

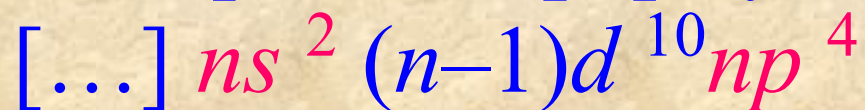
Элементы VIa-группы (кислород и халькогены)

Аллотропия и полиморфизм

	O	S	Se	Te	Po
Z	8	16	34	52	84
A_r	15,999	32,066	78,96	127,60	208,98
X	3,50	2,60	2,48	2,02	1,76

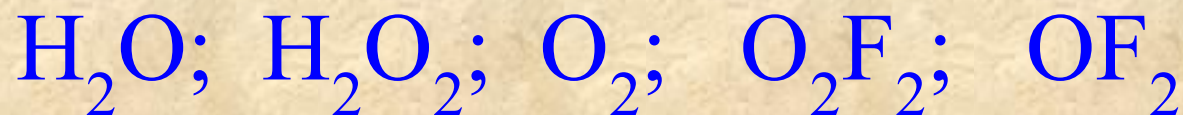
Элементы VIa-группы (кислород и халькогены)

- Общая электронная формула:



- Степени окисления:

O: -II, -I, 0, +I, +II

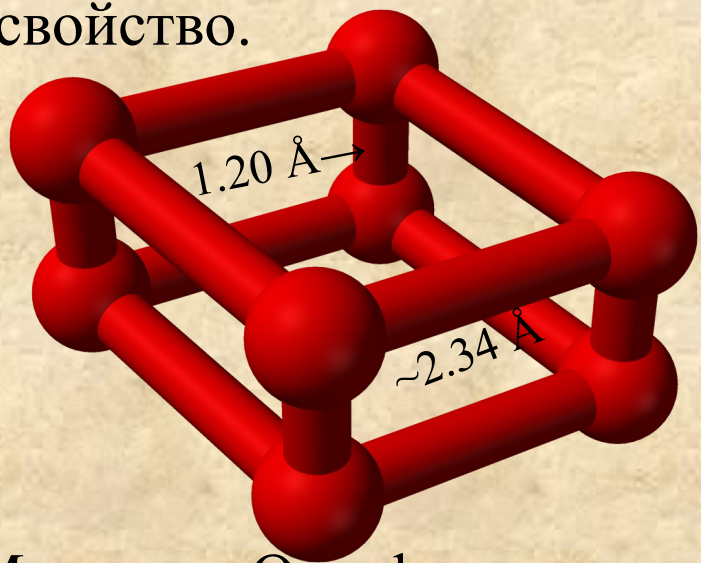


S, Se, Te (Po): -II, 0, (+II), +IV, +VI

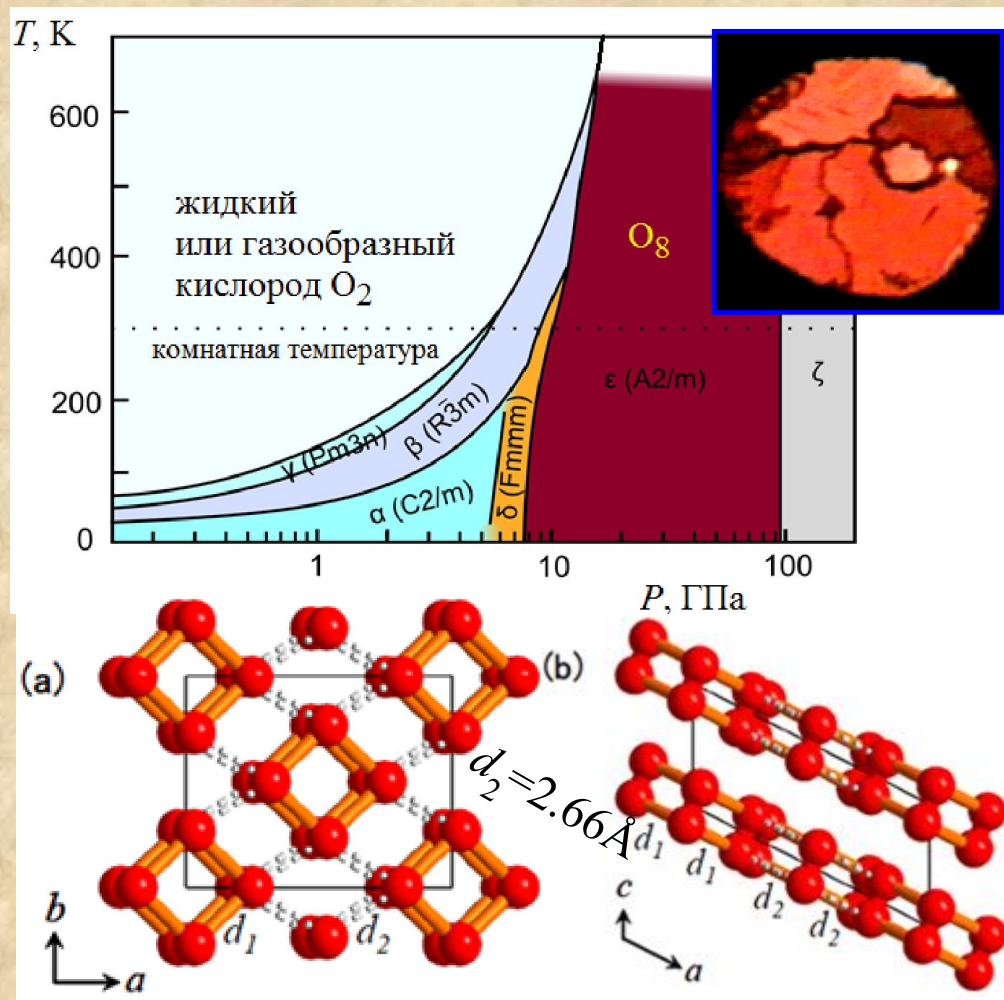


Гомоатомные молекулы, различающиеся количеством входящих в них атомов и (или) строением относятся друг к другу как разные аллотропные формы.

Аллотро́пия - от др.-греч. ἄλλος - *другой*, τρόπος - свойство.

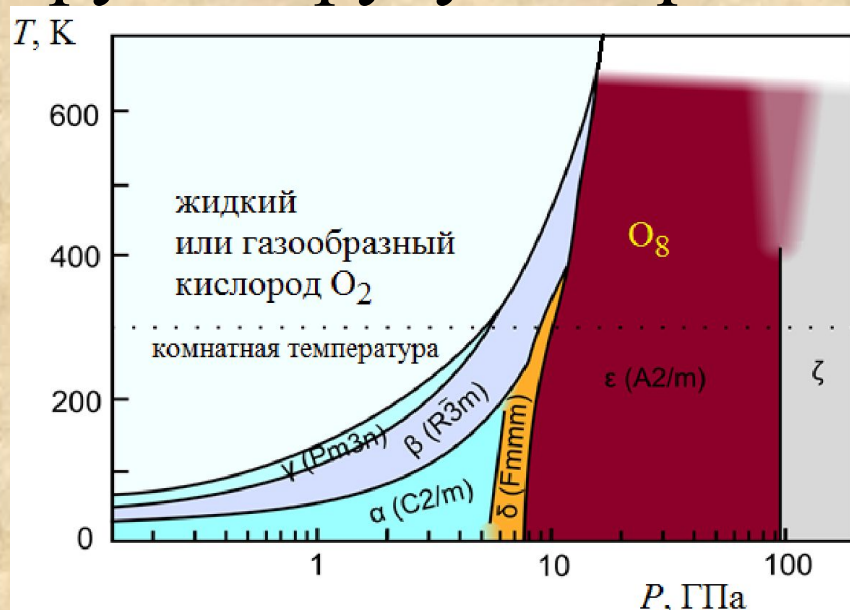
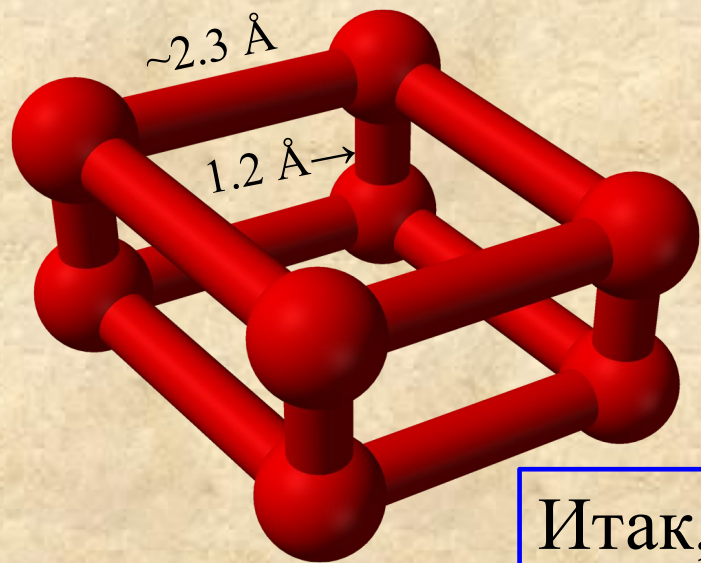


Молекула O_8 в форме ринга. Образует темно-красные кристаллы. Получается при сверхвысоких давлениях.

