

§ 32. Элементы VIA-группы. Кислород и сера

Кислород и сера как химические элементы

Элементы VIA-группы кислород ${}_8\text{O}$, сера ${}_{16}\text{S}$, селен ${}_{34}\text{Se}$ и теллур ${}_{52}\text{Te}$ имеют общее название халькогены, что в переводе означает «рождающие руду». Действительно, подавляющее число природных минералов содержит кислород либо серу, например магнетит Fe_3O_4 , халькопирит CuFeS_2 .

Как вам известно, кислород — самый распространённый элемент на Земле, он составляет 49 % от массы земной коры.

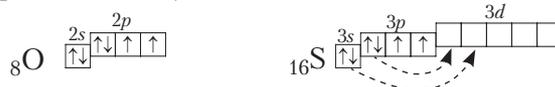
Сера — шестнадцатый по распространённости элемент, встречается как в виде соединений, так и в самородном состоянии (табл. 26).

8
O
кислород
1s ² 2s ² 2p ⁴ 15,9994
16
S
сера
[Ne] 3s ² 3p ⁴ 32,066

Таблица 26. Химические элементы халькогены

Элемент	Радиус атома, нм	χ	Степени окисления	Природные соединения
Кислород ${}_8\text{O}$	0,073	3,5	-2, -1, 0, +2	O_2 , O_3 , H_2O , минералы, органические соединения
Сера ${}_{16}\text{S}$	0,104	2,6	-2, -1, 0, +4, +6	Сера самородная S, медный колчедан (халькопирит) CuFeS_2 , железный колчедан (пирит) FeS_2 , глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, белки
Селен ${}_{34}\text{Se}$	0,117	2,5	-2, 0, +4, +6	Селен самородный Se (встречается изредка), соединения с железом, свинцом, ртутью (селениды) в сульфидных месторождениях, органические соединения — селенобелки
Теллур ${}_{52}\text{Te}$	0,137	2,1	-2, 0, +4, +6	Теллур самородный Te (в месторождениях серы и селена), соединения с медью, свинцом, цинком, серебром, золотом (теллуриды) в месторождениях соответствующих металлов

На внешнем электронном слое, общая конфигурация которого ns^2np^4 , атомы халькогенов имеют по 6 электронов, из которых два неспаренных на p-подуровне (Приложение 1):



Из приведённых электронных конфигураций внешнего электронного слоя атомов кислорода, серы следует, что низшая степень окисления этих халькогенов -2 . Сера проявляет положительные степени окисления $+4$, $+6$ при возбуждении s - и p -электронов внешнего слоя на d -подуровень. Сера по электроотрицательности уступает галогенам (кроме йода), азоту и кислороду. Кислород, будучи вторым после фтора по электроотрицательности, проявляет положительную степень окисления $+2$ только в соединении со фтором ${}^{+2}\text{OF}_2$.



Неприятные запахи, ощущаемые при гниении трупов животных, можно объяснить выделением соединений серы (меркаптанов и сероводорода), которые образуются при разложении белков.

Кислород как простое вещество

Кислород существует в природе в виде двух простых веществ (аллотропных модификаций) молекулярного строения — кислорода O_2 и озона O_3 . В молекуле кислорода существует двойная ковалентная неполярная связь (рис. 29, 72).

Физические свойства кислорода. Кислород мало растворим в воде: при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в 1 дм^3 воды растворяется 31 см^3 кислорода. Тем не менее этого хватает для дыхания рыб в водоёмах. Жидкий кислород — подвижная, слегка голубоватая жидкость, кипящая при температуре $-183\text{ }^\circ\text{C}$. Твёрдый кислород представляет собой синие кристаллы, плавящиеся при ещё более низкой температуре $-219\text{ }^\circ\text{C}$.

Химические свойства кислорода. Кислород во всех реакциях, кроме взаимодействия со фтором, проявляет свойства окислителя. При окислении кислородом простых и сложных веществ образуются, как правило, оксиды.

