

# Аллотропия неметаллов

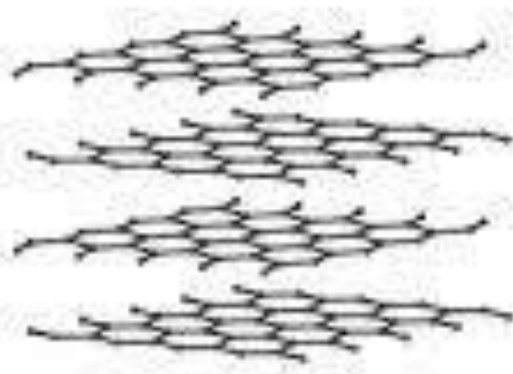
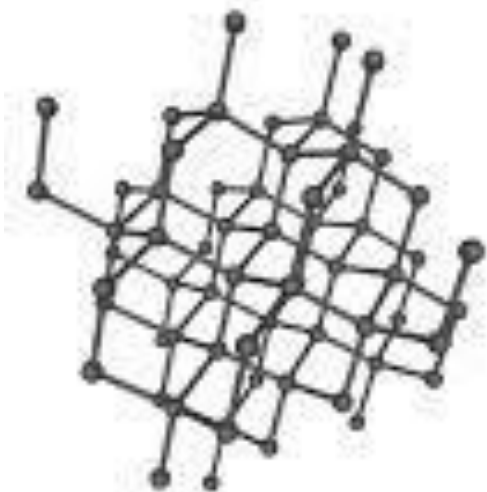
Подготовил : Файзуллаев Рустам

# Что такое аллотропия ?

- ❖ **Аллотро́пия** (от др.-греч. ἄλλος «другой» + τροπός «поворот, свойство») — существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента.
- ❖ Явление аллотропии обусловлено либо различным состоянием молекул простого вещества (*аллотропия состава*), либо способом размещения атомов или молекул в кристаллической решётке (*аллотропия формы*).

# История

- ✧ Понятие аллотропии введено в науку [Й. Берцелиусом](#) в 1841 году для обозначения разных форм существования элементов; одновременно он предполагал, по-видимому, применить его и к [изомерии соединений](#). После принятия гипотезы [А. Авогадро](#) в 1860 году стало понятно, что элементы могут существовать в виде многоатомных молекул, например,  $O_2$  — [кислород](#) и  $O_3$  — [озон](#).
- ✧ В начале XX века было признано, что различия в [кристаллической структуре простых веществ](#) (например, [углерода](#) или [фосфора](#)) также являются причиной аллотропии. В 1912
- ✧ году [В. Оствальд](#) отметил, что аллотропия элементов является просто частным случаем [полиморфизма кристаллов](#), и предложил отказаться от этого термина. Однако по настоящее время эти термины используются параллельно. *Аллотропия* относится только к [простым веществам](#), независимо от их [агрегатного состояния](#); *полиморфизм* — только к [твёрдому состоянию](#) независимо от того, простое это вещество или [сложное](#). Таким образом, эти термины совпадают для простых твёрдых веществ (кристаллическая сера, фосфор, железо и др.)<sup>[11]</sup>.



# Примеры аллотропии

- ✧ В настоящее время известно более 400 разновидностей простых веществ. Способность элемента к образованию аллотропных форм обусловлена строением атома, которое определяет тип химической связи, строение молекул и кристаллов.
- ✧ Как правило, большее число аллотропных форм образуют элементы, имеющие переменные значения координационного числа или степени окисления (олово, фосфор). Другим важным фактором является катенация — способность атомов элемента образовывать гомоцепные структуры (например, сера). Склонность к аллотропии более выражена у неметаллов, за исключением галогенов, благородных газов, и полуметаллов.
- ✧ Принято обозначать различные аллотропические формы одного и того же элемента строчными буквами греческого алфавита; причём форму, существующую при самых низких температурах, обозначают буквой  $\alpha$ , следующую —  $\beta$  и т. д.



