

8. Шеста А група елементи

(4 часа)

8. *VIB ģруѝа елементи*

кислород (O)

сулфур (S)

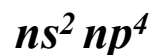
селен (Se)

телур (Te)

полониум (Po)

- O, S, и Se - *неметали*
- Te - *семиметал*
- Po - *радиоактивен метал*

- Заедничка електронска конфигурација на валентните електрони:



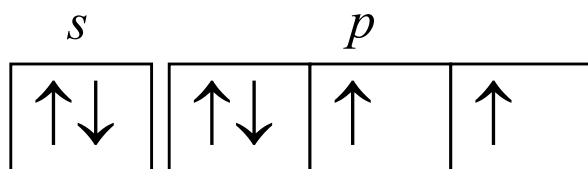
O: [He] $2s^2 2p^4$

S: [Ne] $3s^2 3p^4$

Se: [Ar] $4s^2 4p^4$

Te: [Kr] $5s^2 5p^4$

Po: [Xe] $6s^2 6p^4$

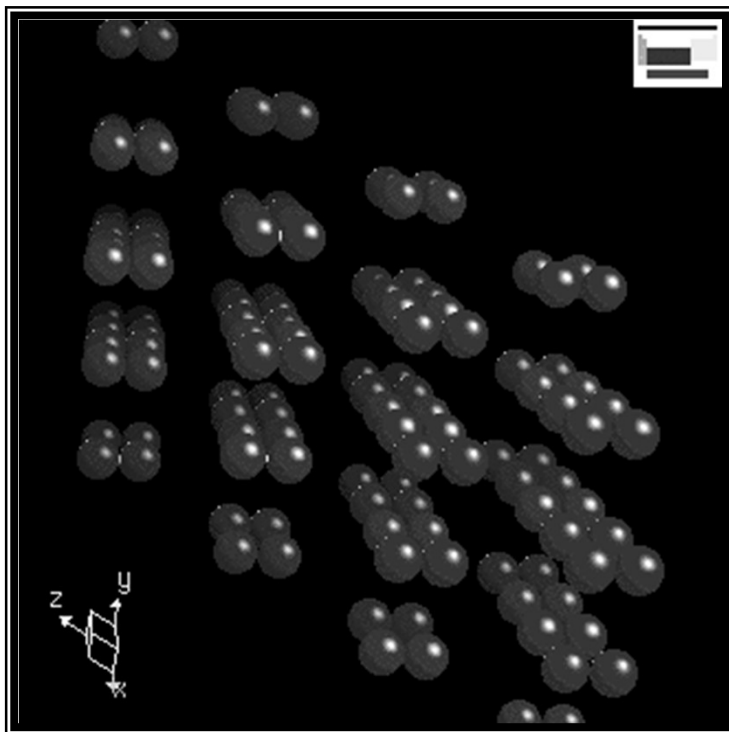


Шематски приказ на електронската конфигурација на валентните електрони на изолиран атом.

За формирање на двоатомски молекули во елементарните супстанции неопходно е формирање на двојна врска, преку препокривање на двете p орбитали, p_y и p_z . Меѓутоа, за да дојде до ваков вид на препокривање атомите мора да дојдат на доволно блиско растојание, односно атомите мора да имаат мал радиус. Овој услов е исполнет само кај кислородот (види ја табелата) па затоа тој воглавно постои во обик на O_2 молекули. Другите елементи на групата, заради поголемиот атомски радиус, не формираат X_2 молекули.

Некои карактеристики на атомите и елементарните супстанции на елементите на VIB група

<i>Симбол</i>	<i>Ковалентен радиус / nm</i>	<i>Јонски радиус X^{2-} / nm</i>	<i>Точка на топење / °C</i>	<i>Точка на вриење / °C</i>
O	0,074	0,14	-219	-183
S	0,104	0,184	119	444,6
Se	0,117	0,198	220	685
Te	0,137	0,221	450	1390
Po	0,153	-	-	-



Распоред на атомите во кристалната решетка на цврстиот кислород.