1. Кислород взаимодействует с *металлами*:

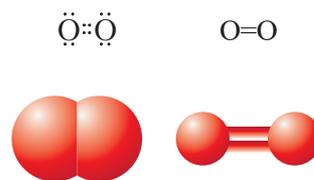
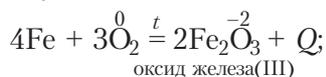
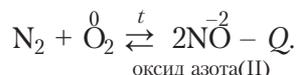
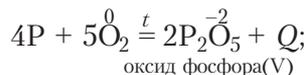


Рис. 72. Электронная и структурная формулы, масштабная и шаростержневая модели молекулы кислорода

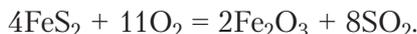
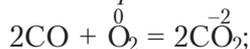
Он окисляет практически все металлы, кроме серебра, золота и платины. С активными металлами кислород может образовывать не только оксиды, но и пероксиды (Na_2O_2), надпероксиды (KO_2) или другие бинарные соединения.

2. Реагируя с *неметаллами*, кислород образует кислотные или несолеобразующие оксиды:

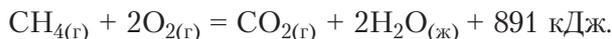


С хлором, бромом и йодом кислород не реагирует.

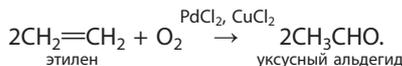
3. Кислород окисляет *сложные неорганические и органические вещества*:



При этом отметим, что горение углеводородов используют как источник тепловой энергии:

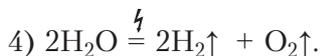
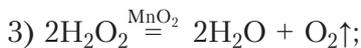
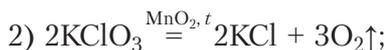


В органическом синтезе кислород широко применяется в реакциях *каталитического окисления*:



Получение кислорода

В промышленности кислород получают разделением жидкого воздуха, небольшие порции хранят в баллонах голубого цвета, а в лабораториях — в газометрах (рис. 73). Важнейшим лабораторным способом его получения служит разложение некоторых кислородсодержащих веществ — перманганата калия, бертолетовой соли, воды, пероксида водорода:



В сосуды кислород собирают методом вытеснения воды или воздуха (рис. 74).



Рис. 73. Хранение кислорода в баллонах и газометре

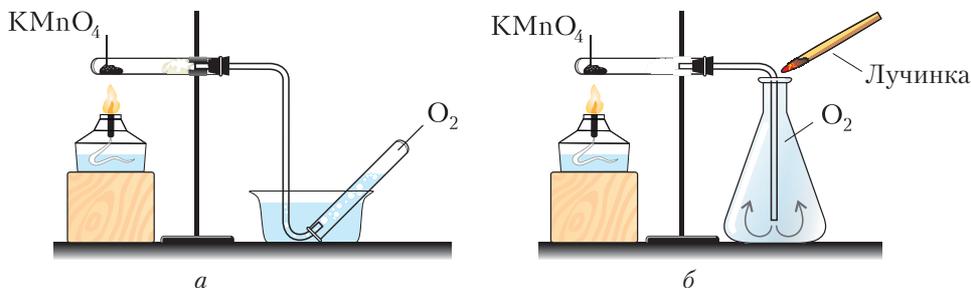


Рис. 74. Получение кислорода разложением перманганата калия и сбориение газа методом: *а* — вытеснением воды, *б* — вытеснением воздуха

Озон

Озон — газ с резким запахом, имеет бледно-голубой цвет, в жидком состоянии — синий. В процессе реакций озон распадается с образованием атомарного кислорода:



поэтому по сравнению с кислородом обладает большей химической активностью. В природе озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10–30 км — под действием ультрафиолетового излучения. Озоновый слой над поверхностью Земли задерживает коротковолновое ультрафиолетовое излучение Солнца, вредное для живых организмов.



Озон образуется при работе лазерных принтеров, источников рентгеновского и ультрафиолетового излучения. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³. Характерный запах озона начинает ощущаться уже при концентрациях 0,004–0,010 мг/м³, то есть во много раз ниже гигиенического норматива, что важно для персонала, работающего с озоном.

Воду обеззараживают хлорированием или озонированием. Озонирование воды более безопасно для человеческого организма, чем хлорирование.