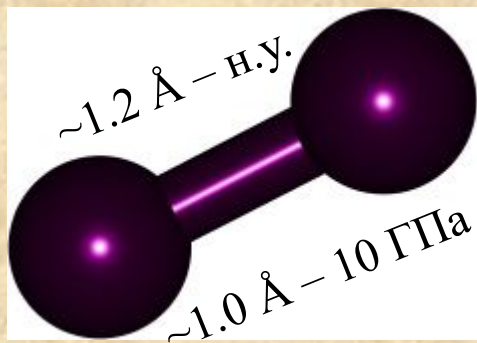


L.F. Lundegaard et al. / Observation of an O_8 molecular lattice in the phase of solid oxygen // Nature (2006) 443, 201-204

Гомоатомные молекулы, различающиеся количеством входящих в них атомов **и** (или) строением относятся друг к другу как разные аллотропные формы.



Итак, иногда наложением **ТОЛЬКО** определенных значений давлений и температур иногда можно осуществлять **аллотропные превращения**.
 Например, $4\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{O}_8$.



Физические и химические свойства O_2



- O_2 – газ без цвета, запаха и вкуса, т.пл. $-218,7\text{ }^\circ\text{C}$, т.кип. $-182,96\text{ }^\circ\text{C}$, парамагнитен
- Жидкий O_2 голубого, твердый – синего цвета.
- O_2 растворим в воде (лучше, чем азот и водород).
- O_2 растворим в металлах, с которыми непосредственно не реагирует (при $450\text{ }^\circ\text{C}$ 1 см^3 золота и платины растворяют соответственно 77 и 48 см^3

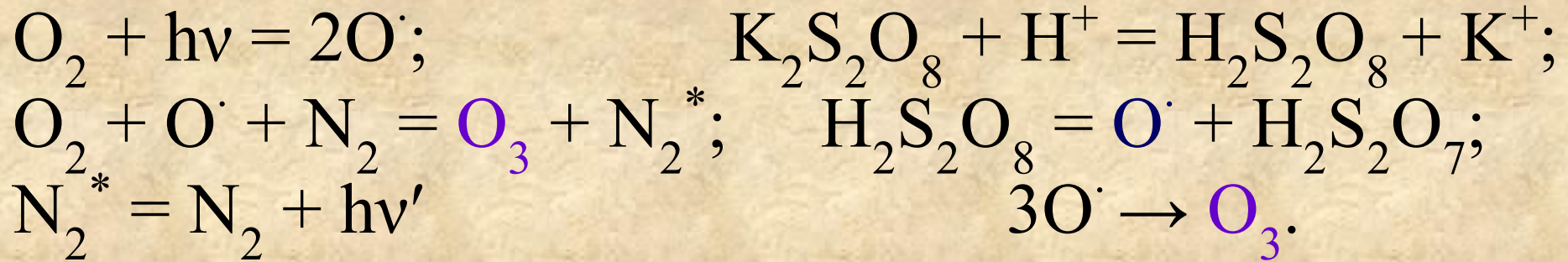
(Ди)кислород (O_2)... притягивается к магниту

Paramagnetism of Liquid Oxygen

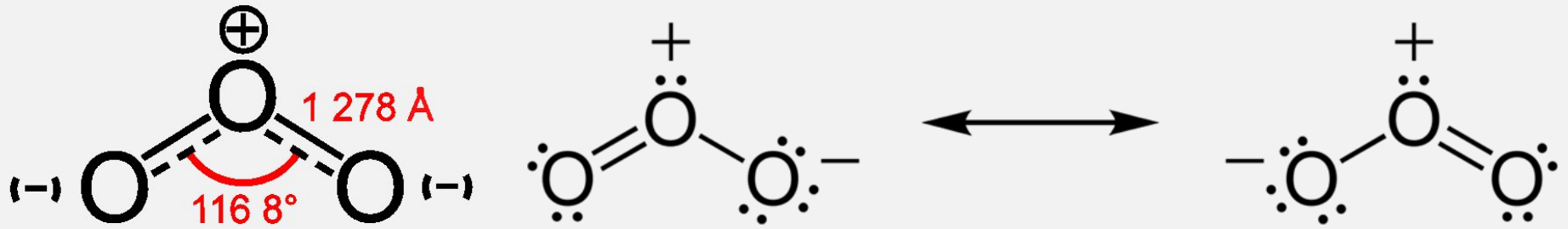
Итак, O_8 и O_2 — это аллотропные формы кислорода. А где же всем известный озон O_3 ?

Не всегда аллотропную форму можно получить в заметных концентрациях только наложением определенных P и T .

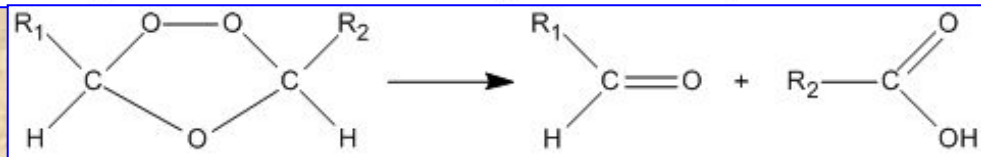
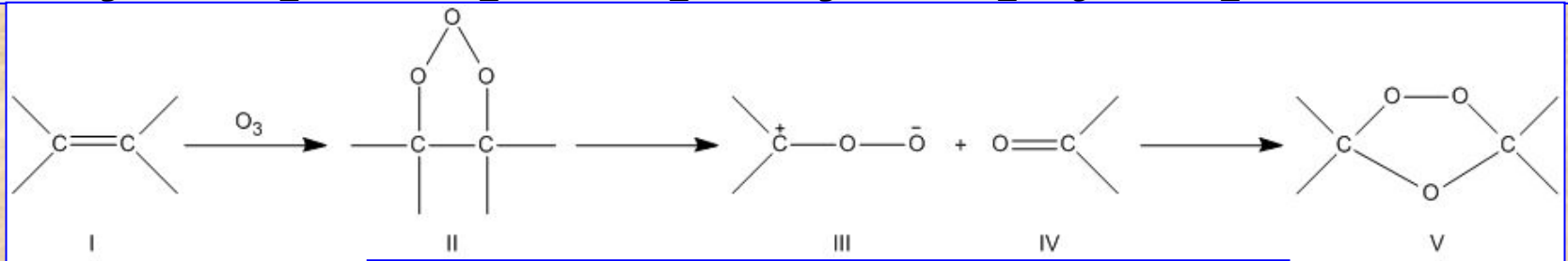
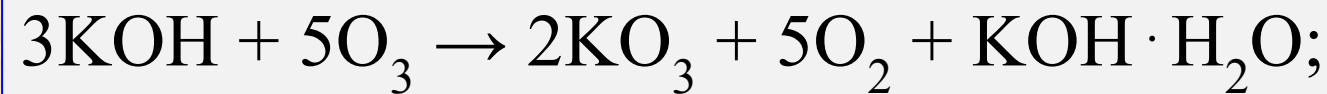
В большинстве случаев эта форма всегда оказывается неравновесной. Выручает... обходной химический маршрут.



К слову: может ли гомоатомная молекула представлять собой диполь ?

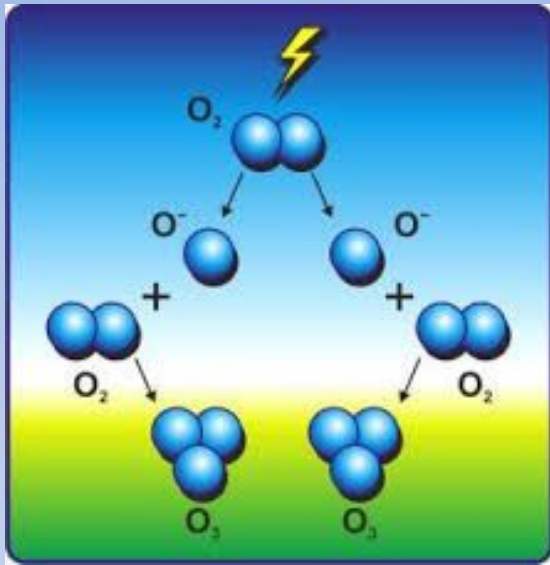


Характеристические реакции озона:



Проблема озонового слоя

Образование озона:



Разрушение озона:

