

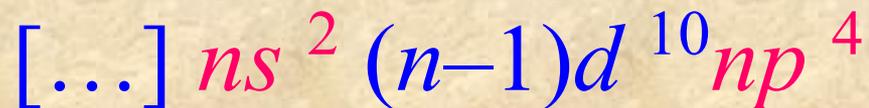
# Элементы VIa-группы (кислород и халькогены)

## *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

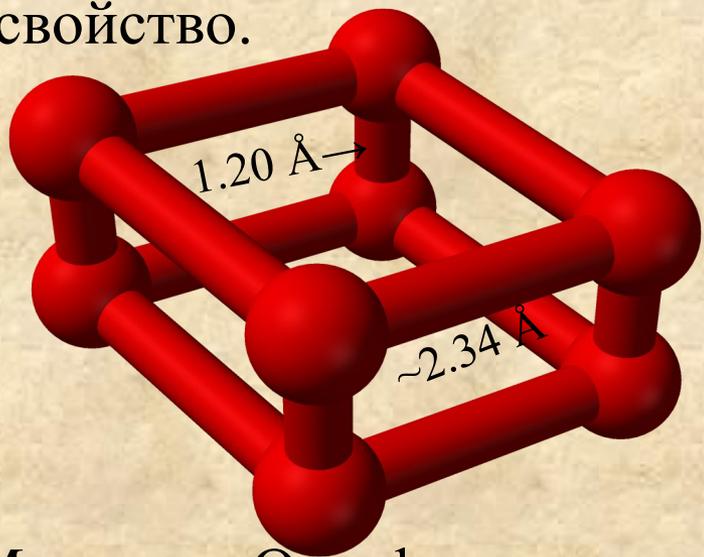


**S, Se, Te (Po):** -II, 0, (+II), +IV, +VI

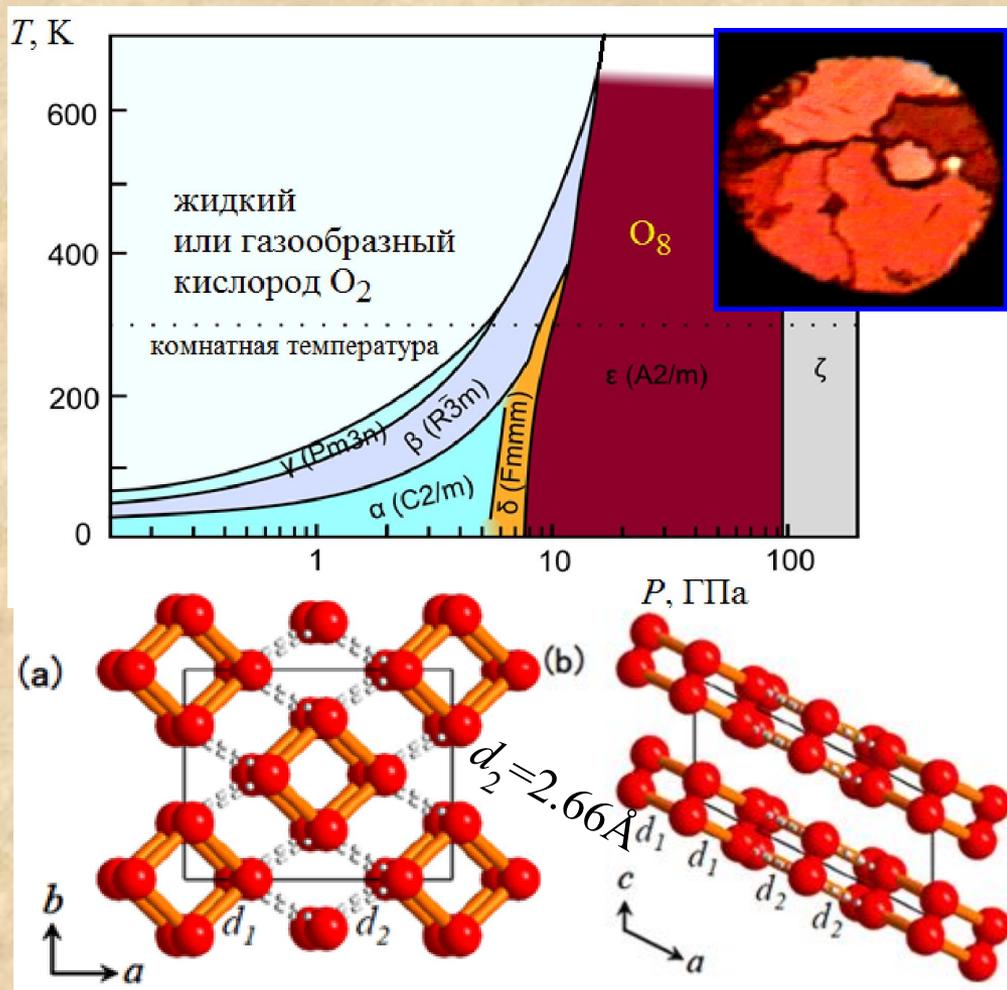


Гомоатомные молекулы, различающиеся количеством входящих в них атомов и (или) строением относятся друг к другу как разные аллотропные формы.

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

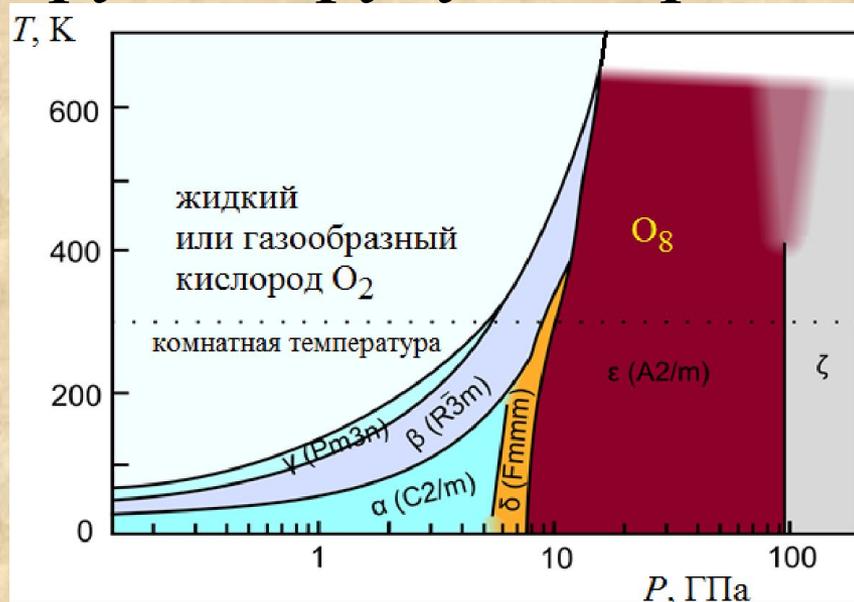
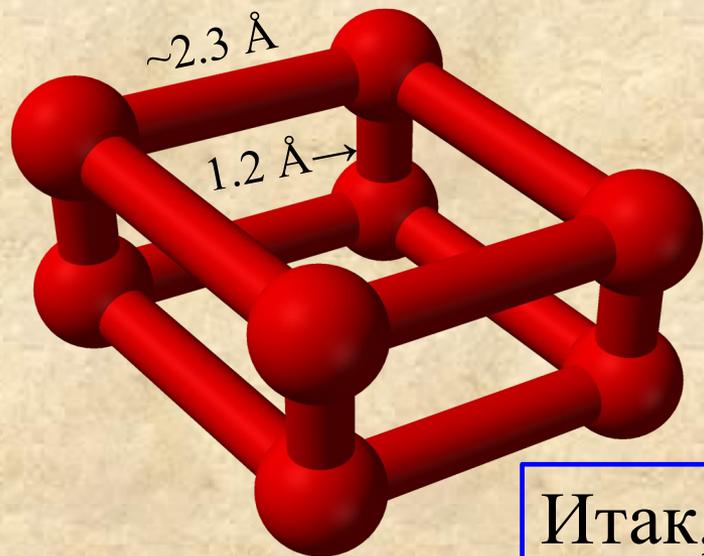


Молекула  $O_8$  в форме ринга. Образует темно-красные кристаллы. Получается при сверхвысоких давлениях.