Сера

Состав и строение молекулы серы. Молекулы кристаллической серы имеют форму замкнутых циклов. Если расплавленную серу вылить в стакан с холодной водой (быстро охладить), то образуется пластическая сера. Её молекулы представляют собой длинные цепи (рис. 75). Пластическая сера неустойчива и уже через несколько часов после получения превращается в жёлтые кристаллы ромбической серы как наиболее устойчивой из аллотропных модификаций.



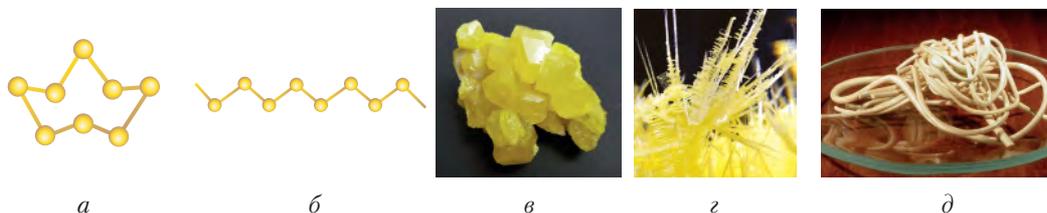


Рис. 75. Структура молекул и внешний вид серы различных модификаций: а — молекулы S₈, б — цепи атомов пластической серы, в — кристаллы ромбической серы, г — кристаллы моноклинной серы, д — пластическая сера

Известно несколько аллотропных модификаций серы: две кристаллические — моноклинная S₈ ($T_{\text{пл.}} = 119,3 \text{ }^\circ\text{C}$) и ромбическая S₈ ($T_{\text{пл.}} = 112,8 \text{ }^\circ\text{C}$), а также пластическая S_∞ (рис. 75). Наиболее устойчива при комнатной температуре ромбическая сера.

Химические свойства. Сера — достаточно активный неметалл. При нагревании легко окисляется кислородом и галогенами, реагирует как окислитель с водородом и металлами (кроме золота и платины):

Сера как восстановитель	Сера как окислитель
$\overset{0}{\text{S}} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \overset{+4}{\text{SO}}_2 + Q \text{ (оксид серы(IV))}$	$\overset{0}{\text{S}} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \overset{-2}{\text{H}_2\text{S}} \text{ (сероводород);}$ $\text{Zn} + \overset{0}{\text{S}} \xrightarrow{t} \overset{-2}{\text{ZnS}} \text{ (сульфид цинка);}$ $2\text{Al} + 3\overset{0}{\text{S}} \xrightarrow{t} \overset{-2}{\text{Al}_2\text{S}_3} \text{ (сульфид алюминия)}$

Применение кислорода и серы. Наиболее значимые области применения кислорода и серы указаны в таблице 27.

Таблица 27. Области применения кислорода, озона и серы

O ₂	Сварка и резка металлов. Окислитель ракетного топлива. Дыхательные смеси — космос, подводные лодки, медицина. Химическая промышленность — получение оксидов, кислот и др. Органический синтез — альдегиды, карбоновые кислоты. Металлургия
O ₃	Отбеливающее средство. Дезинфицирующее средство в медицине. Обеззараживание питьевой воды и сточных вод
S	Производство серной кислоты. Производство резины. Производство спичек. Производство красителей, пигментов

Кислород нашёл применение в дыхательных аппаратах (рис. 76).

Электронная конфигурация валентного слоя халькогенов ns^2np^4 . Низшая степень их окисления –2.

Кислород как окислитель реагирует с простыми и сложными веществами, образуя, как правило, оксиды.

Сера является окислителем в реакциях с металлами и водородом, но восстановителем в реакции с кислородом.



Рис. 76. Портативный аппарат искусственной вентиляции лёгких (ИВЛ)

Вопросы, задания, задачи

1. Перечислите наиболее характерные степени окисления: а) кислорода; б) серы; в) селена. Приведите примеры соответствующих соединений.
2. Назовите аллотропные модификации: а) кислорода; б) серы.
3. Составьте формулы оксидов и сульфидов лития, магния, алюминия.
4. Рассчитайте массу порции серы количеством 3,5 моль.
5. Заполните таблицу «Кислород и сера в окислительно-восстановительных реакциях», составив уравнения соответствующих реакций.