❑ Кислородот е еден од најраспространетите елементи на Земјата.

❑ Тој е првиот елемент според распространетоста во составот на сонцето.

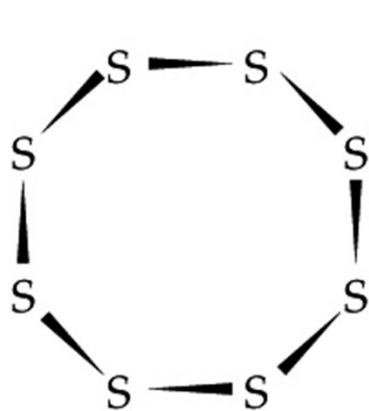
❑ Атмосферата на Марс содржи околу 0,15% кислород.

❑ Присуството на кислород во земјината атмосфера е причина за светлоцрвената и жолто-зелената нијанса на атмосферата во раните ујирински часови (во зората).

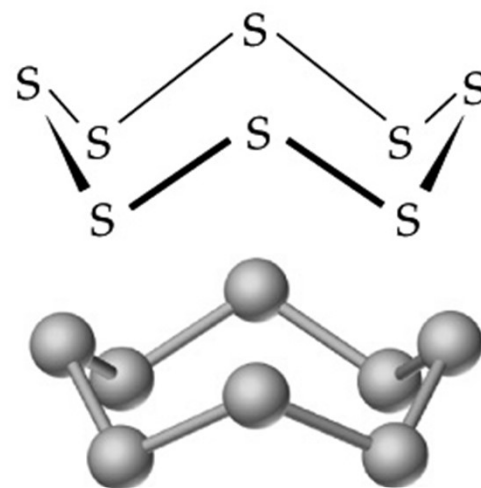
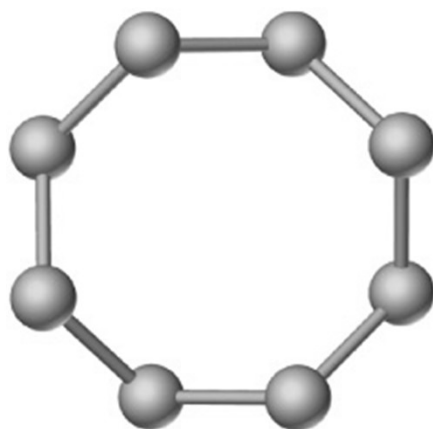
❑ Алојројската модификација на кислородот O_3 , позната како озон, игра извонредно важна улога во заштитата на земјата од штетното ултравиолетово зрачење што доаѓа од сонцето.

Молекулиите на другиите елементи имаат многу посложен состав. Кај нив, неопходно е да дојде до спарување на двата валентни *p* електрони, а при тоа да не се формираат двојни врски. За да ова биде исполнето постојат повеќе можности:

- Ако претпоставиме дека *p* орбиталите лежат во иста рамнина, тогаш е возможно да се формираат ***X₄ молекули***. Постоењето на *X₄* молекули е со сигурност утврдено кај S и Se.
- Доколку *p* орбиталите лежат во различни рамнини, тогаш е возможно формирање на прстенести ***X₈ молекули***. Прстенестата структура на *S₈* молекулата е прикажана на следната страна.
- Возможно е формирање на низи од молекули со неопределен број атоми.