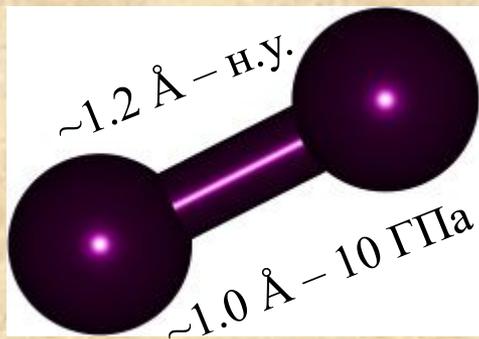


*L.F. Lundegaard et al. / Observation of an  $O_8$  molecular lattice in the phase of solid oxygen // Nature (2006) 443, 201-204*

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  $450\text{ }^\circ\text{C}$   $1\text{ см}^3$  золота и платины растворяют соответственно  $77$  и  $48\text{ см}^3$

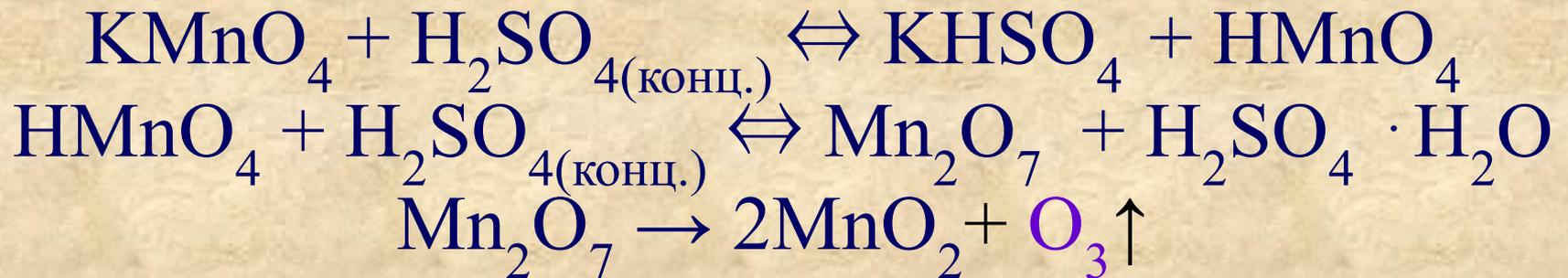
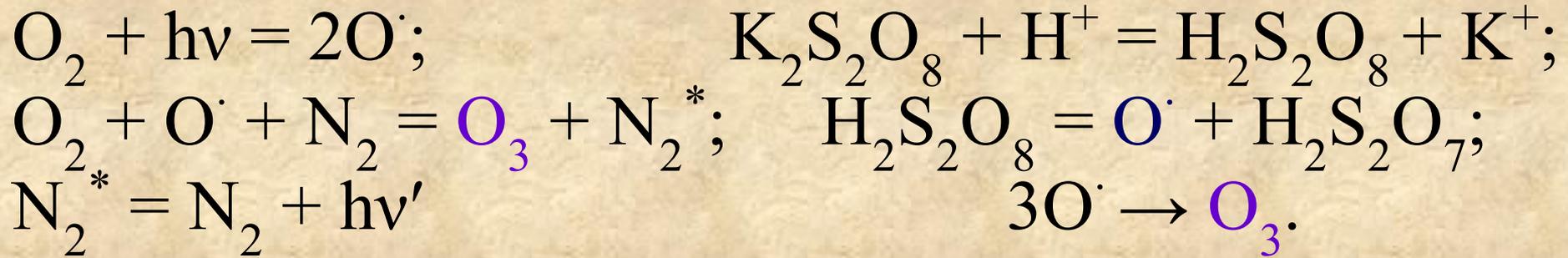
(Ди)кислород ( $O_2$ )... притягивается к магниту

Paramagnetism of Liquid Oxygen

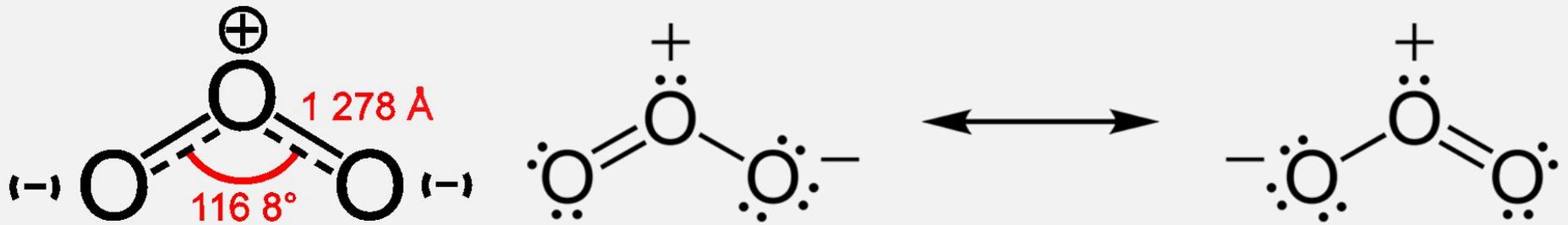
Итак,  $O_8$  и  $O_2$  — это аллотропные формы кислорода. А где же всем известный озон  $O_3$ ?

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

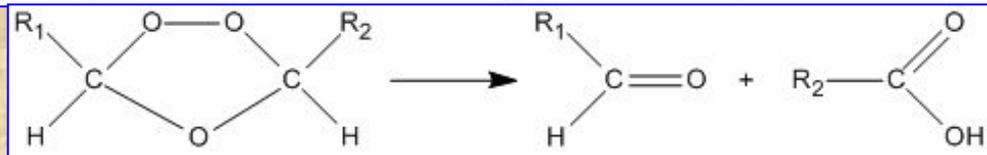
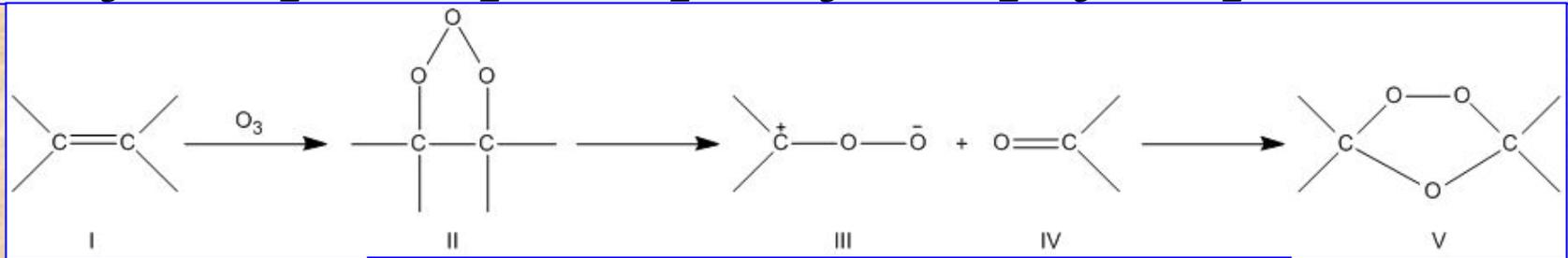
В большинстве случаев эта форма всегда оказывается неравновесной. Выручает... обходной химический маршрут.