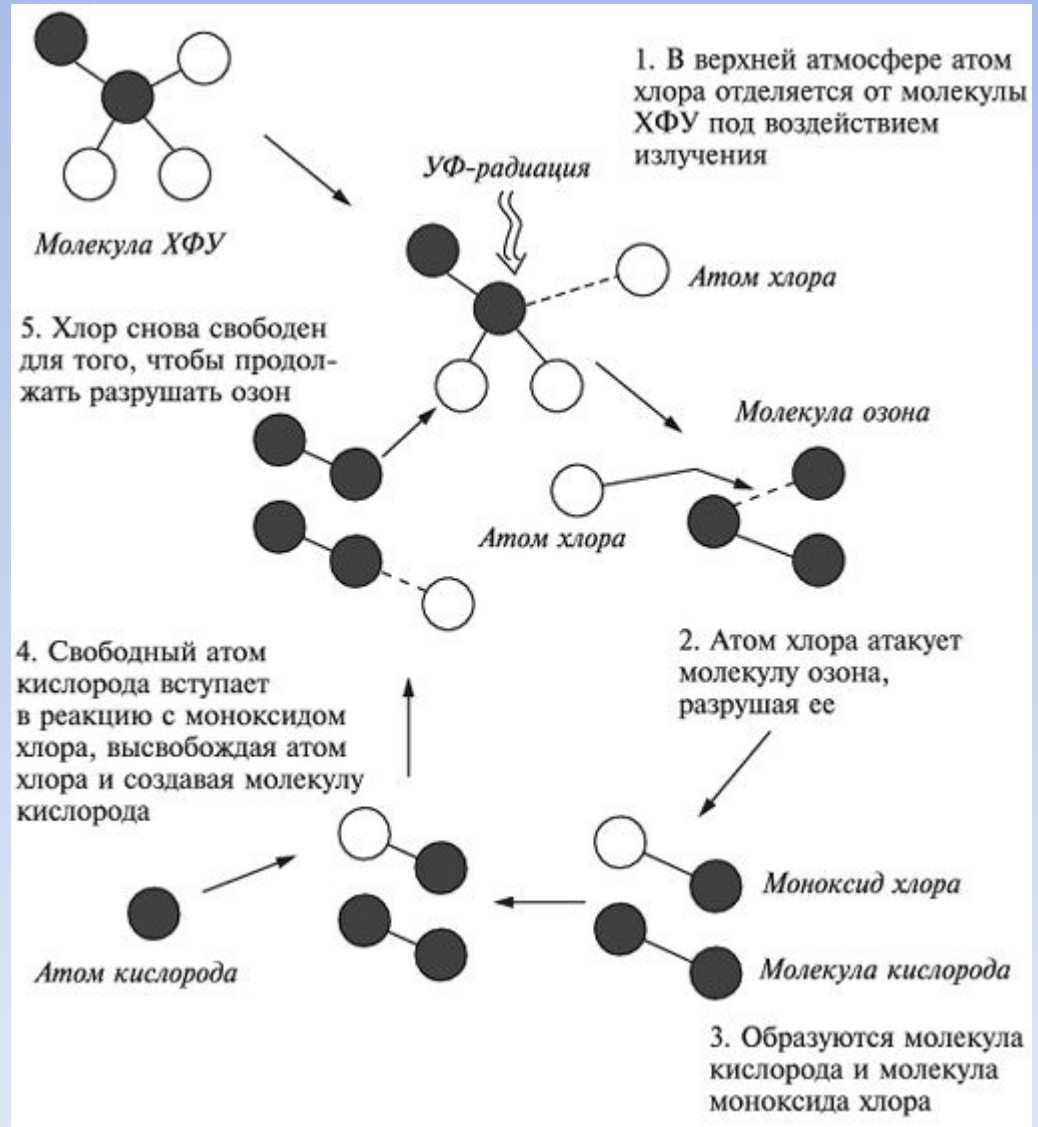
АЗОТНЫЙ ЦИКЛ:



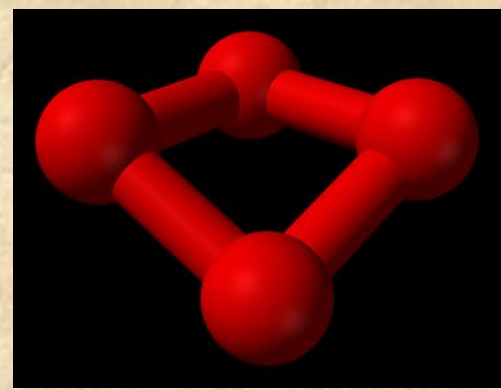
ВОДОРОДНЫЙ ЦИКЛ:



Разрушение озона. Фреоновый цикл:



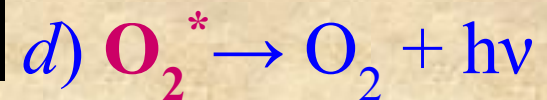
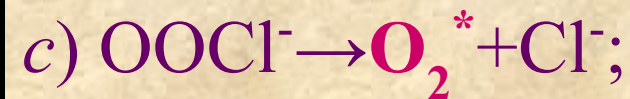
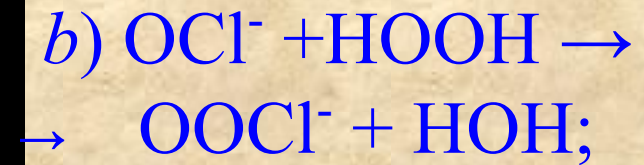
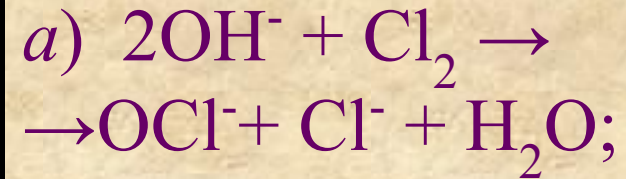
Итак, у кислорода есть молекулярные формы O_2 , O_3 , O_8 . Вероятно, есть еще O_4 .



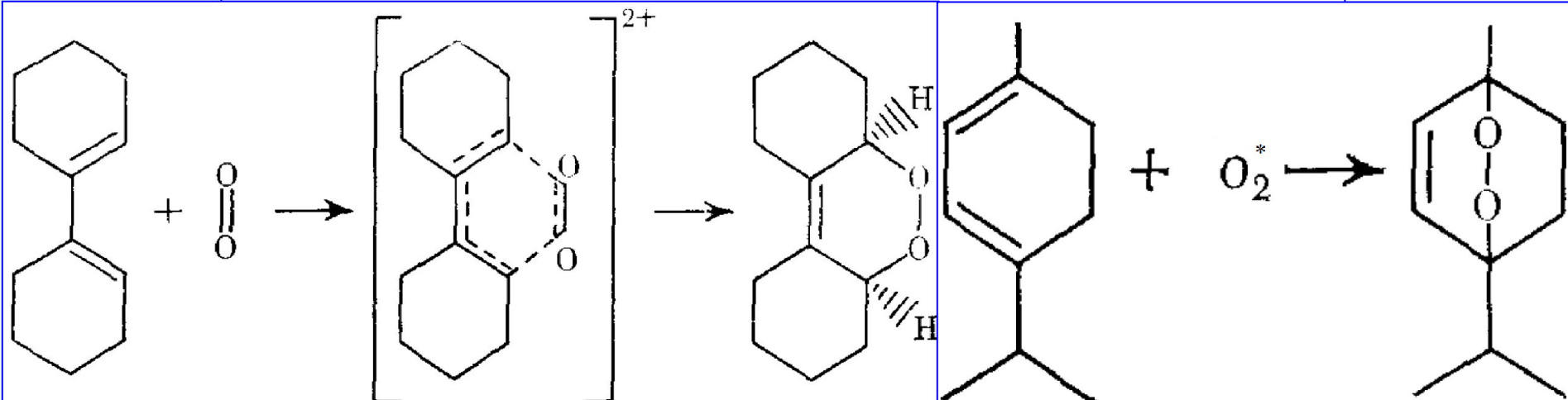
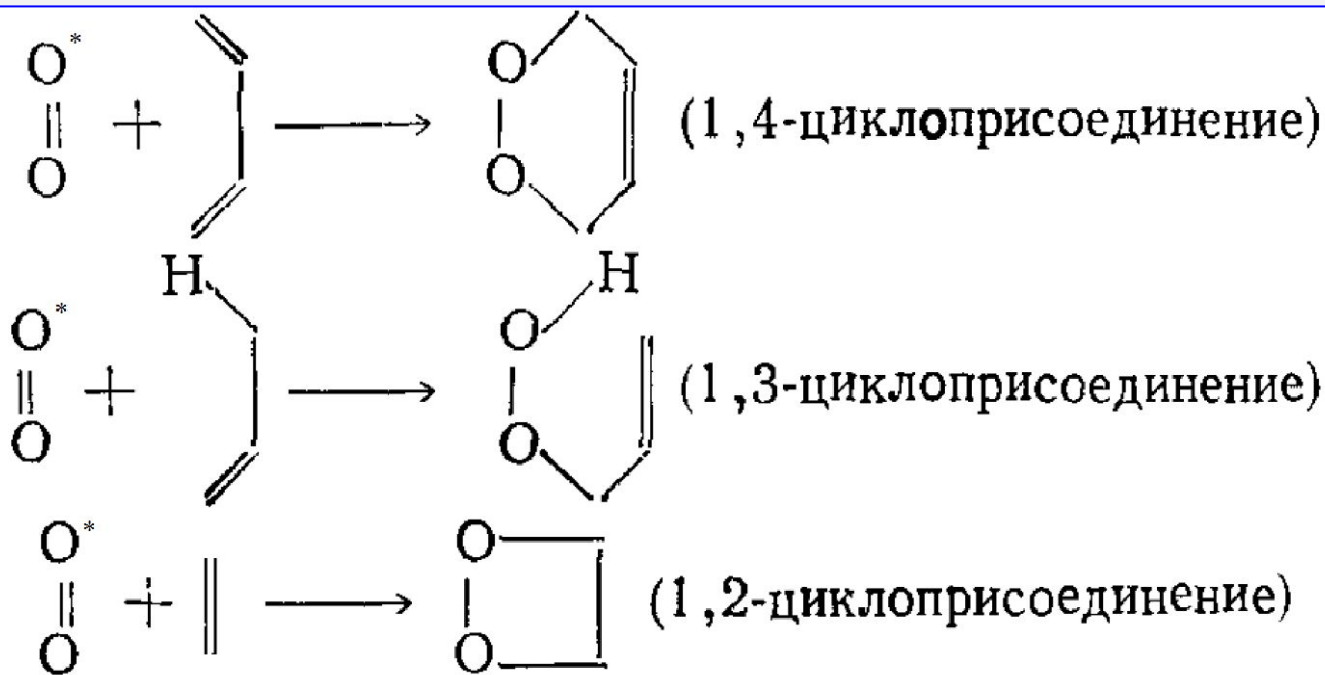
Близкие к аллотропии состояния.