## Неметаллы [\[ править \]](#) [\[ править код \]](#)

Элемент	Аллотропные модификации
Водород:	Молекулярный водород может существовать в виде орто- и пара-водорода. В молекуле орто-водорода $o\text{-H}_2$ (т. пл. $-259,10\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип. $-252,56\text{ }^\circ\text{C}$ ) ядерные спины параллельны, а у пара-водорода $p\text{-H}_2$ (т. пл. $-259,32\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип. $-252,89\text{ }^\circ\text{C}$ ) — антипараллельны.
Углерод:	Множество модификаций: алмаз, графит, фуллерен, карбин, графен, углеродные нанотрубки, лонсдейлит и др. Точное число модификаций указать затруднительно вследствие разнообразия форм связывания атомов углерода между собой. Наиболее многочисленны молекулярные структуры фуллеренов и нанотрубок.
Фосфор:	Известно 11 аллотропных модификаций фосфора. Основные модификации: белый, красный и чёрный фосфор. Белый фосфор ядовит, светится в темноте, способен самовоспламеняться, диэлектрик, красный фосфор не ядовит, не светится в темноте, сам по себе не воспламеняется, чёрный фосфор химически инертен, хорошо проводит электрический ток.
Кислород:	Две аллотропные модификации: $\text{O}_2$ — кислород и $\text{O}_3$ — озон. Кислород бесцветен, не имеет запаха; озон имеет выраженный запах, имеет бледно-фиолетовый цвет, он более бактерициден.
Сера:	Большое число аллотропных модификаций, второе место после углерода. Основные модификации: ромбическая, моноклинная и пластическая сера.
Селен:	Красный цикло- $\text{Se}_8$ , серый полимер Se и чёрный селен.

Элемент	Аллотропные модификации
Бор:	Бор существует в аморфном и кристаллическом видах. Аморфный бор — порошок бурого цвета. Обладает большей реакционной способностью, чем кристаллический бор. Кристаллический бор — вещество чёрного цвета. Известно более 10 аллотропных модификаций бора, которые кристаллизуются в ромбической и тетрагональной сингониях. Наиболее устойчивая модификация — $\beta$ -ромбический бор — состоит из икосаэдров $B_{12}$ , которые образуют слои, объединенные в бесконечную структуру.
Кремний:	Различают две основные аллотропные модификации кремния — аморфную и кристаллическую. Решётка кристаллической модификации кремния — атомная, алмазоподобная. Также выделяют поликристаллический и монокристаллический кремний.
Мышьяк:	Три основные аллотропные модификации: жёлтый мышьяк (неметалл, состоящий из молекул $As_4$ — структура, аналогичная белому фосфору), серый мышьяк (полуметаллический полимер), чёрный мышьяк (неметаллическая молекулярная структура, аналогичная красному фосфору).
Германий:	Две аллотропные модификации: $\alpha$ -Ge — полуметалл с алмазоподобной кристаллической решёткой и $\beta$ -Ge — с металлической структурой, аналогичной $\beta$ -Sn.
Сурьма:	Известны четыре металлических аллотропных модификаций сурьмы, существующих при различных давлениях, и три аморфные модификации (взрывчатая, чёрная и жёлтая сурьма), из которых наиболее устойчива металлическая форма серебристо-белого цвета с синеватым оттенком
Полоний:	Полоний существует в двух аллотропных металлических модификациях. Кристаллы одной из них — низкотемпературной — имеют кубическую решетку ( $\alpha$ -Po), а другой — высокотемпературной — ромбическую ( $\beta$ -Po). Фазовый переход из одной формы в другую происходит при 36 °C, однако при обычных условиях полоний находится в высокотемпературной форме вследствие разогрева собственным радиоактивным излучением.