Реагенты	Кислород	Сера
H ₂		
Mg		
Ca		
Fe		
Li		
Na		

6. Составьте 10 уравнений возможных реакций между веществами, формулы которых Ba, K, Pt, ZnS, S, H₂, O₂. Укажите при этом степени окисления элементов.

7. Чему равен объём воздуха, необходимый для сжигания: а) серы массой 12 г; б) бутана объёмом 10 м³ (н. у.)?

8. Рассчитайте объём кислорода, который может быть получен при разложении бертолетовой соли массой 49 г.

9. Составьте уравнения реакций согласно схеме:

а) $\text{CH}_4 \xrightarrow{1} \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2} \text{H}_2 \xrightarrow{3} \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{4} \text{SO}_2$; б) $\text{KClO}_3 \xrightarrow{1} \text{O}_2 \xrightarrow{2} \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{3} \text{H}_2 \xrightarrow{4} \text{CH}_3\text{—CH}_3$.

10. При нагревании перманганата калия массой 3,16 г получен кислород объёмом 168 см³ (н. у.). Определите массовую долю разложившейся соли.



§ 33. Водородные соединения кислорода и серы

Важнейшими водородными соединениями кислорода и серы являются вода H_2O и сероводород H_2S . Кроме того, существуют и другие бинарные соединения кислорода и серы, например пероксид водорода H_2O_2 .

Вода

Вода — второе по распространённости на Земле химическое соединение. Запасы воды на Земле оцениваются в 1,4 млрд км³. Она составляет от 50 до 99 % массы растений, животных, человека.

Строение молекулы. Молекула воды имеет угловое строение, которое определяют четыре электронные орбитали внешнего электронного слоя атома кислорода: две из них образуют ковалентные полярные связи с атомами водорода, другие две содержат неподелённые электронные пары (рис. 77). Как вам известно, угол между направлениями связей Н—О в молекуле водяного пара составляет $104,5^\circ$ и молекулы представляют собой диполи (§ 14, рис. 33).

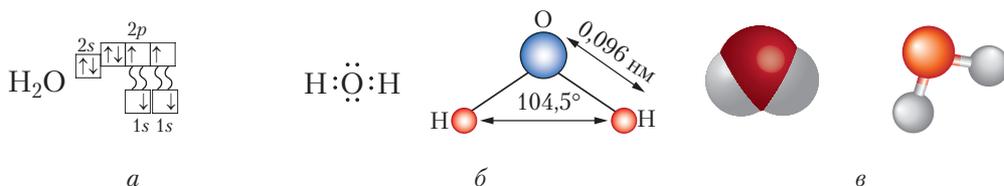


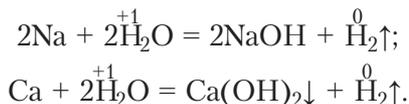
Рис. 77. Строение молекулы воды: *a* — электронно-графическая схема образования связей, *б* — электронная формула и угловое строение, *в* — масштабная и шаростержневая модели

Особенности физических свойств. Вода не имеет цвета, вкуса, запаха, обладает высокой теплоёмкостью. Вода существует в природе в трёх агрегатных состояниях (жидком, твёрдом, газообразном). Её температура плавления — 0°C , кипения — 100°C при $p = 101,325$ кПа. Между молекулами воды в жидком и твёрдом состояниях существуют прочные водородные связи (25 кДж/моль) (§ 17, рис. 43).

Вода, являясь очень слабым электролитом, практически не проводит электрический ток. На ионы распадаются приблизительно две молекулы из миллиарда (при 25°C): $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Химические свойства воды. Вода вступает в реакции со многими веществами как при комнатной температуре, так и при нагревании: металлами, основными и кислотными оксидами, органическими веществами. Рассмотрим некоторые особенности этих взаимодействий.

1. *Характер взаимодействия воды с металлами* зависит от активности металла. Так, щелочные и щёлочноземельные (Ca, Ba, Sr, Ra) металлы реагируют при комнатной температуре с образованием водорода и щёлочи:

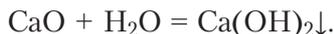


Большинство металлов, расположенных в ряду активности между алюминием и водородом, вступают в реакцию с парами воды с образованием водорода и оксидов металлов. Металлы, расположенные после водорода, ни при каких условиях с водой не реагируют. Более подробно вы изучите реакции взаимодействия металлов с водой в главе 7.