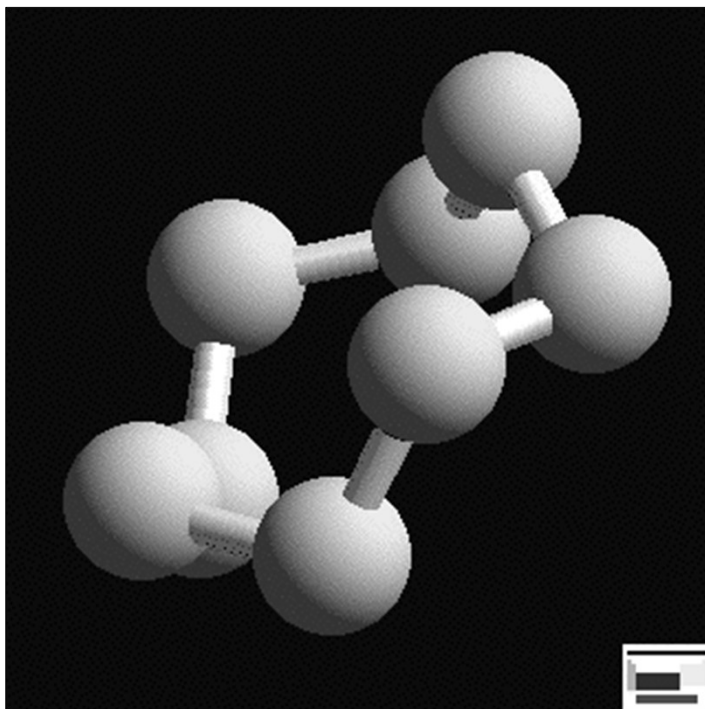


Поглед од горе
на молекулата S_8 .



Поглед од страна на
молекулата S_8 .

Шематски приказ на прстенестата S_8 молекула на сулфурот. Овој молекулски облик е типичен за S и Se. Додека **молекулиите на Te најчесто постојат како ланци со неодредена должина Te_n** . Од оваа причина многу е тешко да се утврди точната молекулска маса на телурот.



Уште еден шематски приказ на прстенестата S_8 молекула на сулфурот.

❑ Сулфурот се наоѓа во метеоритите и топли термални извори. Големи количини сулфур се наоѓаат близу до Голфскиот залив во САД.

❑ Месечината на планетата Јупитер е обоена заради содржината на различни облици на сулфур.

❑ Дейозоити од сулфур се наоѓаат и околу некои крајери на Месечината.

❑ Сулфурот е есенцијален елемент. Се наоѓа во составот на масиите, скелетната маса и протеините.

❑ Некои соединенија на сулфурот се особено отровни и опасни како што е H_2S .

❑ Присуството на SO_2 во атмосферата е причина за појава на кисели дождови.

- Можноста за постоење на повеќе молекулски облици е причина за постоење на повеќе алотропски модификации на елементарните супстанции на елементите на оваа група.
- Увид во хемиските својства на елементите на групата може да се добие врз основа на податоците во табелата.

Енергија на јонизација, коефициент на електрофилност и стандарден редокс потенцијал на елементите од VIB група

Симбол	Енергија на јонизација / eV					Коефициент на електро-негативноста	Стандарден редокс потенцијал $X \rightarrow H_2X$ E^0 / V
	I	II	III	IV	V		
O	13,6	35,1	54,8	77,4	113,8	3,5	+1,23
S	10,35	23,4	35,0	47,3	72,5	2,5	+0,14
Se	9,75	21,5	32,0	42,9	68,3	2,4	-0,4
Te	9,01	18,6	31	38	60	2,1	-0,72
Po	8,43	-	-	-	-	2,0	-1,0

- Енергиите на јонизација опаѓаат долж групата, но сепак тие се многу високи вредности и *ишешко е да се очекува иосиоење на иозиивни јони на овие елементи*. Возможно е да се очекува постоење на Te^{4+} јони, но тоа со ништо не е со сигурност потврдено. Причина за ова е и сложената структура на молекулите на Те. Само кај Ро е утврдено постоење на Po^{4+} јони.

- Електронегативноста опаѓа долж групата, меѓутоа многу е карактеристична *висока и вредност за О, и најлиот иад во вредноста иомеѓу О и S*. Само F има поголема електронегативност од О.