## Металлы [ править | править код ]

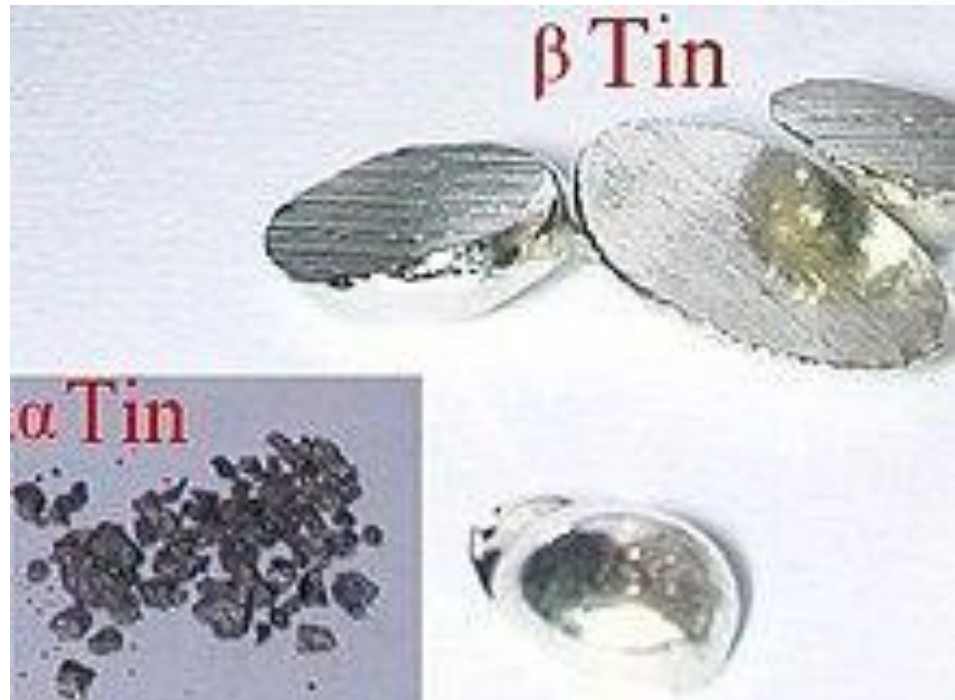
Среди металлов, которые встречаются в природе в больших количествах (до U, без Tc и Pm), 28 имеют аллотропные формы при **атмосферном давлении**: Li, Be, Na, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Sr, Y, Zr, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta, Th, Pa, U. Также важны аллотропные формы ряда металлов, образующиеся при их технологической обработке: Ti при 882°C, Fe при 912°C и 1394°C, Co при 422°C, Zr при 863°C, Sn при 13°C и U при 668°C и 776°C.

Элемент	Аллотропные модификации
Олово:	Олово существует в трех аллотропных модификациях. Серое олово ( $\alpha$ -Sn) мелкокристаллический порошок, полупроводник, имеющий алмазоподобную кристаллическую решётку, существует при температуре ниже 13,2 °C. Белое олово ( $\beta$ -Sn) — пластичный серебристый металл, устойчивый в интервале температур 13,2—161 °C. Высокотемпературное гамма-олово ( $\gamma$ -Sn), имеющее ромбическую структуру, отличается высокой плотностью и хрупкостью, устойчиво между 161 и 232 °C (температура плавления чистого олова).
Железо:	Для железа известны четыре кристаллические модификации: до 769 °C (точка Кюри) существует $\alpha$ -Fe (феррит) с объёмноцентрированной кубической решёткой и свойствами ферромагнетика; в температурном интервале 769—917 °C существует $\beta$ -Fe, который отличается от $\alpha$ -Fe только параметрами объёмноцентрированной кубической решётки и магнитными свойствами парамагнетика; в температурном интервале 917—1394 °C существует $\gamma$ -Fe (аустенит) с гранецентрированной кубической решёткой; выше 1394 °C устойчиво $\delta$ -Fe с объёмноцентрированной кубической решёткой
Лантаноиды:	Церий, самарий, диспрозий и иттербий имеют по три аллотропических модификации; празеодим, неодим, гадолиний и тербий — по две.
Актиноиды:	Для всех актиноидов, кроме актиния, характерен полиморфизм. Кристаллические структуры протактиния, урана, нептуния и плутония по своей сложности не имеют аналогов среди лантаноидов и более похожи на структуры 3d-переходных металлов. Плутоний имеет семь полиморфных модификаций (в том числе, при обычном давлении — 6), а уран, прометий, нептуний, америций, берклий и калифорний — три. Лёгкие актиноиды в точке плавления имеют объёмно-центрированную решётку, а начиная с плутония — гранецентрированную.

# Энантиотропные и монокотропные переходы

- ✧ Переход одной аллотропной модификации в другую происходит при изменении температуры или давления (или одновременном воздействии обоих факторов) и связан со скачкообразным изменением свойств вещества. Этот процесс бывает обратимым (*энантиотропным*) и необратимым (*монокотропным*).
- ✧ Примером **энантиотропного перехода** может служить превращение ромбической серы в моноклинную  $\alpha$ -S (ромб.)  $\leftrightarrow$   $\beta$ -S (монокл.) при 95,6 °C. При обычной температуре стабильной является ромбическая модификация серы, которая при нагревании до 95,6 °C при нормальном давлении переходит в моноклинную форму. Последняя при охлаждении ниже 95,6 °C вновь переходит в ромбическую форму. Таким образом, переход одной формы серы в другую происходит при одной и той же температуре, и сами формы называются энантиотропными.

