ЛЕКЦИЯ 10

ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

1. Общая характеристика элементов VI группы главной подгруппы
2. Распространение в природе элементов подгруппы кислорода и получение
3. Кислород и его соединения
4. Физические и химические свойства элементов и применение

Общая характеристика элементов VI группы главной подгруппы

К элементам VI группы главной подгруппы относятся типические элементы - кислород O, сера S, а также селен Se, теллур Te и полоний Po, выделяемые в подгруппу селена. Кроме того, в эту группу входит искусственно полученный элемент ливерморий Lv.

В своей наружной электронной оболочке атомы элементов этой группы содержат по шесть электронов, имеющих конфигурацию ns^2np^4.

Предвнешняя оболочка кислорода содержит два электрона, серы - восемь, а остальных элементов - по 18. Электронные конфигурации приведены ниже:

8 O - $1s^22s^22p^4$;

16 S - $1s^22s^22p^63s^23p^4$;

34 Se - $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$;

52 Te - $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$;

84 Po - $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$

Наличие двух неспаренных электронов в наружной оболочке указывает на ковалентность 2 в невозбужденном состоянии. Сравнение строения внешних оболочек элементов данной группы показывает, что у S, Se, Te и Po в отличие от кислорода имеются вакантные ячейки d -подуровня. Отсутствие свободных орбиталей во внешнем слое кислорода не дает возможности увеличить число неспаренных электронов, и поэтому единственная валентность его равна 2. Атомы остальных элементов группы имеют в наружной оболочке вакантные ячейки d -подуровня, куда при возбуждении могут переходить s - и p -электроны этого же уровня. Именно этим можно объяснить, что у серы

и остальных элементов число неспаренных электронов может быть увеличено до 4 и 6.

Кислород уникален по химическим свойствам. Характерная степень окисления кислорода в соединениях -2.

Сера, селен и теллур объединяются в семейство халькогены. В соединениях они обычно проявляют степени окисления +6, +4, -2.

Полоний – металл.

Распространение в природе элементов подгруппы кислорода и получение

Кислород - один из самых распространенных элементов на земле. Содержание молекулярного кислорода в воздухе - 23,14 вес.% (20,94 об.%). В связанном виде он находится в воде, входит в состав многих минералов и живых организмов.

Сера- очень распространена в природе. Встречается как в самородном состоянии, так и в виде многочисленных минералов (FeS_2, As_2S_3, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и т.д.). Это кристаллическое вещество желтого цвета, не растворимое в воде, с температурой плавления 119^oC. Полиморфно, наиболее устойчивая модификация - ромбическая, которая при 90^oC переходит в моноклинную.

Селен, теллур, полоний. В природе соединения селена и теллура являются спутниками сульфидов меди, серебра и свинца. Полоний встречается в рудах урана и тория.

Селен обладает незначительной электропроводностью, которая увеличивается под действием света в сотни раз.

Методы получения кислорода

1. Извлечение из воздуха путем фракционированной перегонки жидкого воздуха. Первым испаряется азот, а в жидкой фазе остается кислород с примесью аргона.

2. Электролиз водных растворов кислот и оснований. На аноде выделяется кислород.

3. Термическое разложение соединений, содержащих кислород:

$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$

$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

Кислород и его соединения

Озон

В 1840г. было получено газообразное вещество, состоящее из трех атомов кислорода (O_3) и сильно отличающееся по свойствам от обычного кислорода. Новый газ, обладающий характерным запахом, был назван озоном (по-гречески - "пахучий"). Подобно O_2, озон представляет собой простое вещество и является аллотропной модификацией кислорода. Для молекулы его вероятна структурная формула



В природе озон образуется в атмосфере при грозовых разрядах из O_2. Образуется в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолетового излучения солнца, т.е. только днем. В ночное время концентрация озона падает за счет разложения и взаимодействия с микропримесями различных веществ. Содержание озона в атмосфере на высоте 22 км равно $1 \cdot 10^{-6}$%. Озоновый слой сильно влияет на живую природу Земли, поглощая ультрафиолетовое излучение с длиной волны 220-320 нм, которое смертельно для живой природы.

В жидком и твердом состоянии озон является взрывоопасным веществом. Сильнейший окислитель, взаимодействует с веществами при более низких температурах, чем кислород. Бурно реагирует с органическими веществами. Обладает дезинфицирующими свойствами, токсичен.