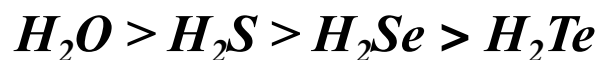
- Со идентичен скок се менува и вредноста на стандардниот редокс потенцијал. *Висока и иозиивна вредност за стандардниот редокс ииенцијал укажува на оксидациската моќ на елементот и неговата тенденција за образување на H_2X молекула*. Опаѓањето на тенденцијата за градење на H_2X молекула е резултат на се посложената градба на елементарните супстанции на овие елементи долж групата.

Преглед на соединенијата на елементите на VIB група

- ***Елементите во оваа група имаат шест валентни електрони.*** Според тоа, нивната ***максимална оксидациона состојба може да биде +6, а минималната оксидациона состојба -2.*** Други можни оксидациони состојби се: +2 и +4.
- ***Кислородот не гради соединенија со позитивен оксидационен број,*** заради неговата висока електронегативност. Исклучок можат да бидат само соединенијата со F, којшто е единствен елемент со повисока електронегативност од O.

Оксидациона состојба -2

- Најважни во оваа група се соединенијата со водородот: ***H₂O, H₂S, H₂Se и H₂Te.*** Од O до Te опаѓа електронегативноста, а со тоа опаѓа и разликата во електронегативноста помеѓу соодветниот елемент и H. Затоа, во истата насока опаѓа и стабилноста на овие соединенија:



- Стабилноста на овие соединенија може да се процени и врз основа на енергијата што се ослободува при нивното формирање директно од атомите што го сочинуваат соединението:

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$\Delta_f H / kJ mol^{-1}: -920$	-732	-612	-519

- Заради високата електронегативност на кислородот, *молекулите на вода имаат значително поларни врски и се меѓусебно асоцирани со водородни врски*. Од овие причини водата при обични услови е течност, додека останатите соединенија се гасови.

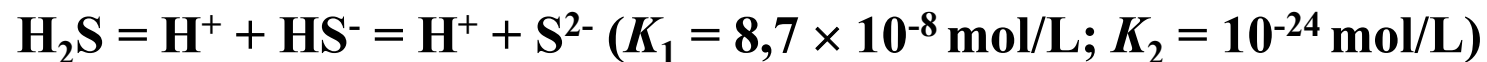
H_2S , H_2Se и H_2Te имаат непријатен мирис и се отровни гасови. Нивната токсичност расте од H_2S до H_2Te .

- *H_2O е многу слаб електролит, но сепак може да дисоцира во два ситејена:*



Покрај ова, познато ни е дека водата има амфотерни својства.

- H_2S , H_2Se и H_2Te се растворуваат во вода и нивните раствори покажуваат кисели својства:



- Јачината на H_2X киселините расте долж групата заради опаѓање на јачината на X-H врската. Како дипротонски киселини H_2X соединенијата градат два вида соли:

- ✓ *Хидроген соли, коишто се викаат хидроксиди (соли на H_2O киселината), хидрогенсулфиди (соли на H_2S), хидрогенселениди (соли на H_2Se киселината) и хидрогентелуриди (соли на H_2Te киселината);*
- ✓ *Неутрални соли, коишто се нарекуваат оксиди (соли на H_2O), сулфиди (соли на H_2S), селениди (соли на H_2Se) и телуриди (соли на H_2Te).*

Оксидациска состојба +4

Во оваа група спаѓаат оксидите од видот XO_2 , каде X е S , Se , Te или Po .

- ✓ **Оксидите на S и Se имаат кисел карактер** и со нивно растворување во вода се добиваат **сулфуресна, H_2SO_3 , и селенесна, H_2SeO_3 , киселина.**



- ✓ TeO_2 е цврста кристална супстанца којашто слабо се растворува во вода при обична температура. Сепак растворот реагира кисело заради формираната **телуресна киселина, H_2TeO_3 . TeO_2 е амфотерен оксид** и може да реагира и со киселини и со бази.