**К слову:** может ли гомоатомная молекула представлять собой диполь ?

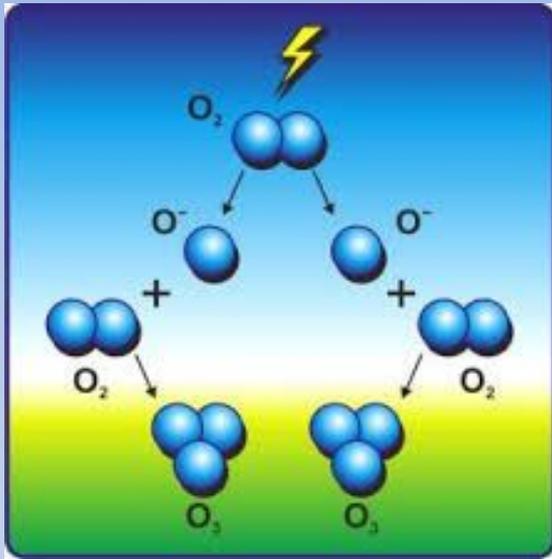


**Характеристические реакции озона:**



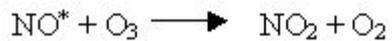
# Проблема озонового слоя

## Образование озона:



## Разрушение озона:

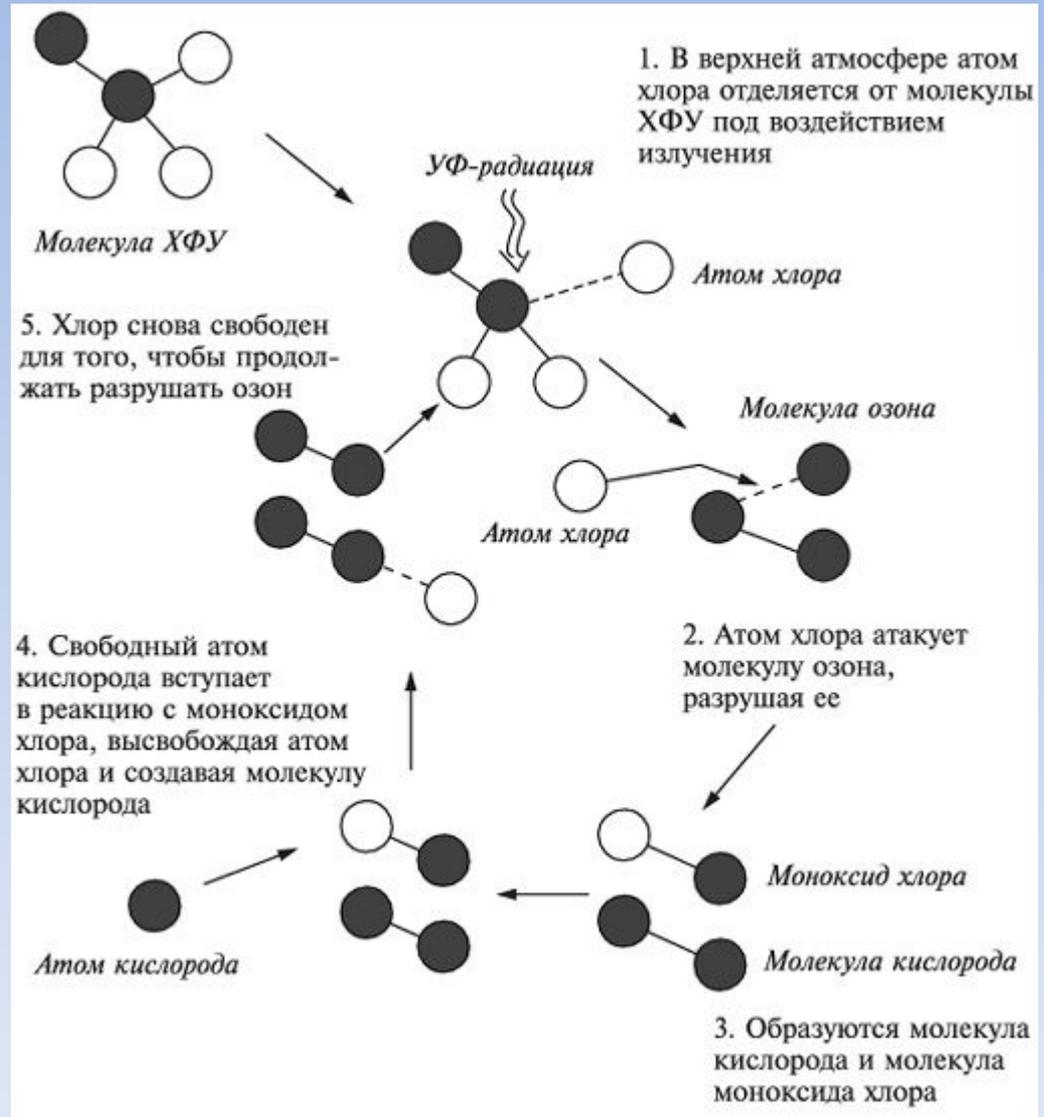
### АЗОТНЫЙ ЦИКЛ:



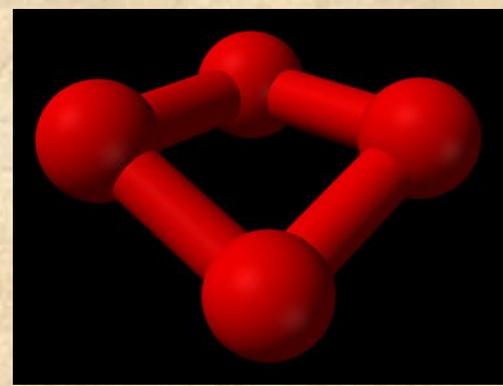
### ВОДОРОДНЫЙ ЦИКЛ:



## Разрушение озона. Фреоновый цикл:



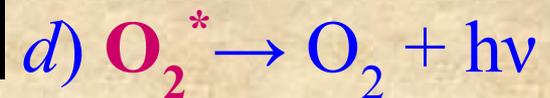
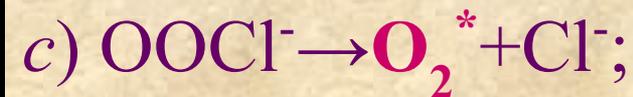
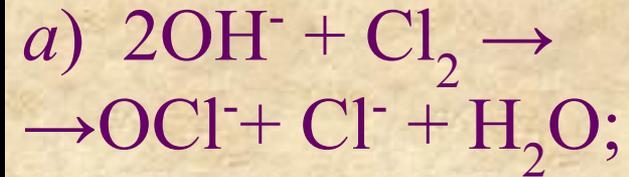
Итак, у кислорода есть молекулярные формы  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_8$ . Вероятно, есть еще  $O_4$ .



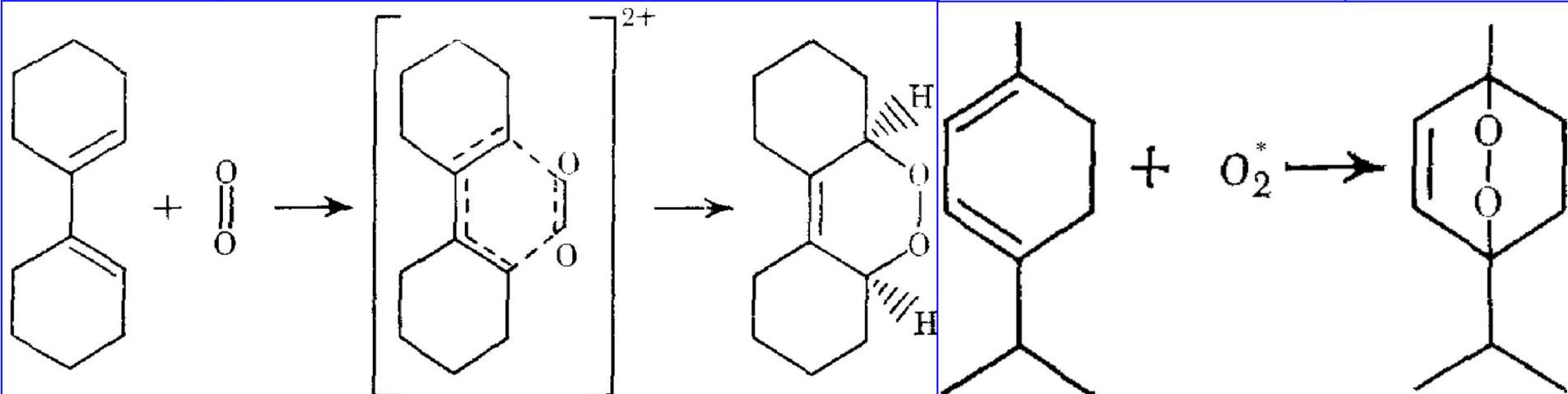
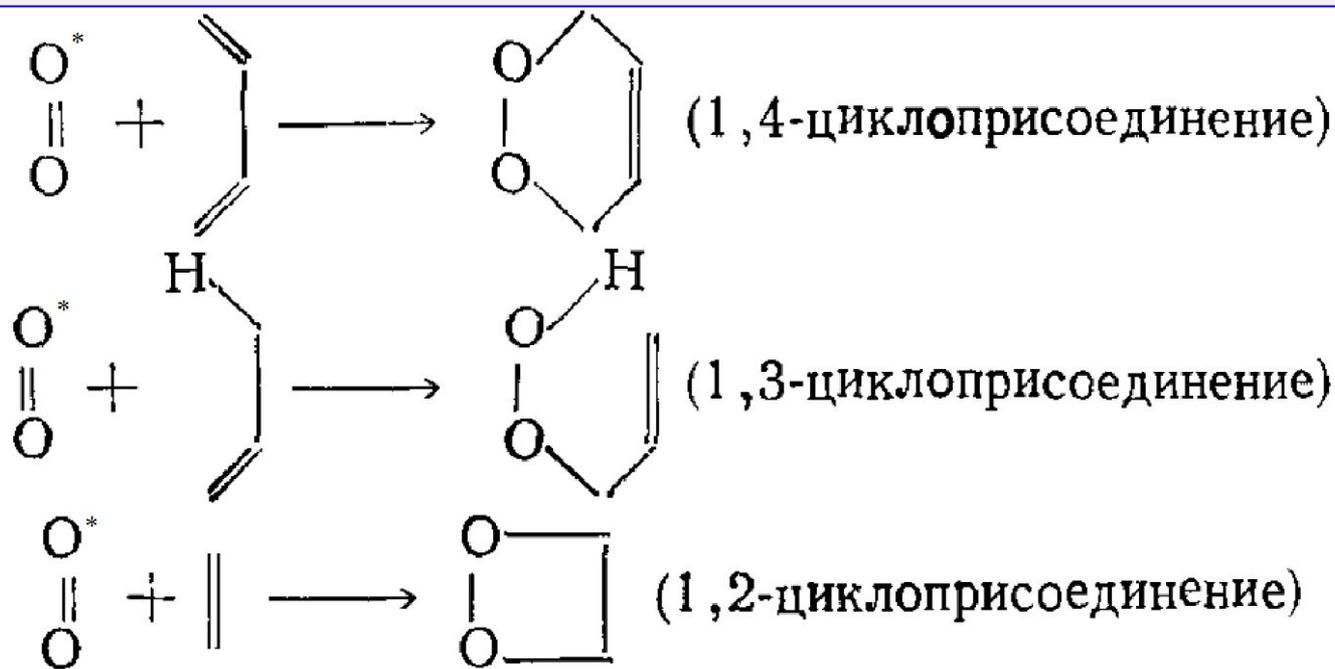
Близкие к аллотропии состояния.