# Серое и белое олово



# Энантиотропные и моноктропные переходы

- ✧ К **моноктропному переходу** относится превращение белого фосфора  $P_4$  под давлением 1,25 ГПа и температуре 200 °С в более стабильную модификацию — чёрный фосфор. При возвращении к обычным условиям обратный переход не происходит. Переход из нестабильной формы в стабильную в принципе возможен при любой температуре, а обратный — нет, то есть определенная точка перехода отсутствует. Ещё один пример — превращение [графита](#) в [алмаз](#) при давлении 6 ГПа и температуре 1500 °С в присутствии катализатора (никель, хром, железо и другие металлы), то есть при условиях термодинамической устойчивости алмаза. Тогда как алмаз легко и быстро переходит в графит при температурах выше 1000 °С. В обоих случаях давление способствует превращению, поскольку образуется вещества с более высокой плотностью, чем исходные.

# Модификации

- ✧ Три известные модификации олова переходят друг в друга различным образом. При обычных условиях устойчиво  $\beta$ -Sn (пластичное белое олово) с тетрагональной кристаллической решеткой[2]. Выше  $173\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\beta$ -Sn энантиотропно превращается в хрупкую модификацию  $\gamma$ -Sn, а ниже  $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\beta$ -Sn переходит монотропно в порошкообразное  $\alpha$ -Sn (серое олово) с кубической решёткой типа алмаза. Этот полиморфный переход происходит с малой скоростью, но резко ускоряется в контакте с серым оловом — плотные куски белого олова рассыпаются в пыль («оловянная чума»). Обратный процесс возможен только путём переплавки.[3]

# Факты аллотропии водорода O<sub>2</sub>

- ✧ Орто- и пара-водород действительно имеют небольшое различие в физических свойствах, но в природе всегда существуют в виде газовой смеси, а не отдельно; плюс к этому химические их свойства тоже одинаковы. Водород может существовать в виде орто- и пара-водорода. В молекуле орто-водорода o-H<sub>2</sub> (т. пл. -259,10 °С, т. кип. -252,56 °С) ядерные спины параллельны, а у пара-водорода p-H<sub>2</sub> (т. пл. -259,32 °С, т. кип. -252,89 °С) — антипараллельны.

# Характеристика аллотропных модификаций углерода

- ❖ **Задача 943.** Охарактеризовать аллотропные модификации углерода и указать причину различия их свойств.

## Решение: Известно несколько аллотропных модификаций углерода.

**Карбин** — кристаллическая модификация углерода с цепочечным строением молекул. Цепи состоят из атомов углерода, электронные орбитали которых находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации. Различают  $\alpha$ -карбин или полиин, в цепях которого чередуются тройные и одинарные связи:  $-C \equiv C - C \equiv C -$  и  $p$ -карбин или поликумулен, в цепях которого атомы углерода соединены двойными связями:  $=C = C = C = C =$ . Карбин встречается в природе в виде минерала *чаюита* и получается искусственно.

**Графит** — темно-серое или черное, мягкое, жирное на ощупь кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. Он теплопроводен и обладает электрической проводимостью. При температуре около  $3700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении графит возгоняется без плавления. Графит имеет слоистую структуру (рис.1.), в которой плоские слои образованы правильными шестиугольниками из атомов углерода. Электронные орбитали атомов углерода в таких слоях находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Одинарные связи, образующиеся в результате перекрывания гибридных орбиталей, дополняются делокализованными по всему слою  $p$ -связями, поэтому кратность каждой из связей  $C - C$  равна 1,33, энергия связи составляет  $480\text{ кДж/моль}$ . Атомы углерода каждого слоя располагаются против центров шестиугольников соседних слоев (верхнего и нижнего). Слои графита связаны между собой слабыми *силами Ван-дер-Ваальса*: энергия связи между слоями равна  $17\text{ кДж/моль}$ . Вследствие этого графит легко расслаивается на чешуйки.