Куда отнести *синглетный* кислород O_2^* ?

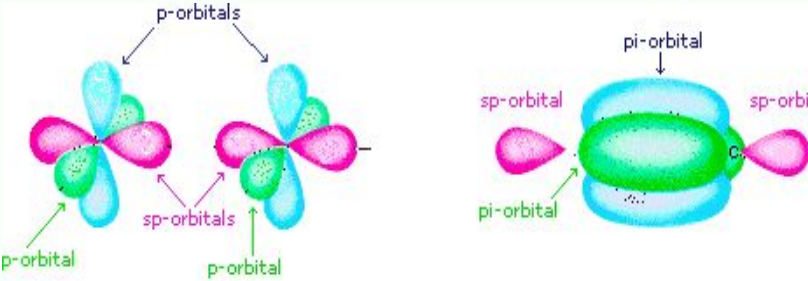
Реакция Селигера:



Характеристические реакции синглетного кислорода:



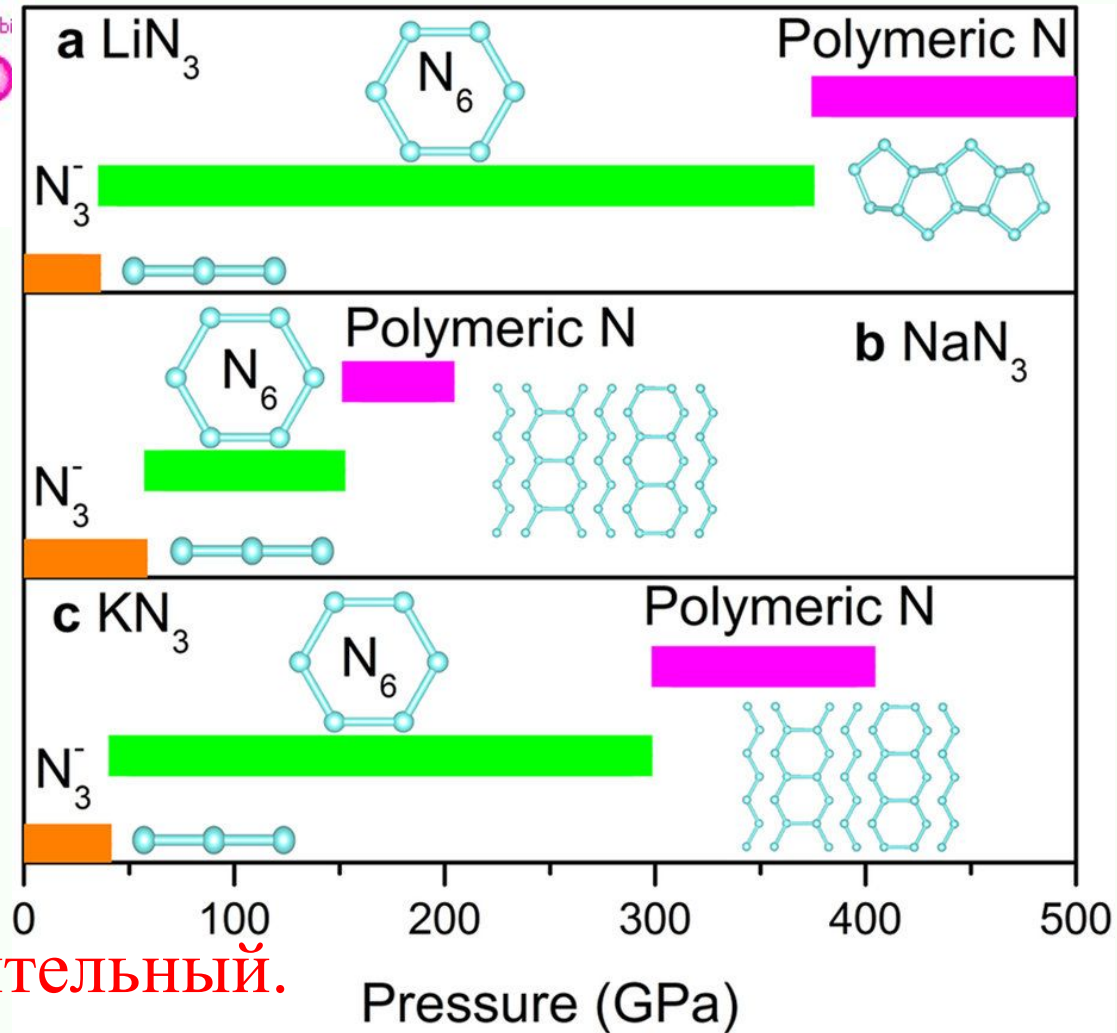
Другие элементы. Азот.



Молекулы N_2 ($:N\equiv N:$)
находятся в любых
фазах простого
вещества, кроме
гигантских давлений

Есть ли другие формы
азота?

Ответ, похоже, утвердительный.

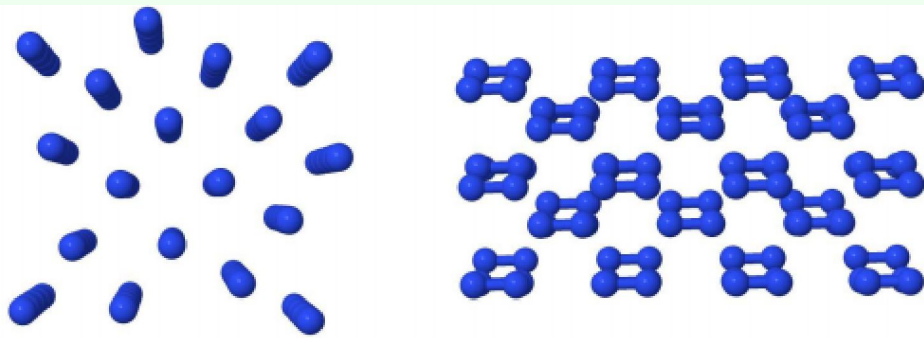


Xiaoli Wang, Jianfu Li, et al / Layered polymeric nitrogen in RbN_3 at high pressures // Scientific Reports 5, Article number: 16677 (2015) doi:10.1038/srep16677

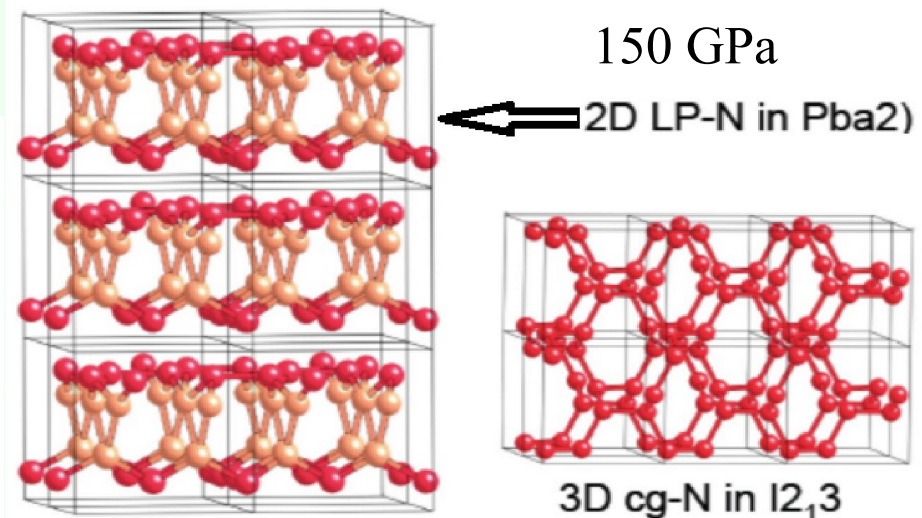
Другие элементы. Азот.

Всегда ли азот состоит из молекул N_2 ($:N\equiv N:$) ?

При высоких давлениях возникают молекулы N_4 , которые при еще большем сжатии полимеризуются аналогично молекулам P_4 (белый фосфор → красный и черный).