Куда отнести *синглетный* кислород  $O_2^*$ ?

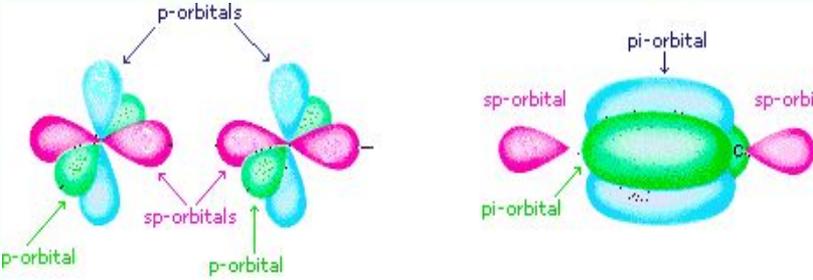
Реакция Селигера:



# Характеристические реакции синглетного кислорода:



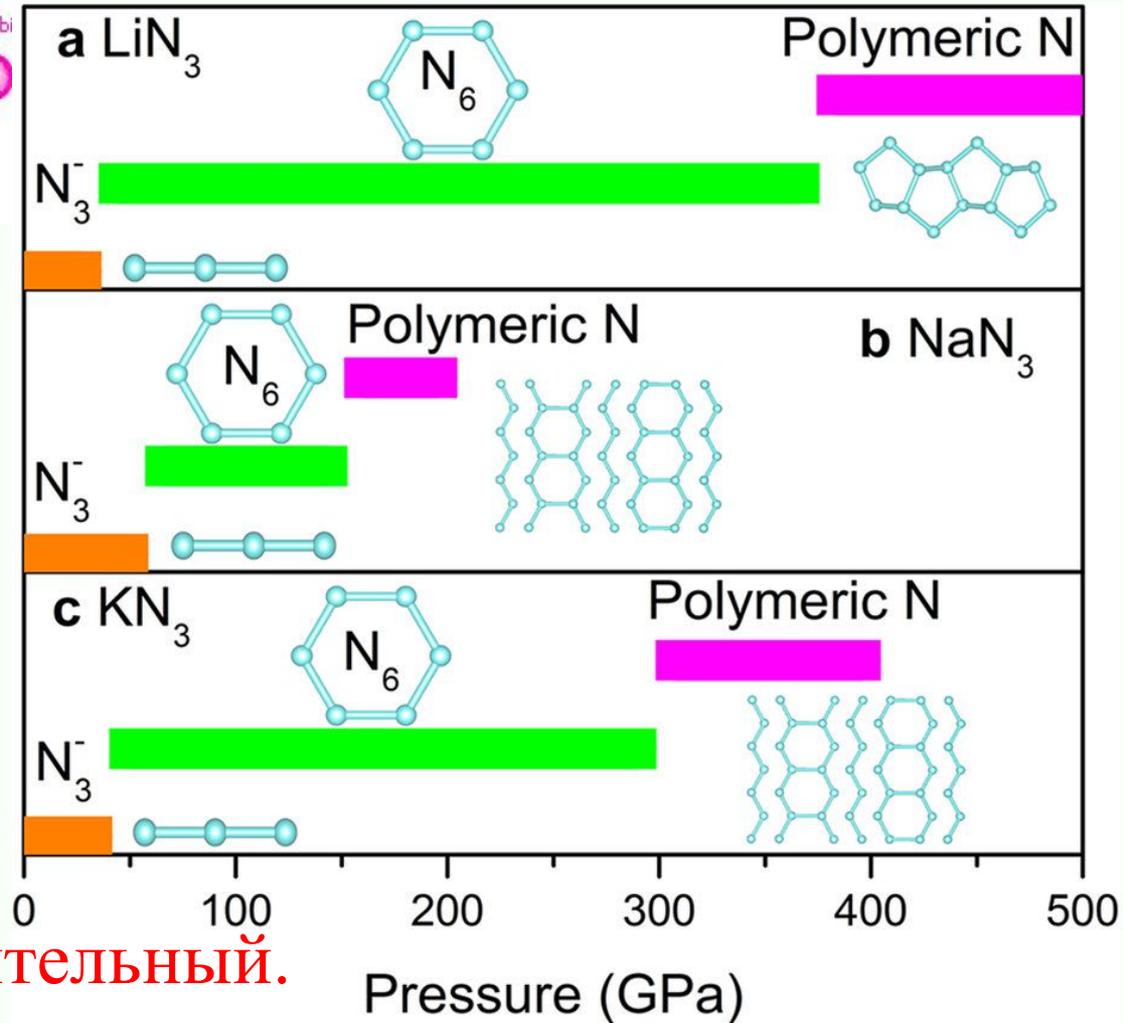
# Другие элементы. Азот.



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

Есть ли другие формы  
азота?

Ответ, похоже, утвердительный.

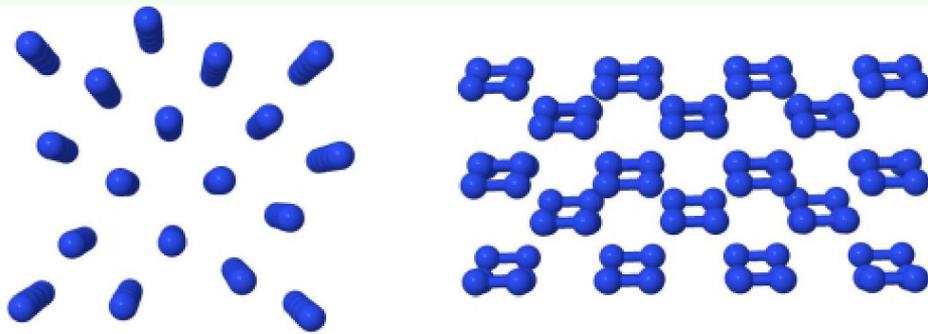


*Xiaoli Wang, Jianfu Li, et al / Layered polymeric nitrogen in  $RbN_3$  at high pressures // Scientific Reports 5, Article number: 16677 (2015) doi:10.1038/srep16677*

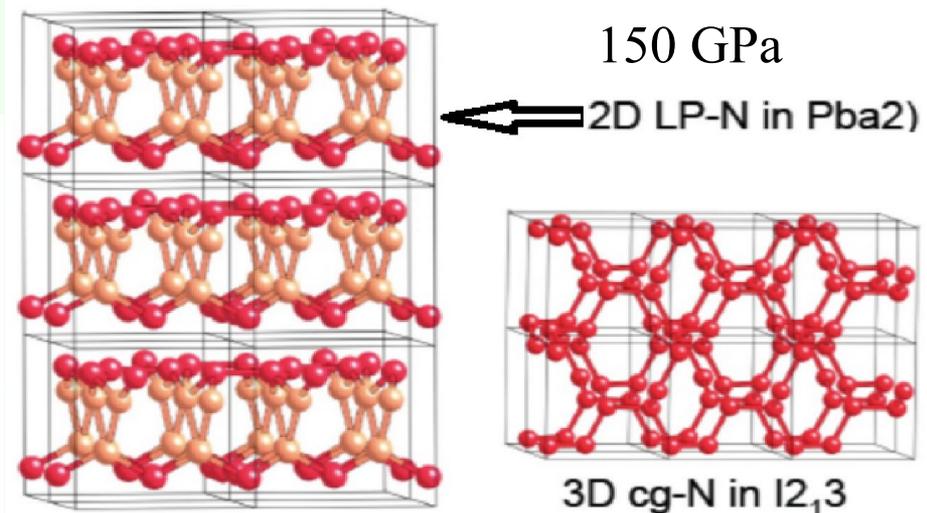
# Другие элементы. Азот.