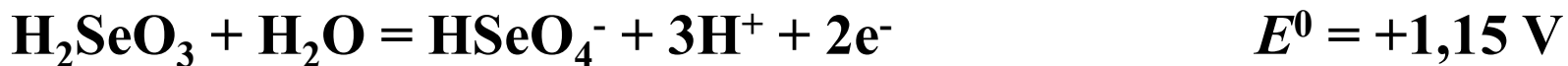
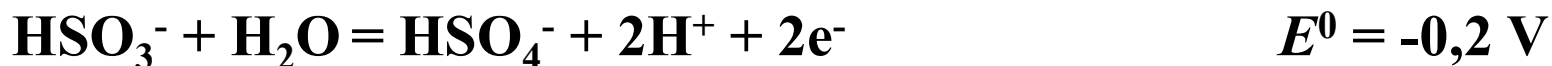
- **Јачинаџа на киселиниџе оџаѓа одејќи од S до Te:** $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_2\text{TeO}_3$.
Причината е пред се во намалување на електронегативноста одејќи од S до Te.
- Овој вид на киселини треба да покажуваат и **оксидациски и редуциски својсџва**.
 - ✓ **Оксидациски** - затоа што елементот што ја гради киселината може да се редуцира до понска оксидациска состојба;
 - ✓ **Редуциски** - затоа што елементот што ја гради киселината може да се оксидираат до повисока оксидациска состојба

Полуреакции на редуција на киселиниџе:



Важно! Потсети се на следниот факт од темата електрохемија: **Колку е вредносџа за сџандардниот редокс џоџенцијал џоѓолема (џоѓолема џозиџивна вредносџ), џолку е оксидираниот облик на редокс џарот џосилно оксидациско средсџво!** Тоа значи дека **оксидираниот облик има силна џенденција да џрима електџрони**, односно самиот да се редуцира, а со тоа игра улога на силно оксидациско средство. Од горните податоци следува дека **H_2SeO_3 е најсилно оксидациско средсџво**. (Забелешка: H_2SeO_3 е оксидиран облик на редокс џарот $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}$)

Полуреакции на оксидација на киселиниџе:



Важно! Колку е вредноста за стандардниот редокс потенцијал помала (понегајтивна вредност) толку е редуцираниот облик на редокс парот посилено редукциско средство! Тоа значи дека редуцираниот облик има силна тенденција да испушта електрони, односно самиот да се оксидира, а со тоа игра улога на силно редукциско средство.

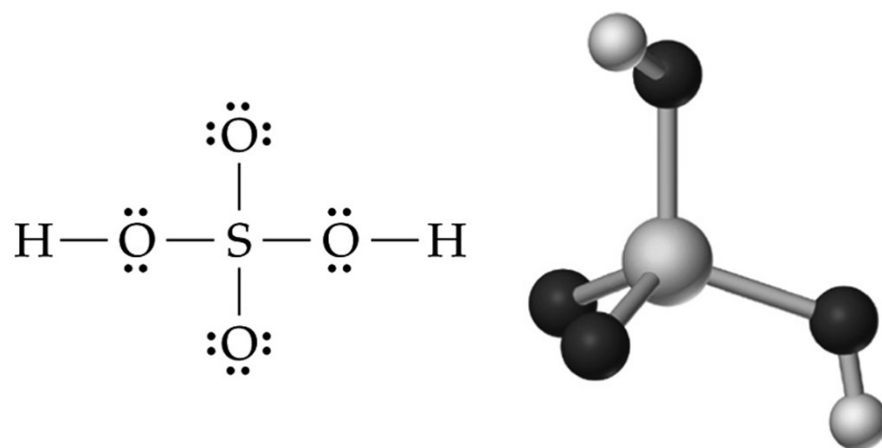
Од горните податоци следува дека H_2SeO_3 е најслабо редукциско средство, а TeO_2 е најсилно редукциско средство.