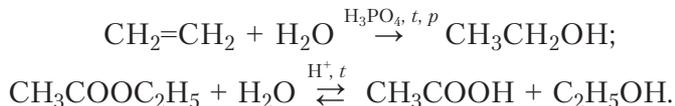
2. Взаимодействие воды с *кислотными оксидами* приводит к образованию кислот:



3. *Основные оксиды* щелочных и щёлочноземельных металлов в реакциях с водой образуют щёлочи:



4. С *органическими веществами* вода вступает в реакции гидратации (ненасыщенных соединений) и гидролиза (сложных эфиров, углеводов, белков). Например:



Гидролиз белков, ди- и полисахаридов, жиров — это первый этап усвоения (переваривания) пищи.



Сероводород

Строение молекулы. Строение молекулы сероводорода можно объяснить перекрыванием атомных $3p$ -орбиталей серы и $1s$ -орбитали атомов водорода (§ 14, рис. 32). При этом происходит отталкивание областей повышенной электронной плотности, возникших при образовании σ -связи. Вследствие этого валентный угол немного увеличивается — возрастает от 90° до 92° (рис. 78).

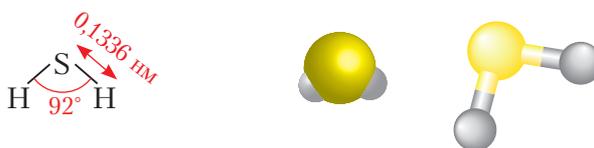
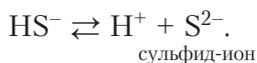


Рис. 78. Структурная формула, масштабная и шаростержневая модели молекулы сероводорода

Физические свойства. Сероводород — бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Он тяжелее воздуха и имеет более низкие температуры кипения ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и плавления ($-86\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с водой. В одном объёме воды растворяется три объёма сероводорода. При этом образуется раствор очень слабой кислоты — сероводородной:



Из уравнений диссоциации следует, что кислоте соответствуют два ряда солей — кислые (гидросульфиды, например NaHS , $\text{Ca}(\text{HS})_2$) и средние (сульфиды, например Na_2S , CaS).

Влияние на организм человека. Сероводород очень ядовит. При его вдыхании быстро наступает паралич дыхательных нервов, человек перестаёт ощущать запахи, что таит в себе смертельную угрозу. Попадая в кровь, сероводород разрушает гемоглобин и образует сульфид железа чёрного цвета — «кровь чернеет». Работать с сероводородом в лабораториях можно только в вытяжном шкафу.

В природе сероводород образуется в небольших количествах при гниении белков, содержится в вулканических газах, в атмосфере промышленных регионов. Сероводород тяжелее воздуха, поэтому скапливается в канализационных колодцах, ямах. Насчитывается немало случаев, когда пострадавшими становились рабочие, обслуживающие трубопроводы.

В организме сероводород образуется из аминокислоты — цистеина. *Эндогенный* (вырабатываемый внутри организма) сероводород является спазмолитиком — расслабляет гладкие мышцы, а также считается одним из важных факторов, защищающих организм от сердечно-сосудистых заболеваний.

Применение сероводорода и сульфидов. Сероводород находит ограниченное применение. Сероводородную воду и газообразный сероводород используют в аналитической химии для определения (осаждения) катионов металлов, сульфиды которых малорастворимы и нерастворимы.



Сульфиды многих металлов ярко окрашены: HgS, Ag₂S, PbS, CuS — чёрные, Sb₂S₃ — оранжевый, CdS — жёлтый, MnS — розовый, ZnS — белый. Сульфиды щелочных и щёлочноземельных металлов бесцветны.

Одной из основных причин потемнения картин старых мастеров является использование ими свинцовых белил. Взаимодействуя даже со следовым количеством сероводорода в воздухе, белила за несколько веков превращаются в чёрный сульфид свинца(II) PbS. При реставрации его окисляют пероксидом водорода: $\text{PbS}_{(\text{чёрный})} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_{4(\text{белый})} + 4\text{H}_2\text{O}$.