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

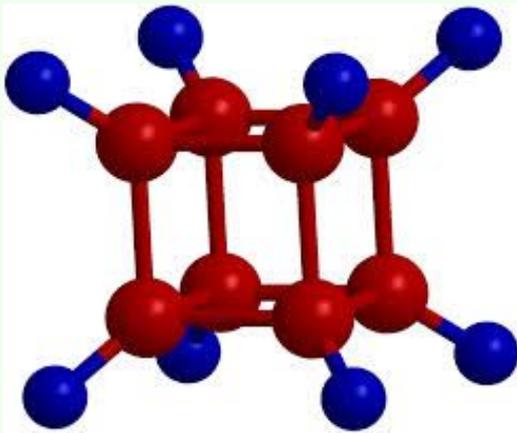
При высоких давлениях возникают молекулы  $N_4$ , которые при еще большем сжатии полимеризуются аналогично молекулам  $P_4$  (белый фосфор → красный и черный).



*Immm* molecular phase optimized at 110 GPa

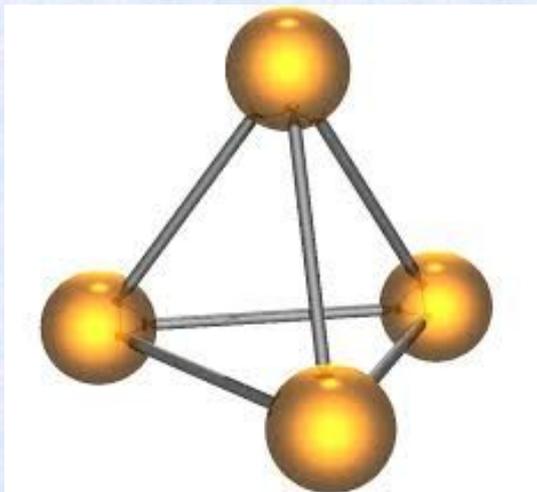


*D. Tomasino, et al. Phys. Rev. Lett. 113, 205502 (2014)*

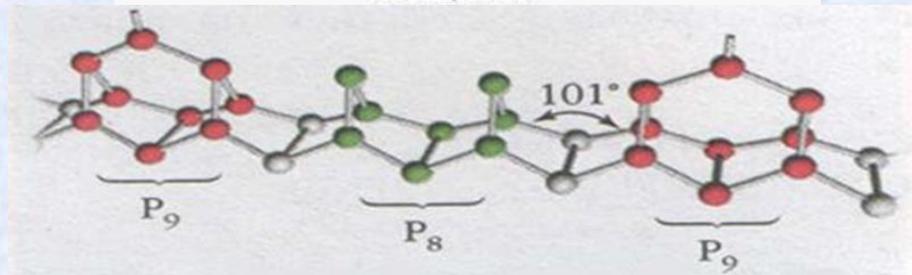
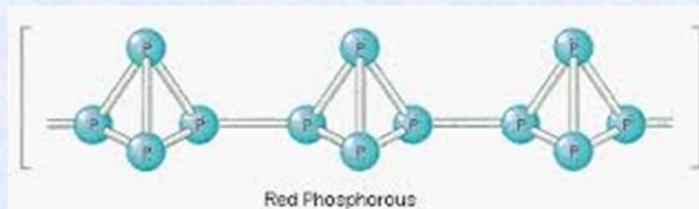


← Это углеродный кубан  $C_8H_8$ . А можно ли синтезировать азотный кубан, состоящий только из атомов азота (без водорода)? **Вопрос пока открытый...**

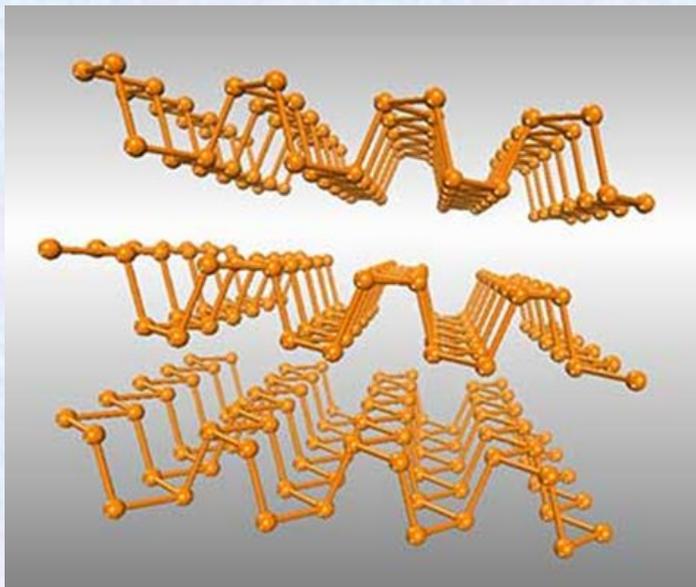
# Фосфор: белый, красный (фиолетовый) и черный



Молекула белого фосфора  $P_4$



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



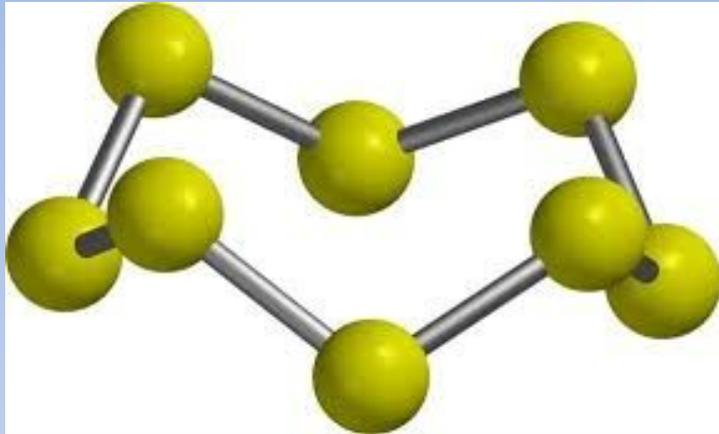
**Кристаллическая структура**  
черного P (а также As и Sb)

Хемилюминесценция нанесенного на пористую  
бумагу белого фосфора при окислении  
кислородом воздуха

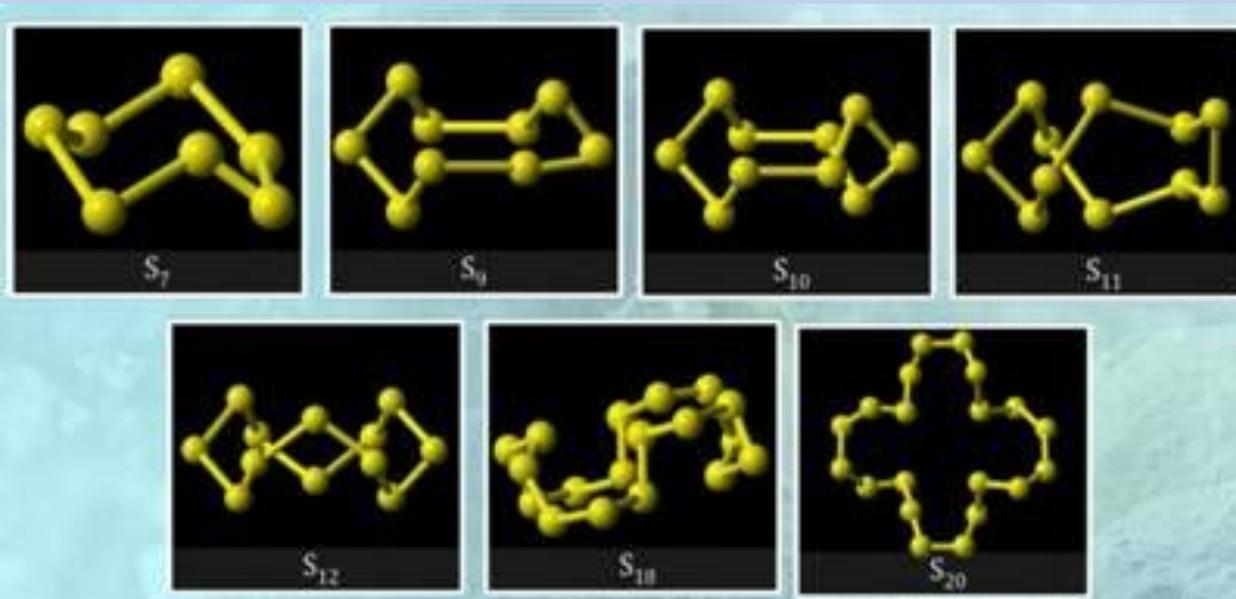
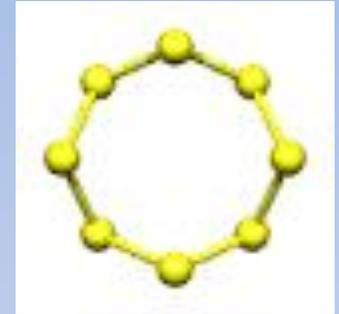