Вода

Основную массу воды составляют молекулы H_2O^{16} (99,73% мол.) и лишь 0,27% приходится на долю H_2O^{17}, H_2O^{18}, HDO^{16},HDO^{17},HDO^{18}, D_2O^{16}, D_2O^{17} и D_2O^{18}.

В невозбужденном состоянии расстояние между атомами водорода и кислорода в молекуле воды равно 0,09568 нм, угол между направлениями связей составляет 105^o, расстояние между атомами водорода 0,154 нм. На внешней электронной оболочке атома кислорода находятся шесть электронов, два из которых, будучи неспаренными, участвуют в образовании ковалентной связи с атомами водорода, а остальные четыре представляют собой две неподеленные пары электронов.

При образовании молекулы воды происходит гибридизация атомных орбиталей кислорода, в результате чего возникают четыре гибридных электронных облака (sp^3-гибридизация). Два гибридных облака, участвующие в образовании ковалентной связи, вытягиваются в направлении атомов водорода, чем обеспечивается более полное перекрывание валентных орбиталей. В результате того, что плотность электронных облаков, участвующих в образовании О-Н связей, оказывается выше вблизи электроотрицательного атома кислорода, в местах расположения протонов возникают эффективные положительные заряды. Неподеленные пары электронов, находящиеся на гибридных орбиталях, не участвующих в образовании ковалентной связи, создают сравнительно большую величину электронной плотности в противоположной части молекулы, способствуя образованию двух полюсов отрицательных зарядов. Таким образом, в молекуле воды образуются четыре полюса зарядов, расположенных в вершинах насколько искаженного тетраэдра. Вследствие несимметричности распределения электрических зарядов почти шарообразная молекула воды обладает ярко выраженными полярными свойствами. Этим, а также высокими донорно-акцепторными свойствами, объясняется способность воды растворять многие вещества.

В парообразном состоянии воде отвечает простейшая формула – H_2O. В жидкой фазе вода ассоциирована, т. е. наряду с простыми молекулами содержит и более сложные образования – $(H_2O)_x$.

Особое значение для ассоциации молекул воды имеют водородные связи, образующиеся между водородом одной молекулы и кислородом другой.

Представления об образовании водородных связей лежат в основе многочисленных структурных моделей воды. Согласно донорно-акцепторной теории водородной связи, каждая молекула воды способна образовывать четыре водородные связи: две из них обеспечиваются неподеленными парами электронов атома кислорода и две - водородными атомами. Поскольку электронные орбитали в молекуле воды создают тетраэдрическую структуру, при образовании водородных связей возникает упорядоченное расположение молекул воды в виде тетраэдрически координированной льдоподобной решетки.

Вопрос о структуре жидкой воды еще далек от своего разрешения, однако развитие этих представлений помогает понять многие аномальные свойства воды, а также особенности воды как растворителя.

Аномалии, обусловленные ассоциацией молекул воды, проявляются в ряде её свойств. Так, для воды характерна максимальная плотность при температуре 3,98^{o}C; аномально высокие теплота плавления, удельная теплоёмкость, температура кипения и плавления.

Вода обладает наибольшим поверхностным натяжением из всех известных жидкостей, кроме ртути. Вязкость воды быстро уменьшается при повышении температуры, а теплоемкость с повышением температуры сначала понижается, затем начинает возрастать.

При температуре ниже 0^{o}C вода затвердевает и в зависимости от условий образует лед, снег или иней. В твердой фазе вода имеет шесть полиморфных форм, одна из которых (обычный лед) легче жидкой воды. Это объясняется тем, что каждая молекула воды имеет четырех соседей, с которыми она соединена водородными связями, что приводит к ажурной конструкции с каналами, окруженными шестью молекулами воды. Поперечник канала превышает диаметр молекулы воды. При плавлении льда некоторые водородные связи нарушаются, молекулы воды получают свободу и проваливаются в каналы. Этим объясняется сжатие льда при плавлении и нагревании до 4^{o}C.

Одно из важнейших физико-химических свойств воды состоит в её способности образовывать растворы с очень многими веществами. Она яв-

ляется одним из наиболее универсальных растворителей для большого числа твердых соединений, жидкостей и газов.