В технике сульфиды применяют как источники нетеплового излучения — люминофоры (CdS, ZnS), смазочные материалы (MoS₂), полупроводники (CuS, CdS, PbS и другие).

В медицине используют искусственные и природные сероводородные ванны, сероводородную минеральную воду.

В химической промышленности сероводород служит сырьём для получения серы, серной кислоты, сульфидов и серосодержащих органических соединений. Например, меркаптаны как одни из самых зловонных веществ служат добавкой к природному газу для обнаружения его утечки в трубопроводах.

Молекулы воды и сероводорода имеют угловое строение.

Вода реагирует при комнатной температуре с активными металлами, кислотными и основными оксидами.

Водный раствор сероводорода — слабая кислота.

Вопросы, задания, задачи

1. Назовите химические формулы водородных соединений кислорода и серы.
 2. Перечислите физические свойства: а) воды; б) сероводорода. Каково физиологическое воздействие сероводорода на организм?
 3. Опишите пространственное строение: а) молекулы воды; б) молекулы сероводорода. Сравните валентные углы в данных молекулах.
 4. Назовите вещества и укажите степени окисления атомов:
H₂S, H₂O₂, ZnS, FeS, Al₂S₃, NaHS.
 5. Составьте уравнения реакций:
а) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
б) $\text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_2 \rightarrow$; $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow$; $\text{H}_2\text{S} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$; $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$.
- На основании составленных уравнений реакций сделайте вывод о химических свойствах водородного соединения.
6. Составьте схему образования водородных связей: а) между молекулами воды; б) молекулами воды и метанола.
- Объясните, почему не растворяются в воде бензол, гексан.

7. Используя данные рисунка 44 из § 17, объясните:

а) изменение температуры кипения веществ в ряду $\text{H}_2\text{S} — \text{H}_2\text{Se} — \text{H}_2\text{Te}$;

б) аномально высокое значение температуры кипения воды.

8. Рассчитайте массовую долю сероводорода в сероводородной воде, полученной при растворении газа (н. у.) объемом 3 дм^3 в воде объемом 1 дм^3 ($4 \text{ }^\circ\text{C}$).

9. Через раствор, содержащий гидроксид натрия массой 20 г , пропустили сероводород объемом $11,2 \text{ дм}^3$ (н. у.). Определите молярную концентрацию соли в конечном растворе, если известно, что объем раствора равен $2,5 \text{ дм}^3$.

10. Сероводород объемом $1,12 \text{ дм}^3$ (н. у.) пропустили через раствор массой 125 г с массовой долей сульфата меди(II), равной 10% . Рассчитайте массовую долю соли в образовавшемся растворе.



§ 34. Кислородные соединения серы

Сера, проявляя степени окисления $+4$ и $+6$, образует два устойчивых оксида состава $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$ — оксид серы(IV), или сернистый газ, и $\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_3$ — оксид серы(VI).

Оксид серы(IV)

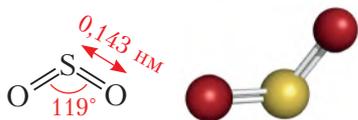


Рис. 79. Структурная формула и шаростержневая модель молекулы сернистого газа

Оксид серы(IV) $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$ — вещество молекулярного строения (рис. 79).

Физические свойства. Оксид серы(IV) при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом — запахом загорающейся спички. Газ токсичен. В одном объеме воды растворяется около 40 объемов газа при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, что гораздо ниже, чем в случае хлороводорода и аммиака. Температура его кипения намного выше, чем

у кислорода, и равна $-10 \text{ }^\circ\text{C}$. Газ легко сжижается при комнатной температуре уже при небольшом давлении, что позволяет хранить и транспортировать сжиженный газ в баллонах (рис. 80).

Химические свойства. В химических реакциях, протекающих без изменения степени окисления, оксид серы(IV) должен проявлять свойства кислотного оксида: с водой он должен образовывать кислоту, со щелочами и основными оксидами — соли. Поскольку низшая степень окисления серы равна -2 , а высшая $+6$, следует предположить, что для сернистого газа характерны реакции как с повышением степени окисления серы, так и с её понижением.