# Аллотропия **серы**

(Проявляется во всех трех агрегатных состояниях)



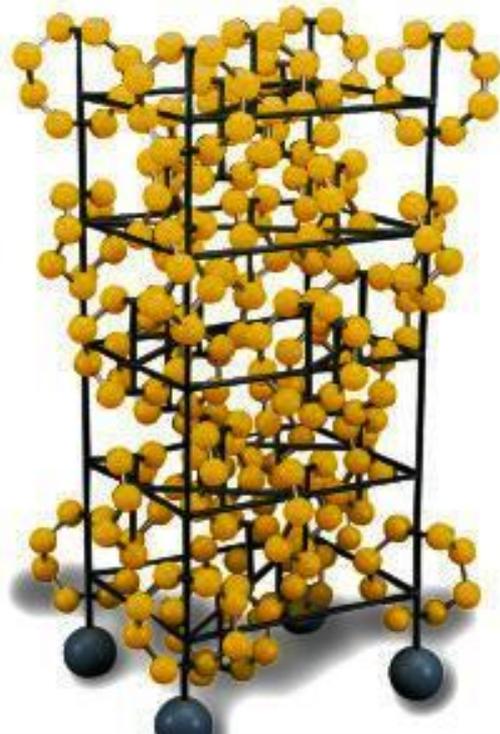
Молекула серы  $S_8$  и вид этой молекулы «сверху»



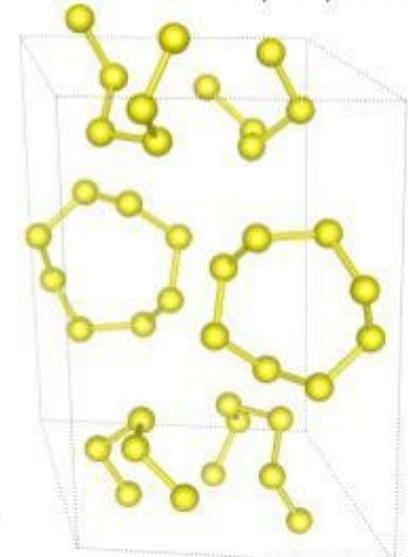
Формы циклических молекул от  $S_7$  до  $S_{20}$ ,  
 $6Na_2S_2O_3 + 12HCl \rightarrow$   
 $\rightarrow S_6 + NaCl + 6H_2SO_3$

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

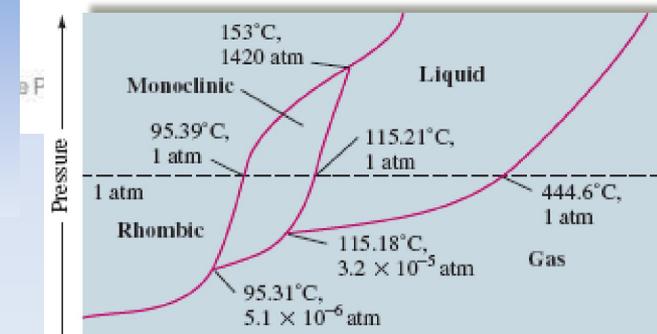
# Полиморфные модификации серы



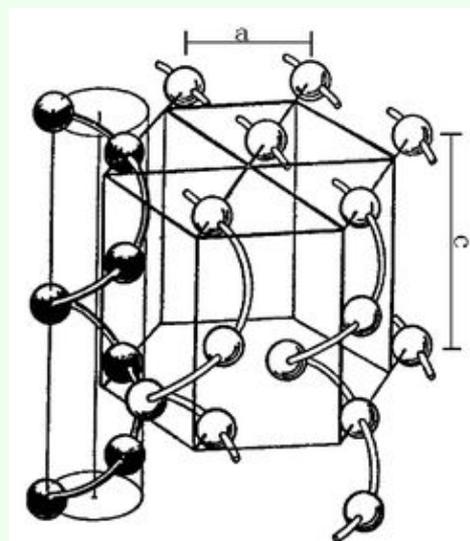
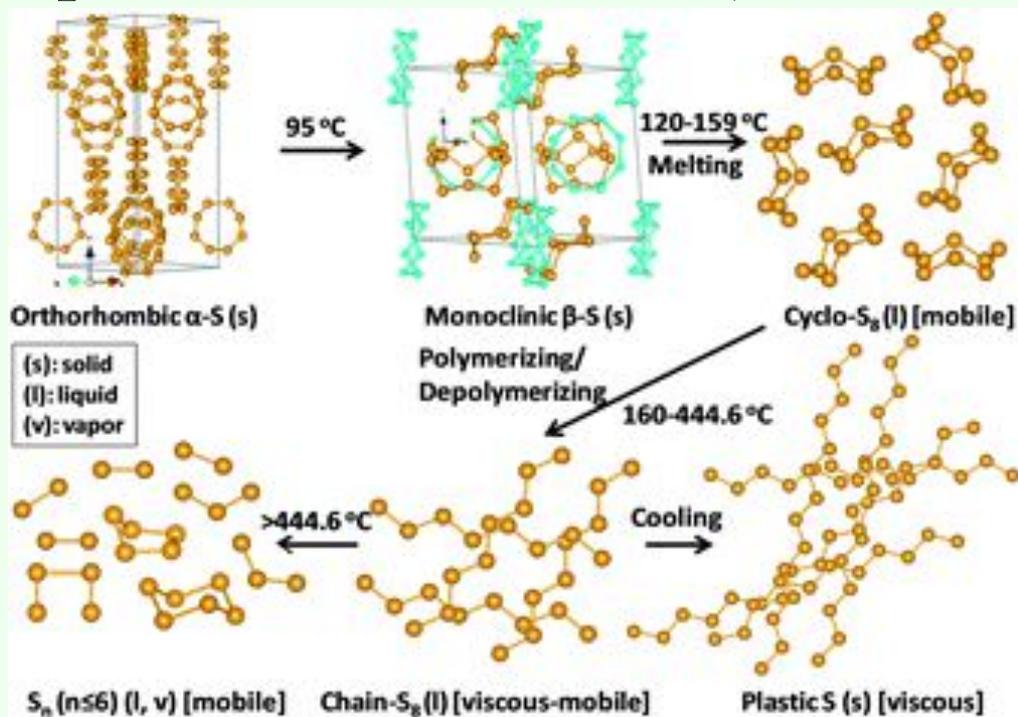
Example: Monoclinic sulfur  
{10.668Å 10.690Å 10.816Å, 90°, 95.637°, 90°}



Структура ромбической (слева)  
и моноклинной серы (справа)



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



Кристаллическая структура серого селена

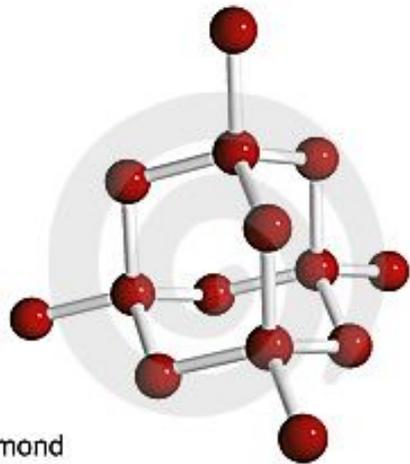
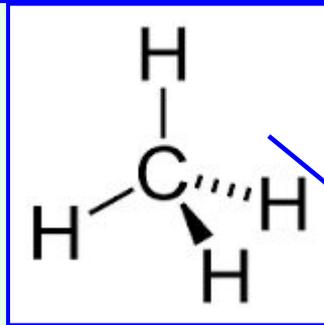
Моноклинная и ромбическая сера: **не** аллотропные формы