Immm molecular phase optimized at 110 GPa

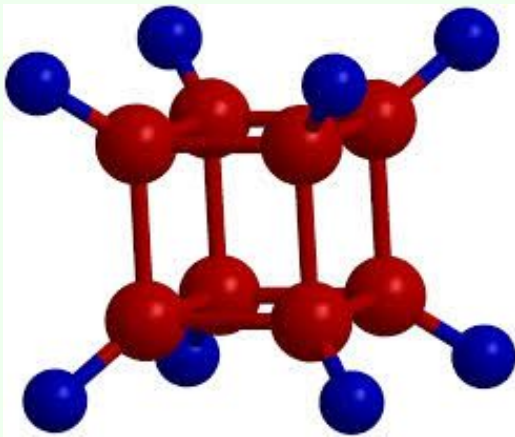


150 GPa

← 2D LP-N in $Pba2$

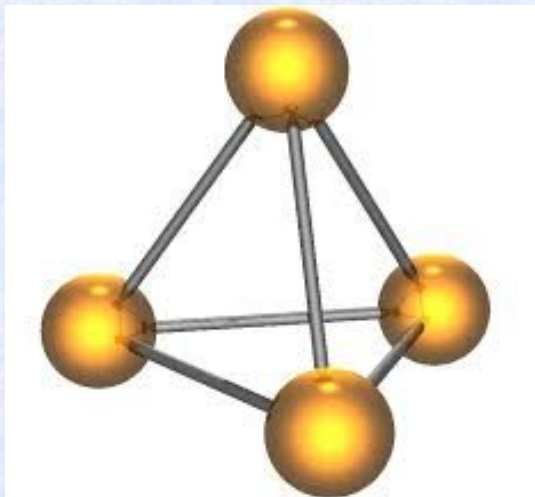
3D cg-N in $I2,3$

D. Tomasino, et al. Phys. Rev. Lett. 113, 205502 (2014)

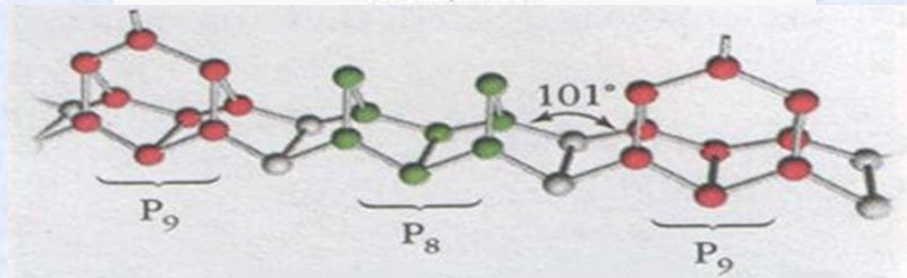
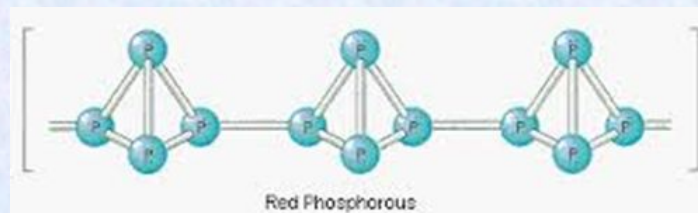


← Это углеродный кубан C_8H_8 . А можно ли синтезировать азотный кубан, состоящий только из атомов азота (без водорода)? **Вопрос пока открытый...**

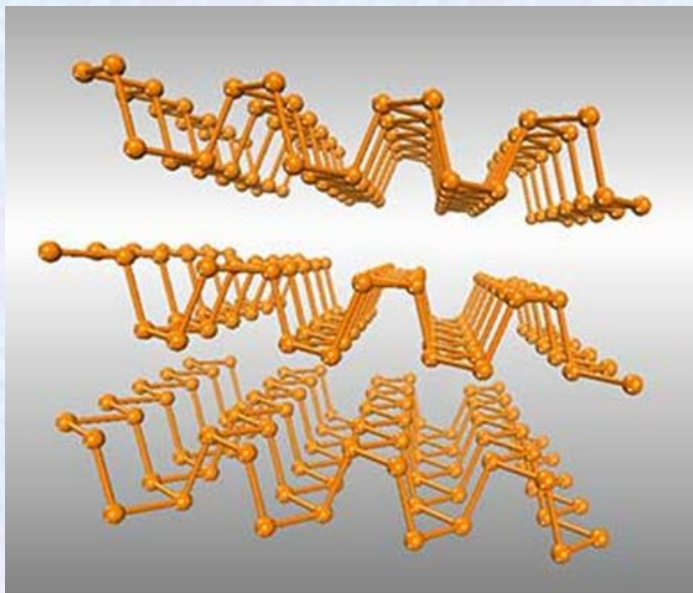
Фосфор: белый, красный (фиолетовый) и черный



Молекула белого фосфора P_4

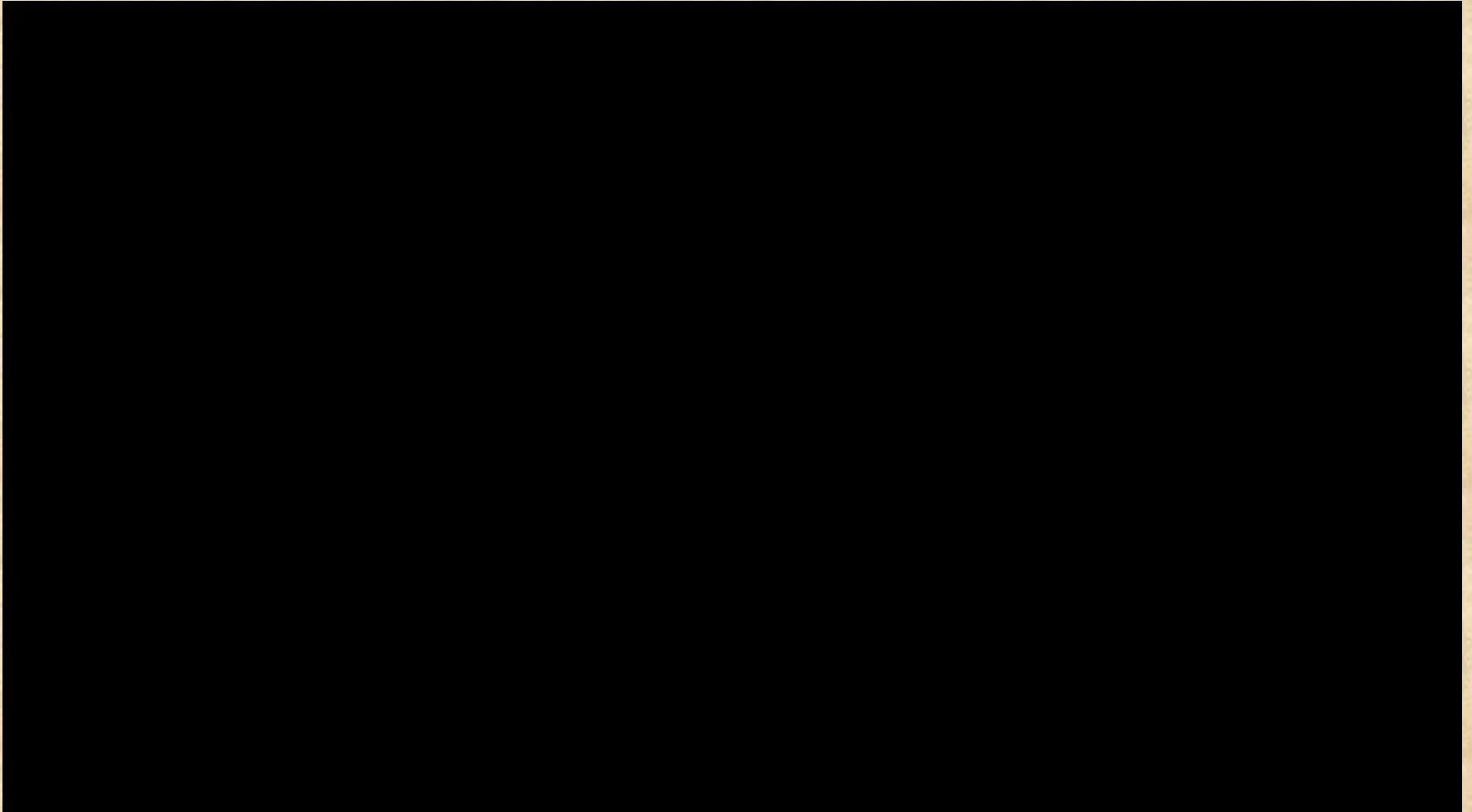


Полимеризация белого фосфора и кристаллич. структура **красного (фиолетового)** фосфора



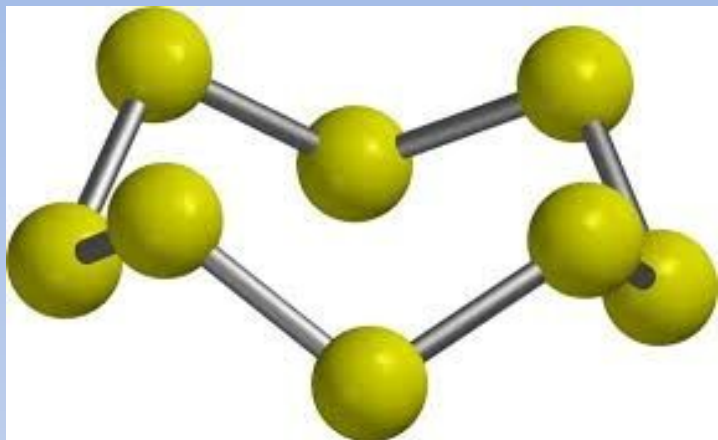
Кристаллическая структура
черного P (а также As и Sb)