Оксидациска состојба +6

Во оваа група најважни соединенија се киселините: H_2SO_4 , H_2SeO_4 и H_6TeO_6 .

Киселините на S и Se се доста слични по својата јачина, а значителна сличност покажуваат и нивните соли. Киселината на Те е различна по својот молекулски облик, а и по својата јачина. Киселината на Те е слаба и нејзините константи на дисоцијација изнесуваат $K_1 = 6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ и $K_2 = 4 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$.

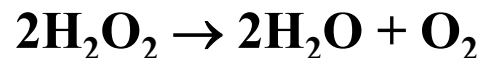
- Киселините на S и Se се дипротонски киселини и градат два видови на соли, додека кај киселината на Те ретко доаѓа до замена на сите протони и најчесто се формираат соли од видот: $M_4H_2TeO_6$ и $M_2H_4TeO_6$, каде M е некој едновалентен метал.



Шематски приказ на молекулската структура на сулфурната киселина

Оксидациска состојба -1

Во оваа група ќе го спомнеме важното соединение **H_2O_2 , водород пероксид**. H_2O_2 е безбојна течност што лесно се разложува според реакцијата:

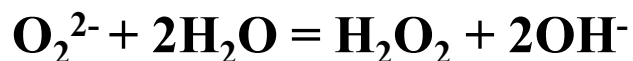


Реакцијата на разложување е спора, но многу лесно се катализира во присуство на прашина, траги од оксиди на метали итн.

- Во молекулата на H_2O_2 *двајта кислородни атоми се меѓусебно поврзани со хемиска врска*. H_2O_2 е слаба киселина што дисоцира во два степени:

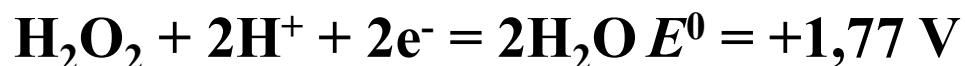


Првата константа на дисоцијација е од ред на величина 10^{-12} mol/L . Бидејќи H_2O_2 е многу слаба киселина, пероксидниот јон е јака база и во воден раствор хидролизира според реакцијата:

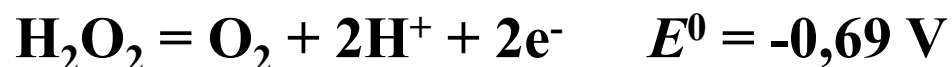


Оксидацискиот број на O во H_2O_2 е -1, па затоа H_2O_2 може да биде и оксидациско и редукциско средство:

Полуреакција на редукција на H_2O_2 (H_2O_2 е оксидант):



Полуреакција на оксидација на H_2O_2 (H_2O_2 е редуктор):



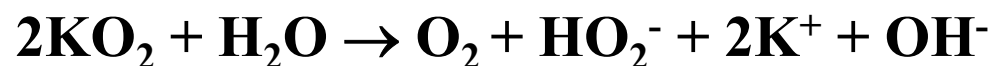
Вредноста за стандардниот редокс потенцијал покажува дека оксидациската моќ на H_2O_2 е поголема од неговата од редукциска моќ.

Оксидациска состојба -1/2

- Соединенијата од типот MO_2 , каде M е K , Rb или Cs се викаат ***сулпероксиди***. Во овие јонски соединенија постои ***сулпероксидниот јон*** O_2^- .

Оксидацискиот број на O во сулпероксидите е -1/2.