**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

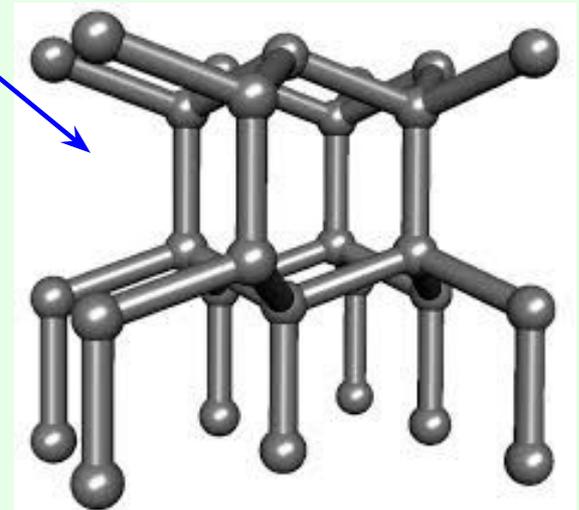
## Аллотропия и полиморфизм

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



Diamond

• C

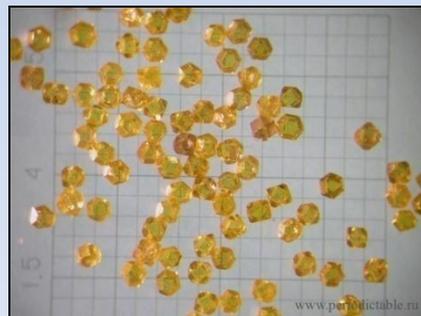
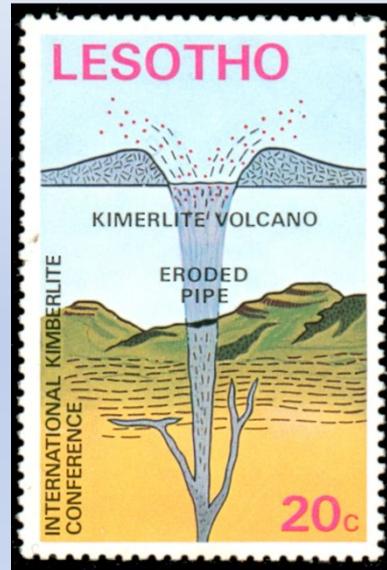


Фрагменты кристаллических решеток алмаза (слева) и лонсдейлита справа. Обе полиморфные модификации -  $sp^3$

# Алмаз



Кимберлитовые  
трубки

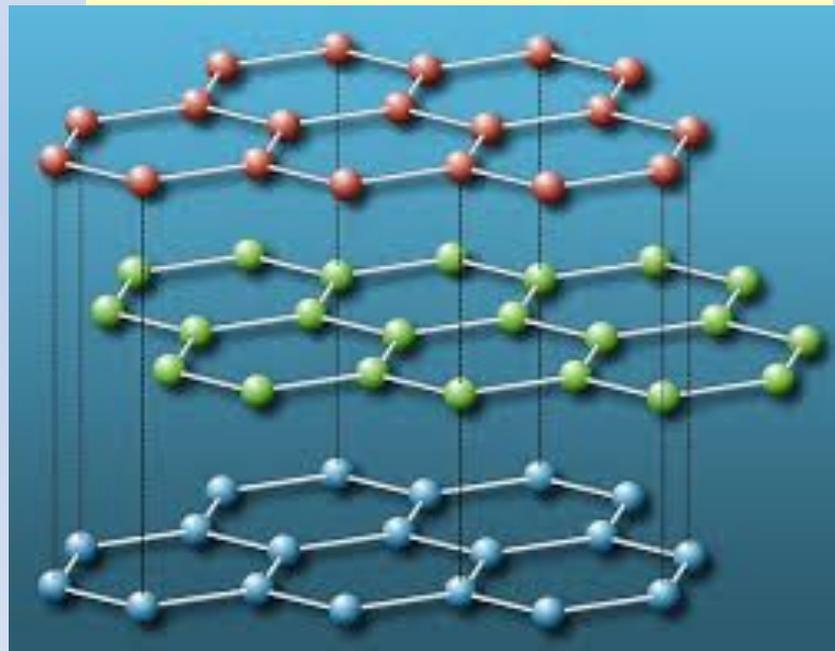
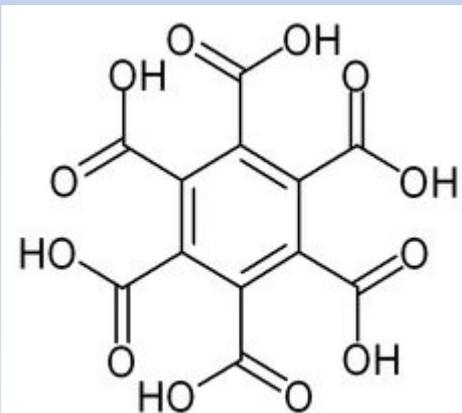
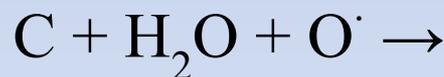
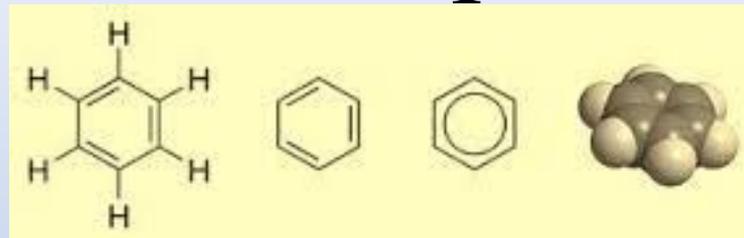


- Бесцветные прозрачные кристаллы, диэлектрик, ювелирный драгоценный камень (бриллиант), плотность  $3,515 \text{ г/см}^3$ .
- Крист. решетка атомная ( $sp^3$ -гибридизация).
- Выше  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  переходит в графит.
- При прокаливании на воздухе сгорает.

# Простые вещества. Углерод

## Аллотропия и полиморфизм

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

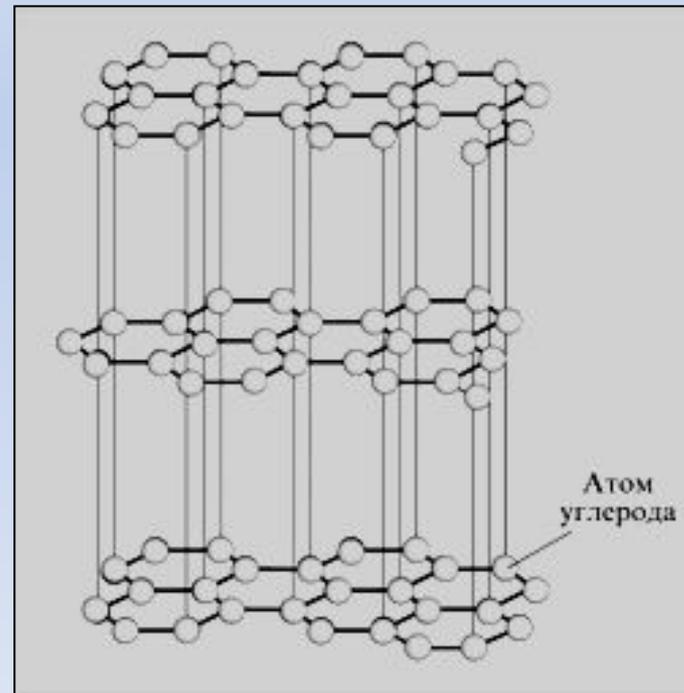


Структура графита (справа), и реакция окисления графита (слева)

# Графит



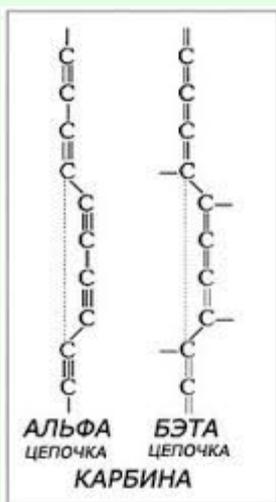
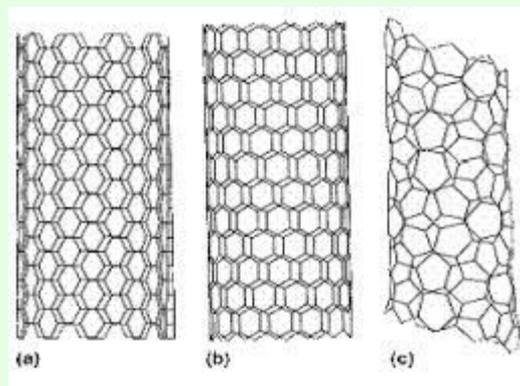
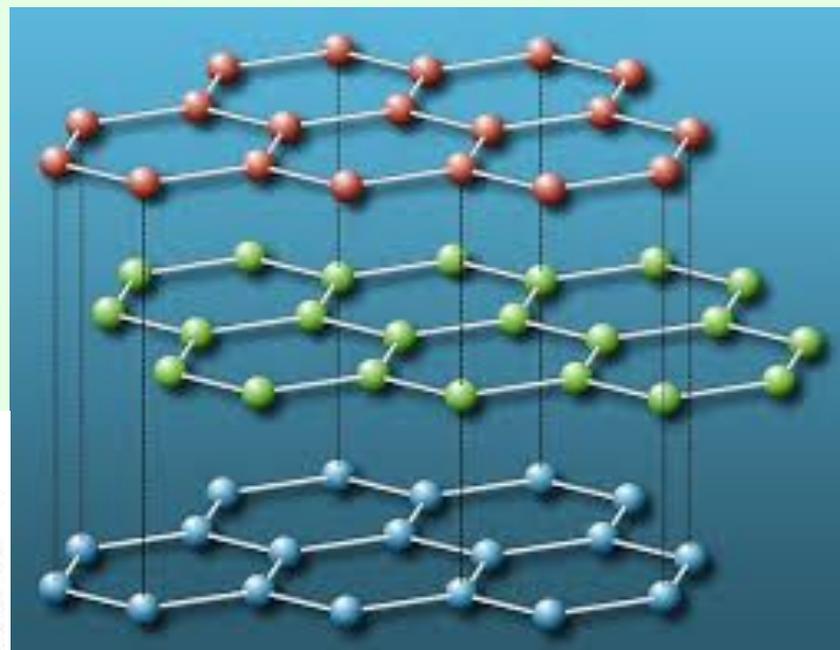
- Т. пл. 3800 °С, т. кип. 4000 °С, плотность 2,27 г/см<sup>3</sup>, электропроводен, устойчив.
- Типичный восстановитель (реагирует с водородом, кислородом, фтором, серой, металлами).
- Кристаллическая решетка слоистая ( $sp^2$ -гибридизация).