Пероксид водорода

Пероксид водорода (перекись водорода), H_2O_2 - простейший представитель пероксидов. Бесцветная жидкость с «металлическим» вкусом, неограниченно растворимая в воде, спирте и эфире. Концентрированные водные растворы взрывоопасны. Пероксид водорода является хорошим растворителем. Из воды выделяется в виде неустойчивого кристаллогидрата $H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

Пероксид водорода обладает окислительными, а также восстановительными свойствами. Он окисляет нитриты в нитраты, выделяет иод из иодидов металлов, расщепляет ненасыщенные соединения по месту двойных связей. Пероксид водорода восстанавливает соли золота и серебра, а также кислород при реакции с водным раствором перманганата калия в кислой среде.

При восстановлении H_2O_2 образуется H_2O или OH^-, например:

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

При действии сильных окислителей H_2O_2 проявляет восстановительные свойства, выделяя свободный кислород:

$$O_2^{2-} - 2e^- \rightarrow O_2^0$$

Реакцию $KMnO_4$ с H_2O_2 используют в химическом анализе для определения содержания H_2O_2:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Окисление органических соединений пероксидом водорода (например, сульфидов и тиолов) целесообразно проводить в среде уксусной кислоты.

Физические и химические свойства элементов и применение

Кислород имеет девять изотопов (O^{13}-O^{20},O^{24}). Молекулярный кислород (O_2) - бесцветный газ без запаха и вкуса. В жидком состоянии темно-синего цвета, в твердом - светло-синий.

Кислород.

1. Большинство простых веществ взаимодействуют с кислородом с образованием оксидов. Лишь галогены, инертные газы и элементы платиновой группы не взаимодействуют с молекулярным кислородом. Реакции с кислородом, сопровождающиеся выделением большого количества тепла называются реакциями горения:

$S + O_2 = SO_2$;

$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$;

$C + O_2 = CO_2$

$2Na + O_2 = Na_2O_2$;

$2Mg + O_2 = 2MgO$;

$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$

Сера.

1. Сера весьма активный неметалл. Со ртутью взаимодействует при обычной температуре; с углеродом, кислородом, галогенами при нагревании:

$Hg + S = HgS$;

$2S + C = CS_2$;

$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$

2. Легко взаимодействует с концентрированными кислотами и щелочами:

$S + 4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$

3. Наиболее устойчивое соединение серы с водородом – сероводород H_2S. Сероводород можно получить прямым синтезом из простых веществ, пропуская водород над расплавленной серой. Сероводород – газ с запахом тухлых яиц, очень ядовит. В водном растворе сероводород ведет себя как слабая двухосновная кислота (сероводородная кислота). Соли этой кислоты (сульфиды) окрашены в характерные цвета: ZnS – белый, CdS – желтый, MnS – розоватый, PbS – черный.

4. Сероводород – сильный восстановитель. Если его партнером по взаимодействию является сильный окислитель, то H_2S окисляется до серной кислоты, если слабый - окисляется до элементарной серы:

$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$

$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$

5. Оксид серы (IV) SO_2 получают при обжиге сульфидов:

$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

Очень активное в химическом отношении вещество. С хлором дает соединение SO_2Cl_2 (хлористый сульфурил), который является хлорангидридом серной кислоты:

$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$

При взаимодействии SO_2 с водой образуется неустойчивая сернистая кислота H_2SO_3 (существует только в водных растворах). Ее соли сульфиты хорошие восстановители:

$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

SO_3 – легколетучая жидкость получается из SO_2 окислением в присутствии катализатора (платины или оксида ванадия (V)). Основным потребителем SO_3 являются сернокислотные заводы.

При взаимодействии SO_3 с водой образуется серная кислота. Получившуюся серную кислоту насыщают SO_3 и соединение $H_2SO_4 \cdot xSO_3$ носит название "олеум". Разбавляя олеум водой до 98% получают товарную H_2SO_4.

$H_2S_2O_7$ – дисерная кислота. Ее соли ($K_2S_2O_7$ и др.) называются пиросульфатами.

6. Концентрированная серная кислота при взаимодействии с металлами образует SO_2, S, H_2S (в зависимости от активности металла):

$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$

$4Mg + 5H_2SO_4 = 4MgSO_4 + H_2S + 4H_2O$

Некоторые металлы (Al, Cr, Fe) холодной концентрированной серной кислотой пассивируются.