Хемилюминесценция нанесенного на пористую
бумагу белого фосфора при окислении
кислородом воздуха



Аллотропия **серы**

(Проявляется во всех трех агрегатных состояниях)



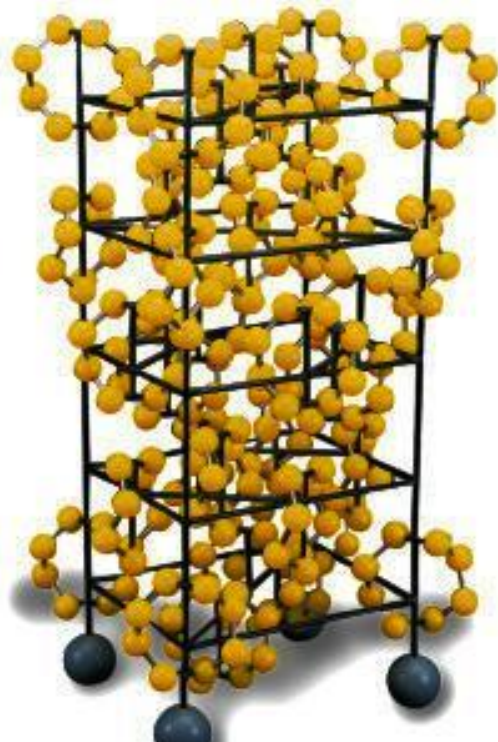
Молекула серы S_8 и вид этой молекулы «сверху»



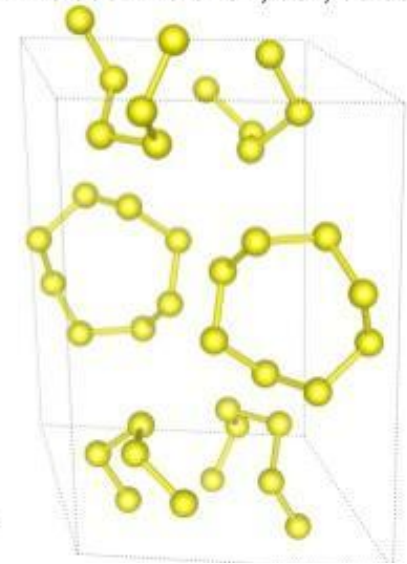
Формы циклических молекул от S_7 до S_{20} ,
 $6Na_2S_2O_3 + 12HCl \rightarrow$
 $\rightarrow S_6 + NaCl + 6H_2SO_3$

...пары серы разные:
зеленые, желтые,
красные....

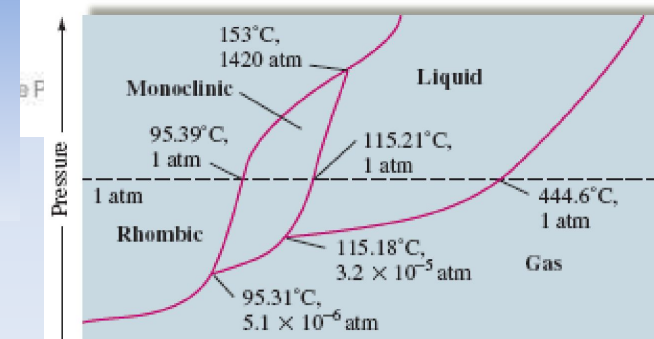
Полиморфные модификации серы



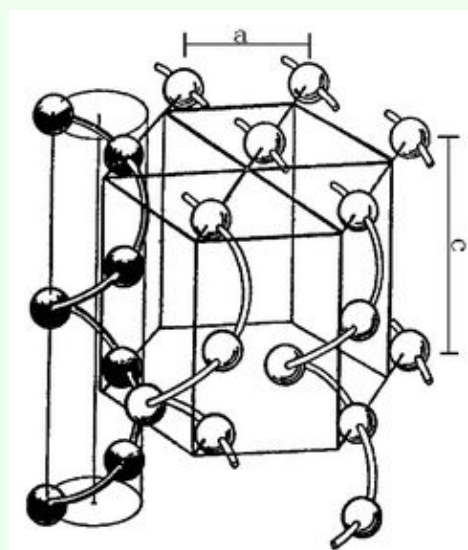
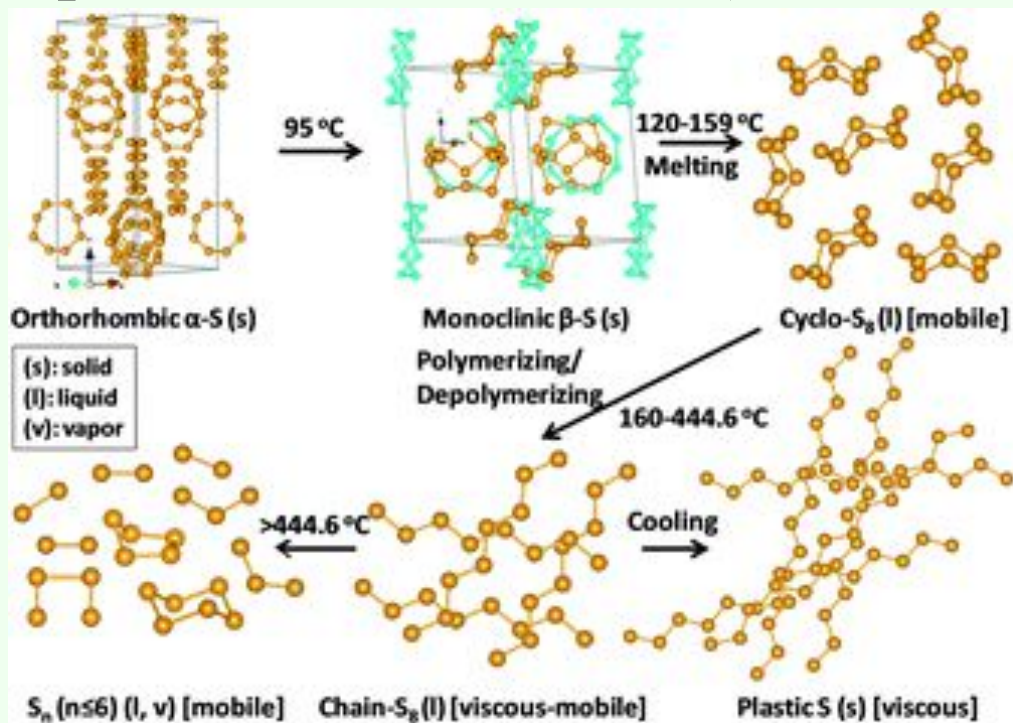
Example: Monoclinic sulfur
{10.668Å 10.690Å 10.816Å, 90°, 95.637°, 90°}



Структура ромбической (слева)
и моноклинной серы (справа)



Превращения серы при постепенном нагревании и резком закаливании (см. подписи над стрелками)



Кристаллическая структура серого селена

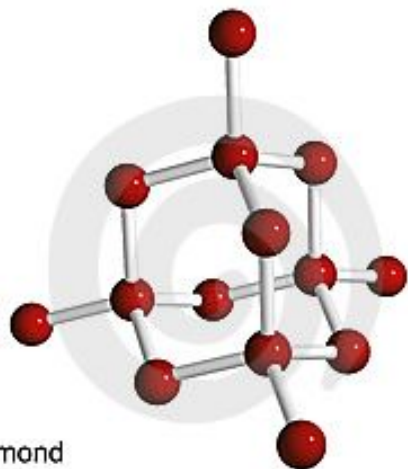
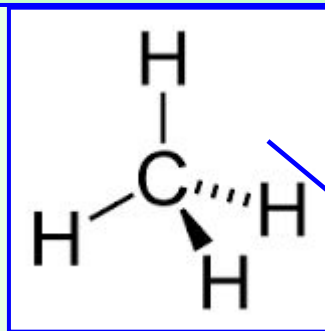
Моноклинная и ромбическая сера: **не** аллотропные формы

Полиморфизм (от греч. πολύμορφος «многообразный») — способность вещества существовать в различных кристаллических структурах, называемых полиморфными модификациями. Эти различные структуры придают веществам различные физические и химические свойства.

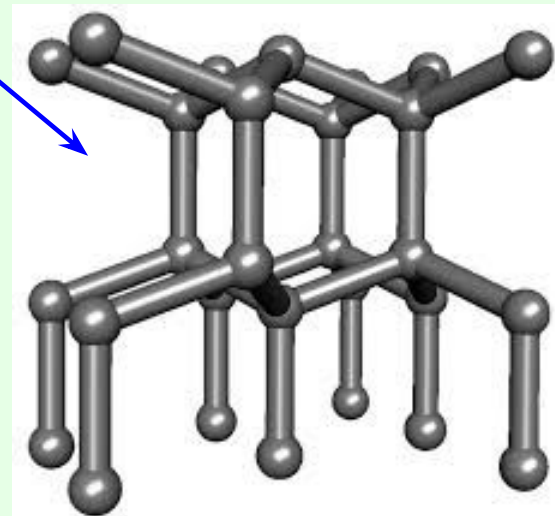
Углерод

Аллотропия и полиморфизм

- Углерод: алмаз (sp^3), графит (sp^2), карбин (sp), фуллерены ($sp^2 + sp^3$).