# Простые вещества. Углерод

## Аллотропия и полиморфизм

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

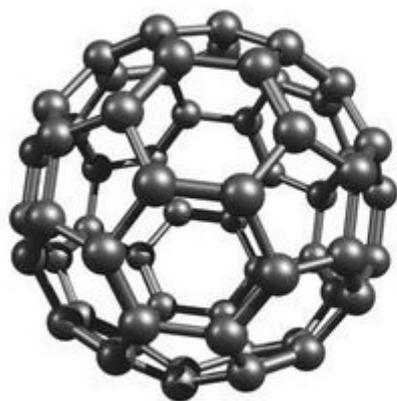
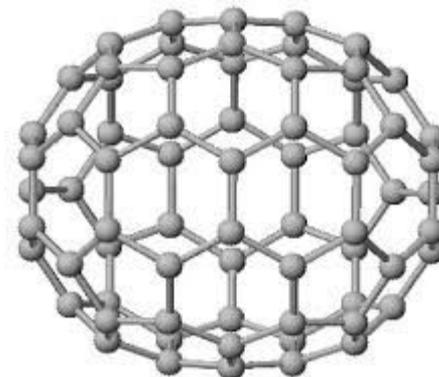
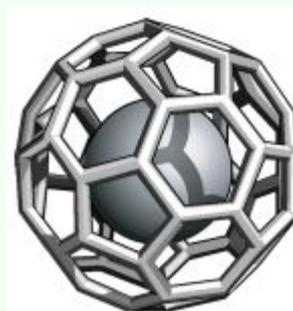


Структура графита (справа), и нанотрубок (в центре) и карбина (слева)

# 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:

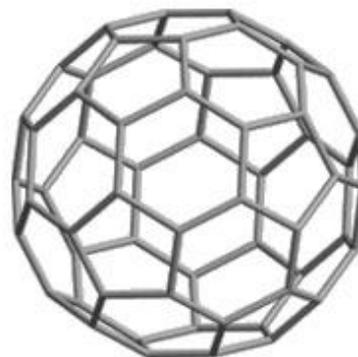


$C_{60}@U$  – пример соединений  
включения в фуллерены

# Карбин и фуллерен в твердом состоянии

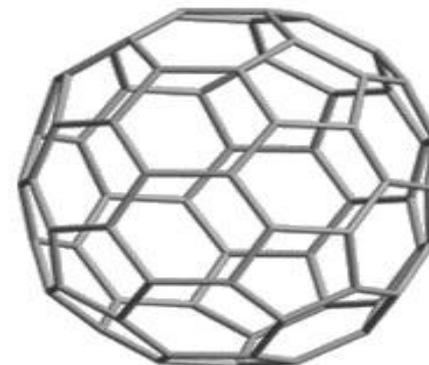
- **Карбин:** линейные макромолекулы  $(C_2)_n$ , бесцветен и прозрачен, полупроводник; плотность  $3,27 \text{ г/см}^3$ ; выше  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  переходит в графит.

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



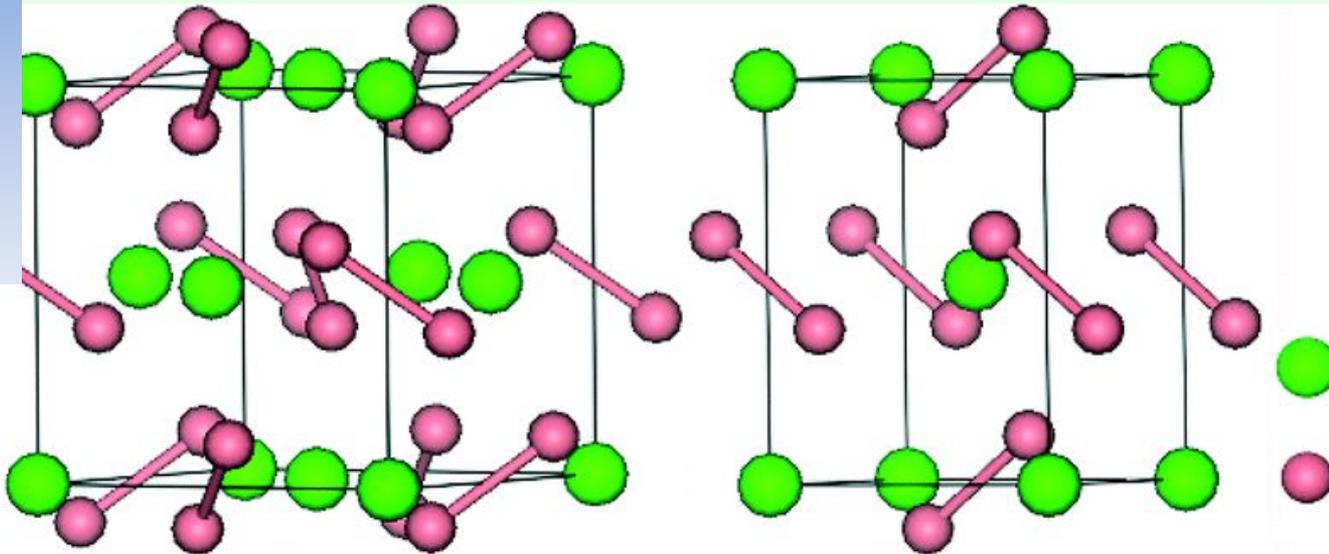
Фуллерен  $C_{60}$

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.

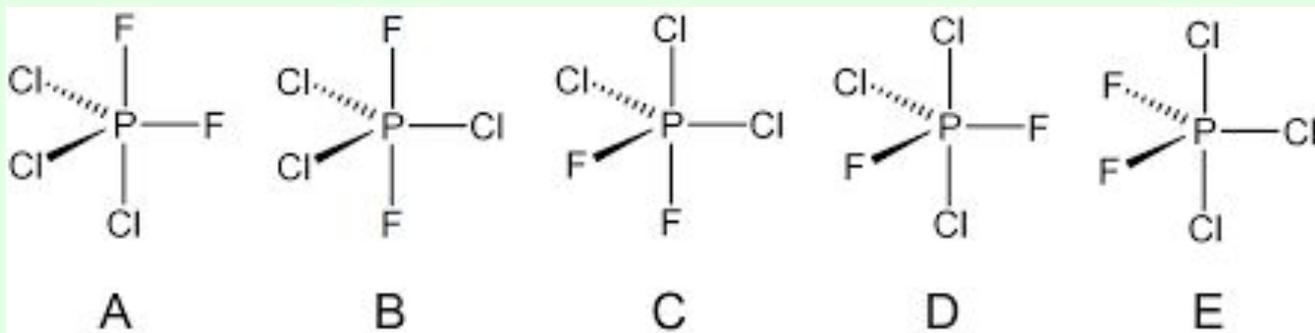
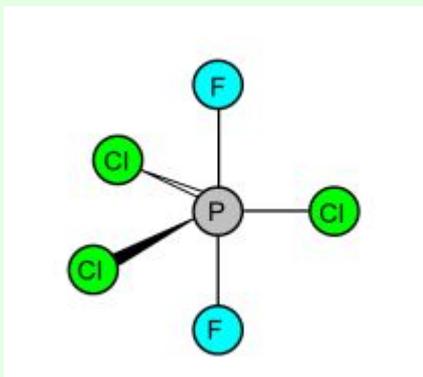
Пирит  
 $\beta\text{-FeS}_2$   
 $\text{Fe}^{2+}(\text{S}_2^{2-})$



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.



$\text{PF}_2\text{Cl}_3$  - виды  
изомерии

*Спасибо за внимание!*