7. При взаимодействии неметаллов с концентрированной H_2SO_4 образуются кислоты (как правило высшие), в состав которых входит данный неметалл:

$J_2 + 5H_2SO_4 = 2HJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O$

$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2H_2O + 2SO_2$

В последнем примере образуется угольная кислота, которая разлагается на CO_2 и H_2O.

8. Соли серной кислоты (сульфаты и гидросульфаты) довольно устойчивы, но могут разлагаться при интенсивном нагревании:

$2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2 + O_2$

$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$

В последнем случае образуется соль пиросерной кислоты $H_2S_2O_7$. Эта кислота находит применение при производстве красителей. При взаимодействии ее с водой образуется серная кислота.

9. При электролизе концентрированного раствора $KHSO_4$ на аноде образуется надсерная кислота $H_2S_2O_8$. Ее соли (персульфаты) являются сильнейшими окислителями. В свободном состоянии надсерная кислота представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы. $H_2S_2O_8$ - сильнейший окислитель (обугливает не только бумагу и сахар, но и парафин). При взаимодействии $H_2S_2O_8$ с водой образуется пероксид водорода:

$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$

Этим способом получают пероксид водорода в промышленности.

10. При кипячении сульфитов с серой образуются тиосульфаты - соли серноватистой (тиосерной) кислоты $H_2S_2O_3$. В свободном состоянии кислота неустойчива и распадается в момент получения по уравнению:

$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2\uparrow + S$

Тиосульфаты хорошие восстановители, используются в текстильной промышленности для удаления избытка хлора при отбеливании последним

тканей и фотографии для переведение в растворимое состояние незасвеченного бромида серебра:

$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 6HCl + 2NaCl$

$2Na_2S_2O_3 + AgBr = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$

11. При пропускании галогенов через расплавленную серу образуются галогениды серы. Практическое значение (для вулканизации каучука) имеет хлорид серы:

$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$

Можно получить и гексагалогениды SCl_6, SF_6. Последний - инертный газ с высокой диэлектрической постоянной, используется как газовый изолятор в высоковольтных установках.

Селен. Теллур и полоний.

1. Менее активны, чем сера но при нагревании взаимодействуют с металлами, кислородом, галогенами:

$Se + Mg = MgSe;$

$Te + O_2 = TeO_2;$

$Te + 2Cl_2 = TeCl_4$

2. Водородные соединения получаются косвенным путем из селенидов и теллуридов под действием соляной кислоты:

$MgSe + 2HCl = MgCl_2 + H_2Se$

H_2Se и H_2Te - газы с отвратительным запахом. В водном растворе ведут себя как кислоты более сильные, чем H_2S. Являются сильными восстановителями.

3. С кислородом эти элементы дают оксиды состава SeO_2, TeO_2, PoO_2, SeO_3, TeO_3, PoO_3, которым соответствуют кислоты состава $H_2ЭO_3$ и $H_2ЭO_4$.

Селенистая кислота H_2SeO_3 образуется при растворении SeO_2 в воде. Теллуристая кислота H_2TeO_3 получается косвенным путем (из-за плохой растворимости TeO_2 в воде):

$TeO_2 + Na_2CO_3 = Na_2TeO_3 + CO_2$

$Na_2TeO_3 + 2HCl = H_2TeO_3 + 2NaCl$

Соли этих кислот носят название селениты и теллуриты.

4. Для получения соединений в высшей степени окисления +6 необходимо воздействие сильных окислителей:

$3H_2SeO_3 + HClO_3 = 3H_2SeO_4 + HCl$

H_2SeO_4 сильная кислота, H_2TeO_4 – средней силы. Обе кислоты - сильнейшие окислители. Так, селеновая кислота растворяет золото:

$6H_2SeO_4 + 2Au = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$

Соли теллуровой кислоты (теллураты) сильные окислители, в отличии от соответствующих сульфатов:

$Na_2TeO_4 + 2HCl = Na_2TeO_3 + Cl_2 + H_2O$

Применение. Кислород используется в промышленности для достижения высоких температур; при сварке и резке металлов в смеси с ацетиленом. Используется в производстве стали (выжигание примесей); в медицине.

Соединения селена и теллура используются в полупроводниковой технике, в некоторых сплавах специального назначения.

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. Химия элементов: учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 304 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-17998-9. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/585653.

2. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: https://e.lanbook.com/book/394436.

3. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Химия s-, d- и f-элементов: учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 492 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19369-5. - Текст: электронный -URL: https://urait.ru/bcode/583251.