Diamond

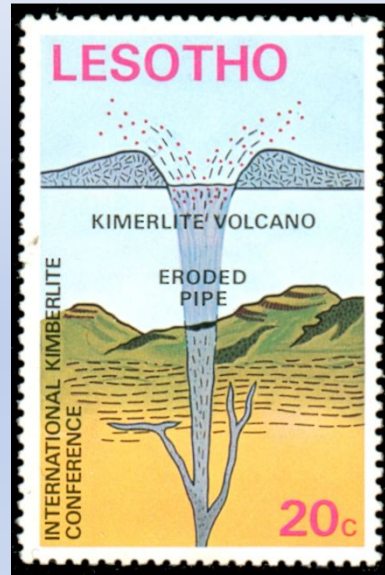


Фрагменты кристаллических решеток алмаза (слева) и лонсдейлита справа. Обе полиморфные модификации - sp^3

Алмаз



Кимберлитовые
трубки

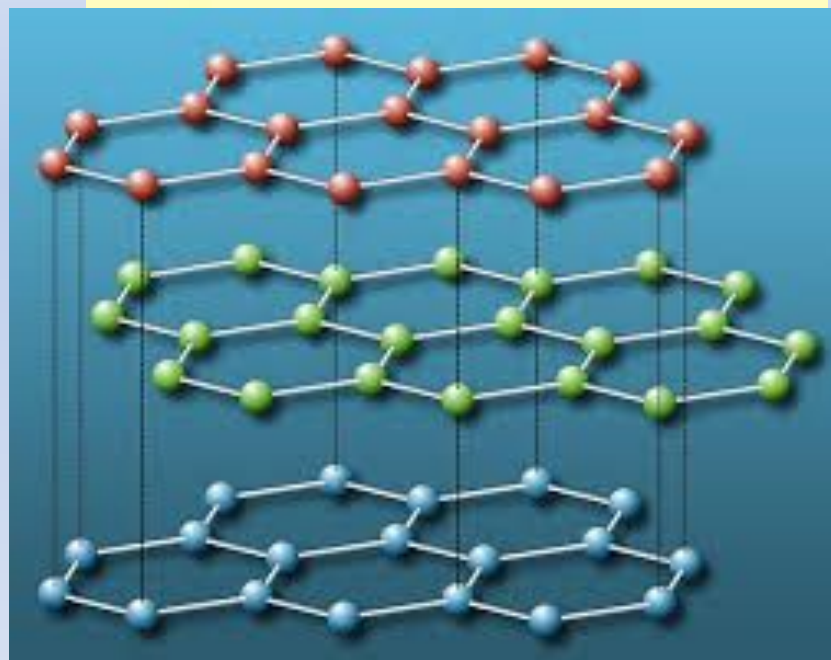
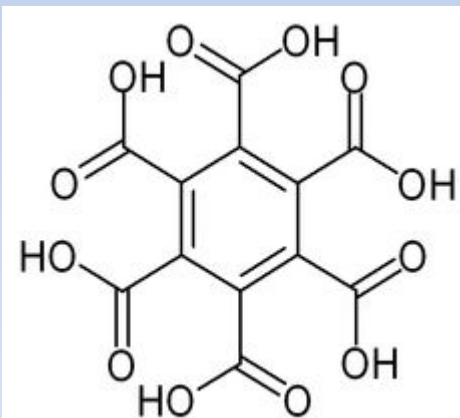
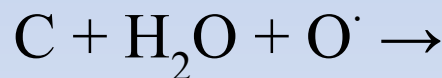
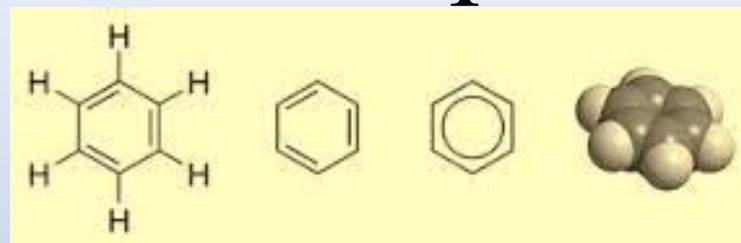


- Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность $3,515 \text{ г/см}^3$.
- Крист. решетка атомная (sp^3 -гибридизация).
- Выше $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в графит.
- При прокаливании на воздухе сгорает.

Простые вещества. Углерод

Аллотропия и полиморфизм

- Углерод: алмаз (sp^3), графит (sp^2), карбин (sp), фуллерен.

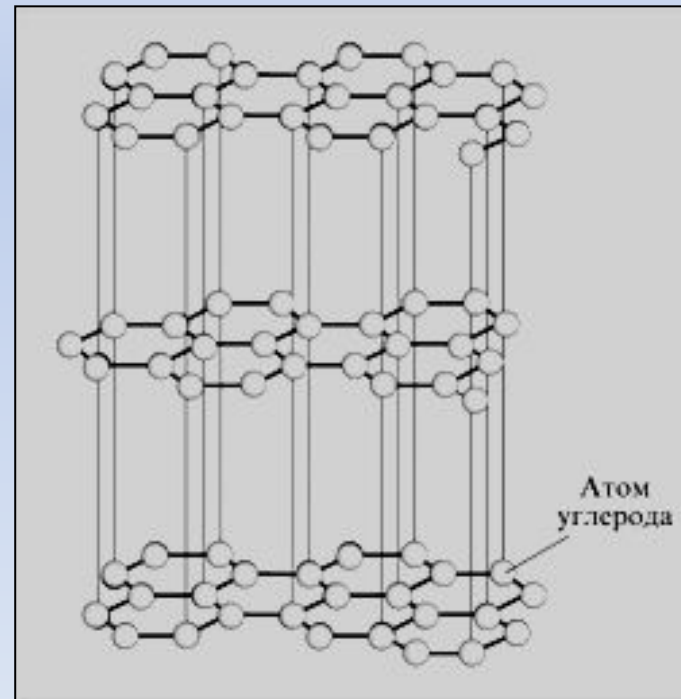


Структура графита (справа), и реакция окисления графита (слева)

Графит



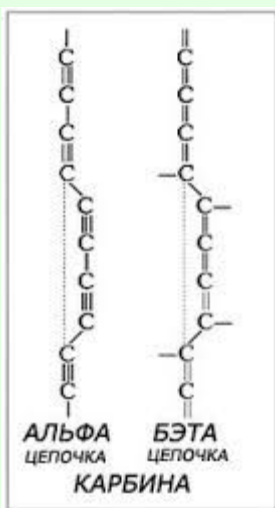
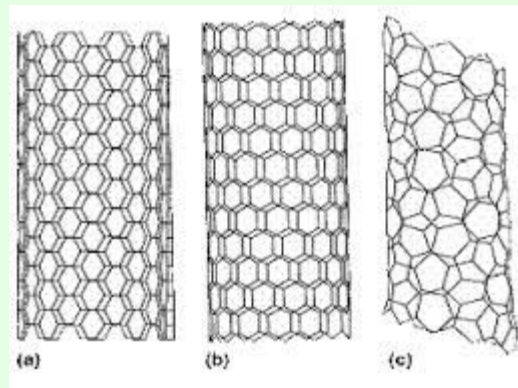
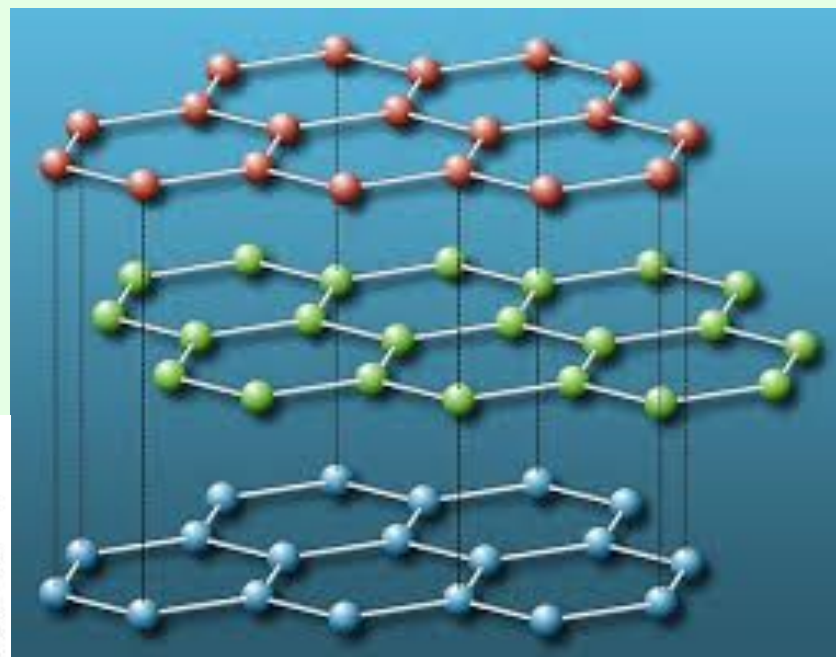
- Т. пл. 3800 °С, т. кип. 4000 °С, плотность 2,27 г/см³, электропроводен, устойчив.
- Типичный восстановитель (реагирует с водородом, кислородом, фтором, серой, металлами).
- Кристаллическая решетка слоистая (sp^2 -гибридизация).



