой

H2O+SO3 = H2SO4

*Окислительно-восстановительные свойства*

Оксид серы (VI) – сильный окислитель, обычно восстанавливается до SO2

3SO3 + H2S = 4SО2 + H2O

**Серная кислота H2SO4**

Получение серной кислоты

В промышленности кислоту получают контактным способом:

1. обжиг пирита

4FeS2 +11O2 = 2Fe2O3 + 8SO2↑

2. окисление SO2 в SO3

2SO2  + О2 = 2SO3 (*t0, kat*)

3. растворение SO3 в серной кислоте

*n*SO3 + H2SO4 = H2SO4 ∙ *n*SO3 (олеум)

H2SO4 ∙ *n*SO3 + Н2О = H2SO4

Физические свойства

H2SO4  - тяжелая маслянистая жидкость, без запаха и цвета, гигроскопична. Смешивается с водой в любых отношениях, при растворении концентрированной серной кислоты в воде выделяется большое количество теплоты, поэтому её надо осторожно приливать в воду, а не наоборот (сначала вода, потом кислота, иначе случится большая беда)

Раствор серной кислоты в воде с содержанием H2SO4 менее 70% обычно называют разбавленной серной кислотой, более 70% - концентрированной.

Химические свойства

*Кислотно-основные*

Разбавленная серная кислота проявляет все характерные свойства сильных кислот. В водном растворе диссоциирует:

H2SO4 ↔ 2H++ SO42-

1. с основными оксидами

MgO + H2SO4 = MgSO4 + H2O

2. с основаниями

2NaOH +H2SO4 = Na2SO4 + 2H2O

3. с солями

BaCl2 + H2SO4 = BaSO4↓ + 2HCl

Ba2+ + SO42- = BaSO4↓ (белый осадок)

Качественная реакция на сульфат-ион SO42-

Благодаря более высокой температуры кипения, по сравнению с другими кислотами серная кислота при нагревании вытесняет их из солей:

NaCl + H2SO4 = HCl↑+ NaHSO4

*Окислительно-восстановительные свойства*

В разбавленной H2SO4  окислителями являются ионы Н+, а в концентрированной – сульфат –ионы SO42

В разбавленной серной кислоте растворяются металлы, находящиеся в ряду активности до водорода, при этом образуются сульфаты и выделяется водород

Zn + H2SO4 = ZnSO4+ H2↑

Концентрированная серная кислота – энергичный окислитель особенно при нагревании. Она окисляет многие металлы, неметаллы, неорганические и органические вещества.

**H2SO4 (к) окислитель S+6**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Активные | Средней активности | малоактивные | |
| реагирует | реагирует  пассивирует Al, Fe, Cr из-за пленки оксидов | реагирует  Cu, Hg | не реагирует  Ag,Au,Pt |
| Кислота восстанавливается в основном до следующих продуктов | | | |
| H2S | Н2S  S | SO2 | - |

С более активными металлами серная кислота в зависимости от концентрации может восстанавливаться до разнообразных продуктов

Zn + 2H2SO4 = ZnSO4 + SO2 + 2H2O

3Zn + 4H2SO4 = 3ZnSO4 + S + 4H2O

4Zn + 5H2SO4 = 4ZnSO4 + H2S + 4H2O

Концентрированная серная кислота окисляет некоторые неметаллы (серу, углерод, фосфор и др.), восстанавливаясь до оксида серы (IV)

S + 2H2SO4 = 3SO2↑ + 2H2O

C + 2H2SO4 = 2SO2↑ + CO2↑ + 2H2O

Взаимодействие с некоторыми сложными веществами

H2SO4+ 8HI = 4I2 + H2S + 4 H2O

H2SO4 + 2HBr = Br2 + SO2 + 2H2O

Соли серной кислоты

2 типа солей: сульфаты и гидросульфаты

Соли серной кислоты имеют все общие свойства солей. Особенным является их отношение к нагреванию. Сульфаты активных металлов (Na, K, Ba) не разлагаются даже при нагревании свыше 10000С, соли менее активных металлов (Al, Fe, Cu) разлагаются даже при небольшом нагревании

CuSO4 = CuO + SO3

**Тиосерная кислота. Тиосульфат натрия.**

Н2S2O3 – тиосерная кислота

Содержит серу в разных степенях окисления S+6  и S-2

Na2S2O3 – натрия тиосульфат

Физические свойства

белое кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде, на свету разлагается.

Химические свойства

1. подвергается гидролизу по аниону
2. реагирует с йодом

2Na2S2O3+I2=2NaI+Na2S4O6 – обесцвечивание.

1. с кислотами.

Na2S2O3+H2SO4=Na2SO4+H2S2O3

H2S2O3 → S + SO2 + Н2О

Образующаяся тиосерная кислота H2S2O3 неустойчива и разлагается на S, SO2 и Н2О, при этом наблюдается помутнение раствора за счет выделившейся серы

Эта реакция является качественной реакцией на тиосульфат – ион S2O32-

4. благодаря наличию S-2 является сильным восстановителем

Na2S2O3+ Br2 + H2O = 2HBr + S + Na2SO4

**Контрольные вопросы для закрепления:**

1. Назовите возможные валентности и степени окисления для халькогенов.

2. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства сероводорода.

3. Установите соответствие

Определяемый ион Качественный реактив Признак реакции

1. S2- a) Ba2+ а) запах жженной серы

2. SO32- b) H+  б) белый осадок

3. SO42- c) Pb2+ в) черный осадок

4. S2O32-  г) помутнение раствора

**Рекомендуемая литература**

Обязательная

Пустовалова Л.М., Никанорова И.Е*.*Неорганическая химия. Ростов-на-Дону. Феникс. 2005. –352с. гл. 2.1 с. 198-230

Дополнительная

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.:Высшая школа, 2009.- 368с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. КноРус, 2009.-436 с.
3. Ерохин Ю.М. Химия. Учебник для студ. Сред проф.образ.-М.: Академия, 2006.- 384с.

Электронные ресурсы

1. Открытая химия: полный интерактивный курс химии для уч-ся школ, лицеев, гимназий, колледжей, студ. технич.вузов: версия 2.5-М.: Физикон, 2006. Электронный оптический диск CD-ROM
2. .1С: Репетитор – Химия, для абитуриентов, старшеклассников и учителей, ЗАО «1С», 1998-2005. Электронный оптический диск CD-ROM
3. Химия. Основы теоретической химии. [Электронный ресурс]. URL: <http://chemistry.narod.ru/himiya/default.html>
4. Электронная библиотека учебных материалов по химии [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/>