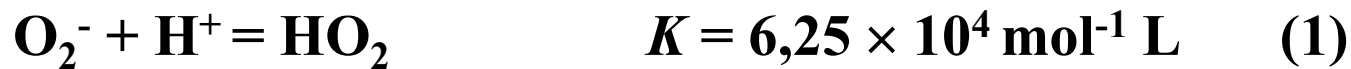
- Супероксидите се јонски соединенија кои се стабилни само во цврста состојба. Во вода дисоцираат, при што супероксидниот јон е многу нестабилен и се диспропорционира според реакцијата:



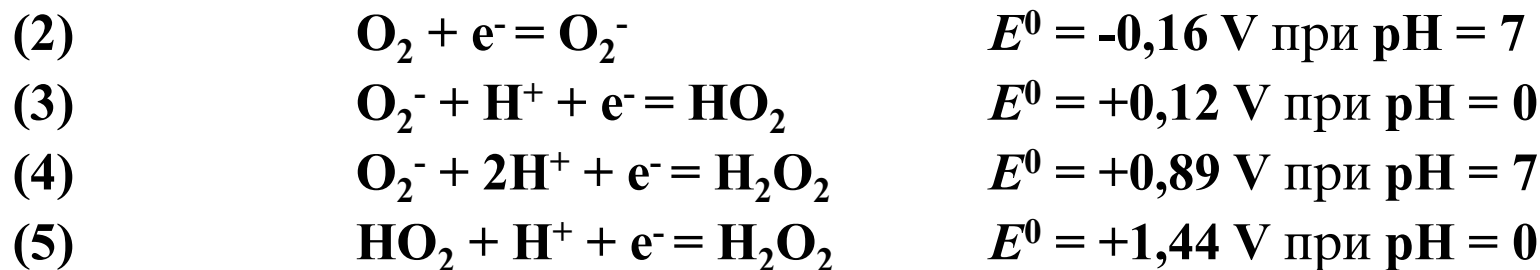
Забелешка: HO_2^- е хидрогенпероксиден јон.

Биохемиски аспекти на супероксидниот јон O_2^-

- Супероксидниот јон се формира и во живите организми како резултат на ***аеробниот метаболизам***. (Терминот “аеробен” означува процес што се одвива во присуство на кислород).
- Супероксидниот јон е многу реактивна честичка и има токсично дејство врз организмот.
- ***Ензимот којшто го катализира процесот на диспропорционирање на O_2^- јонот до кислород и водород пероксид се вика супероксиддисмутаза.***
- Супероксидниот јон е база и може да сврзи протон градејќи конјугирана киселина наречена ***перхидроксил радикал, HO_2*** :



- За да ја споредиме оксидациската моќ на O_2 , O_2^- и HO_2 , ќе ги прикажеме нивните полуреакции на редукција заедно со вредностите на стандардниот редокс потенцијал:



Вредностите за стандардниот редокс потенцијал *јасно покажуваат дека O_2^- и HO_2 се оксидациски средствија*, зашто самите лесно се редуцираат и примаат електрони. *Особено силно оксидациско средство е HO_2 зашто има највисока вредност за стандардниот редокс потенцијал.*

Од горните податоци може да се предвиди однесувањето на супероксидниот јон во организмот. Големата бројната вредност на константата на хемиската рамнотежа на реакцијата (1), прикажана на претходната страна, јасно покажува дека после формирањето на супероксидниот јон во организмот тој *практично целосно хидролизира образувајќи перхидроксил радикал, HO_2* . Перхидроксил радикалот, како силно оксидациско средство, брзо реагира со супстанците во неговата околина вршејќи нивна оксидација, односно неконтролирана деградација.