Простые вещества. Углерод

Аллотропия и полиморфизм

- Углерод: алмаз (sp^3), графит (sp^2), карбин (sp), фуллерен.

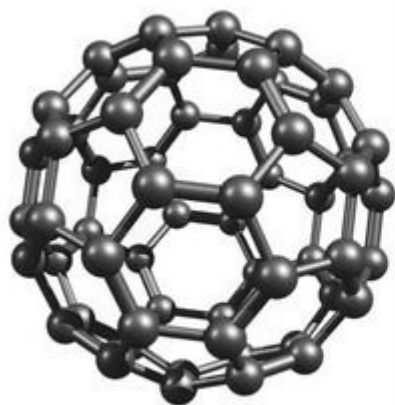
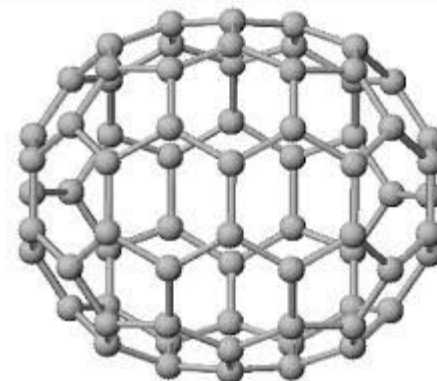
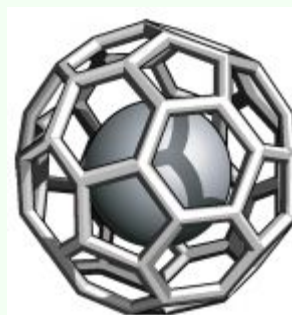


Структура графита (справа), и нанотрубок (в центре) и карбина (слева)

Простые вещества. Углерод

Аллотропия и полиморфизм

- Углерод: алмаз (sp^3), графит (sp^2), карбин (sp), фуллерен.



Likeness.ru — Забавные сходства

Фуллерен C60

Футбольный мяч

Структура фуллеренов:
слева направо:

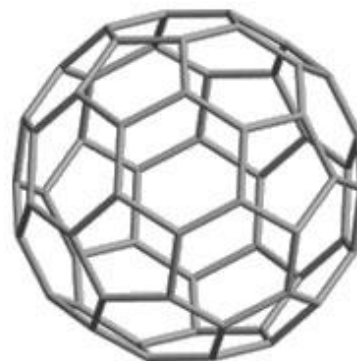


$C_{60}@U$ – пример соединений
включения в фуллерены

Карбин и фуллерен в твердом состоянии

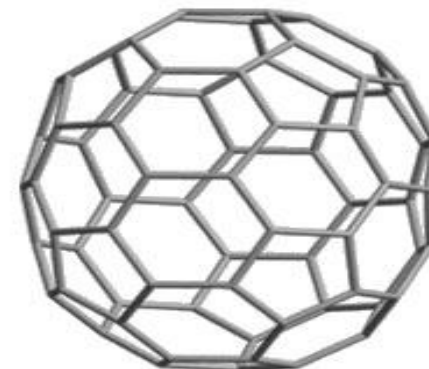
- **Карбин:** линейные макромолекулы $(C_2)_n$, бесцветен и прозрачен, полупроводник; плотность $3,27 \text{ г/см}^3$; выше $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в графит.

- ◆ **Фуллерен:** C_{60} и C_{70} (полые сферы), темно-окрашенный порошок, полупроводник, т. пл. $500\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность $1,7 \text{ г/см}^3$ (C_{60}).



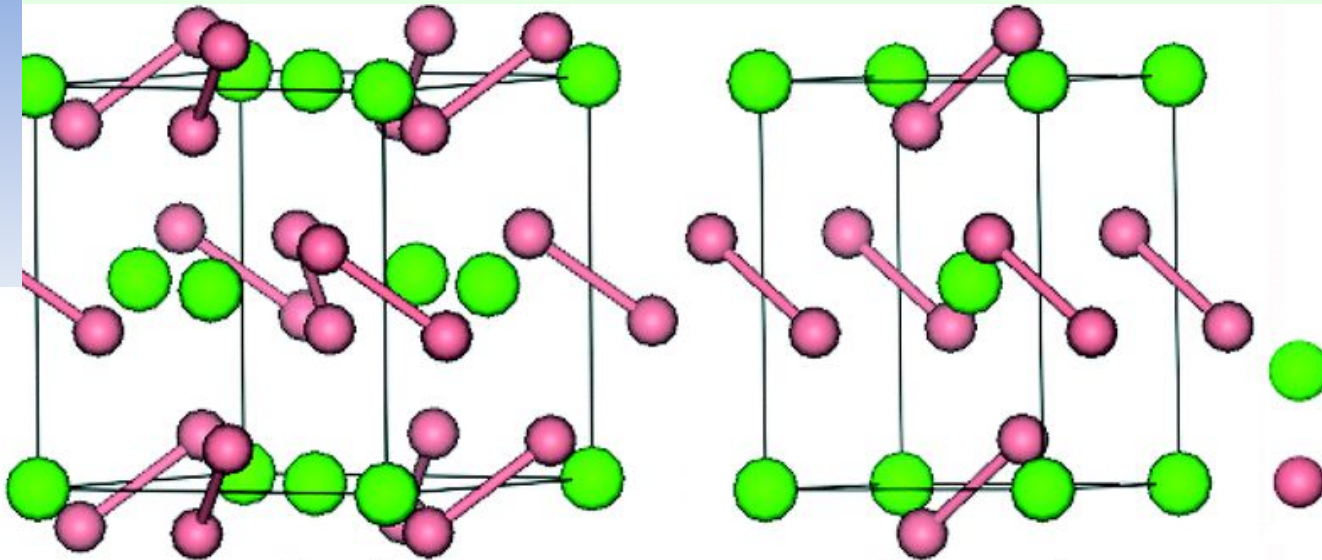
Фуллерен C_{60}

Фуллерен C_{70}



Полиморфизм (от греч. πολύμορφος «многообразный») — способность вещества существовать в различных кристаллических структурах, называемых *полиморфными модификациями*. Эти различные структуры придают веществам — не обязательно простым (!) — различные физ. и хим. свойства.

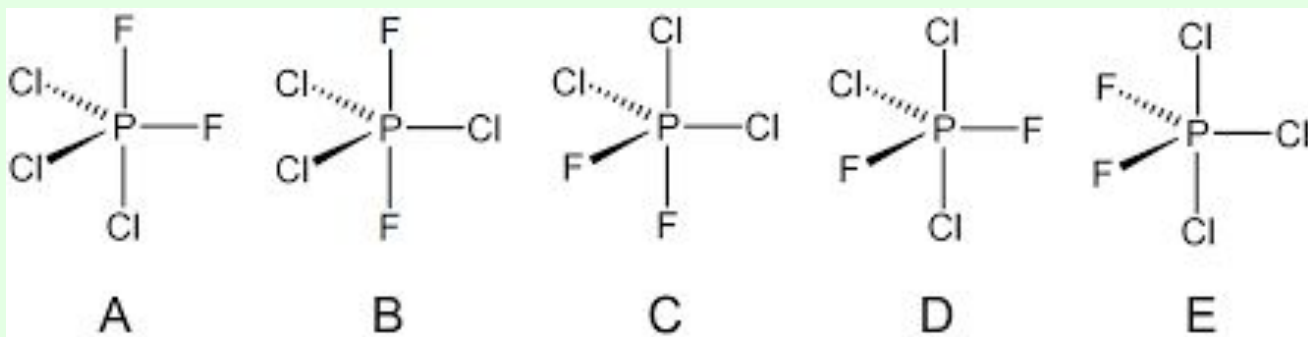
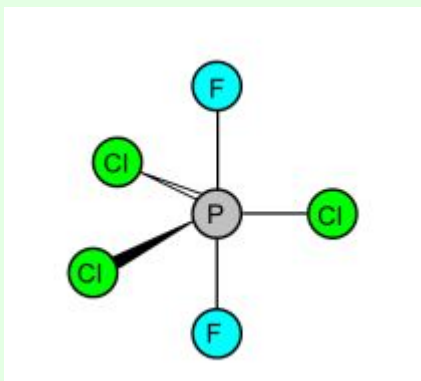
Пирит
 $\beta\text{-FeS}_2$
 $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2^{2-})$



Марказит
 $\alpha\text{-FeS}_2$
 $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2^{2-})$



Изомерия (от др.-греч. ἴσος — равный + μέρος — доля, часть) — явление, заключающееся в существовании химических соединений — **изомеров**, — одинаковых по атомному составу и молекулярной массе, но различающихся по строению (расположению атомов в пространстве) и, вследствие этого, по свойствам.



PF_2Cl_3 - виды
изомерии

Спасибо за внимание!