□ **Суџероксидниот јон и џерхидроксил радикалот имаат силно џоксично дејство**, како резултат на нивната оксидациска моќ врз повеќе видови супстанции како што се:

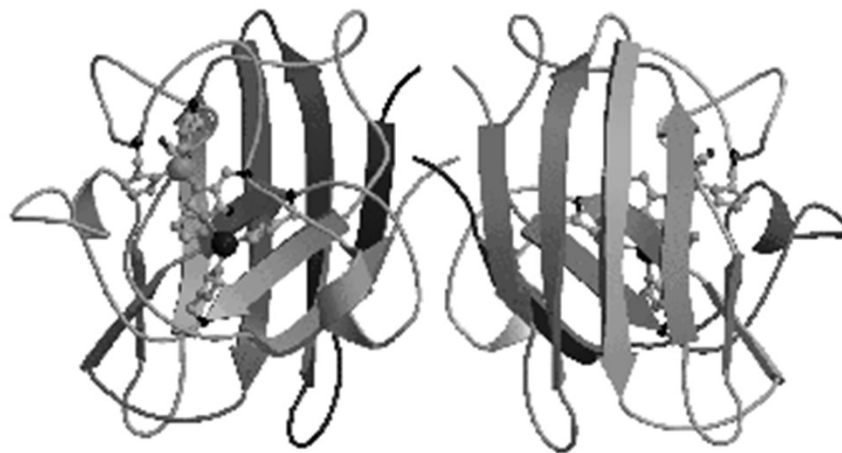
➤ **Ензими што содржа сулфур и железо** (пример за ваков ензим е **аконитазата**). Инактивираниот ензим понатаму предизвикува деградација на други интрацелуларни супстанции, генерира водорд пероксид кој врши понатамошна оксидација итн.

➤ **Ензими што содржат само железо** кое при тоа се ослободува од нивниот состав (пример за ваков ензим е **фериитинот**, којшто е главен резервоар на железо во организмите).

➤ **Липиди** од составот на биолошките мембрани.

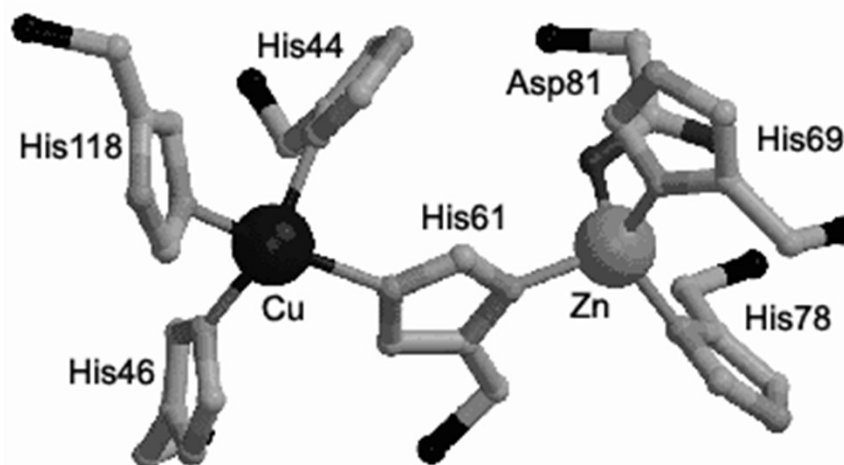
Суџероксиддисмужаза

- Супероксиддисмутаза (SOD) е ензим што го катализира диспропорционирање на O_2^- јонот до кислород и водород пероксид. Овој ензим е главно одбрамбено средство на клетката за борба против оксидативниот стрес, односно за борба против супероксидниот јон. Ензимот е димер и се состои од две идентични молекули меѓусебно поврзани. Секоја молекула содржи 151 аминокиселина, како и по еден атом Cu и Zn.



Шематски приказа на ензимот SOD.

- Секој мономер на ензимот има просторен облик на канал. На дното од секој канал, на длабочина од околу 15 Å, се наоѓаат атомите Cu и Zn, координирани во сложено комплексно соединение коешто игра најважна улога во ензимот и претставува **активен центар** на ензимот.



Шематски приказа на активниот центар на ензимот SOD што го сочинуваат атомите на Cu и Zn коишто се координирани во сложен комплекс со дел од аминокиселините на ензимот. (Кратенките His и Asp се однесуваат на аминокиселините хистидин и аспарагин).

Редокс реакции на SOD:

