

Аллотропия неметаллов

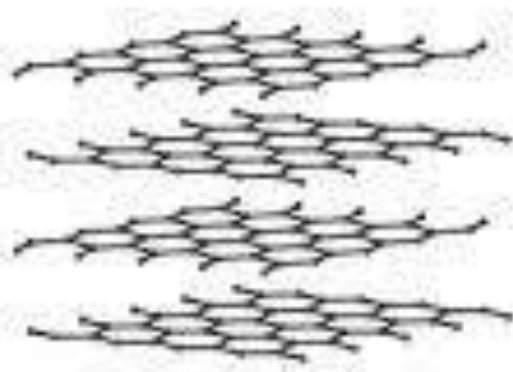
Подготовил : Файзуллаев Рустам

Что такое аллотропия ?

- ✦ **Аллотро́пия** (от др.-греч. ἄλλος «другой» + τρόπος «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.)^[11].



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 α , следующую — β 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, черный фосфор химически инертен, хорошо проводит электрический ток.
Кислород:	Две аллотропные модификации: O_2 — кислород и 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- 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 — β -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: α -Ge — полуметалл с алмазоподобной кристаллической решёткой и β -Ge — с металлической структурой, аналогичной β -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 (α -Po), а другой — высокотемпературной — ромбическую (β -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]

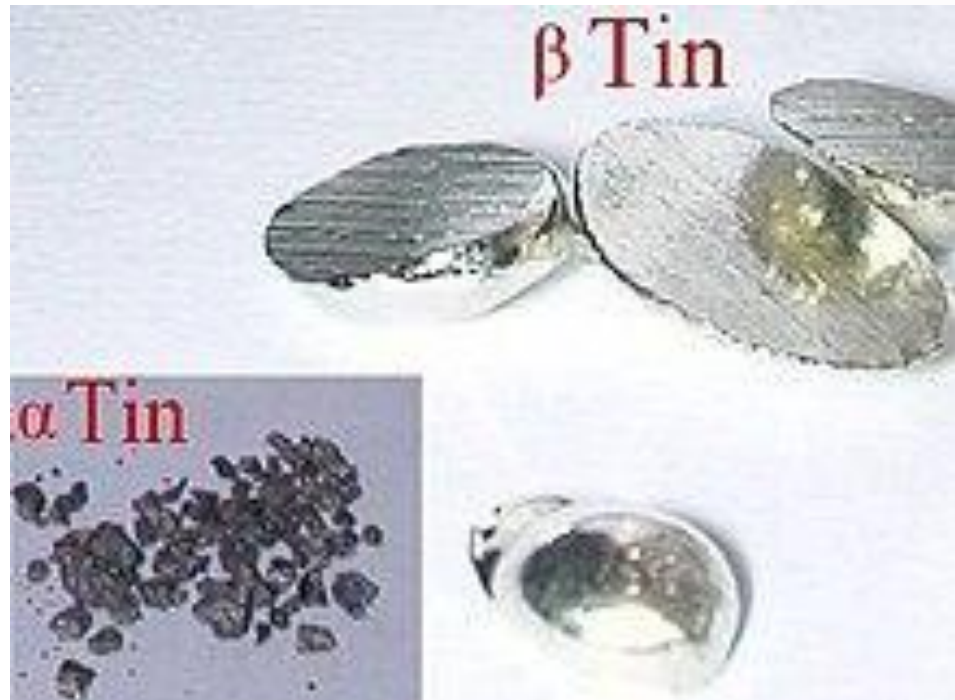
Среди металлов, которые встречаются в природе в больших количествах (до U, без Tc и Pm), 28 имеют аллотропные формы при **атмосферном давлении**: Li, Be, Na, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Sr, Y, Zr, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta, Th, Pa, U. Также важны аллотропные формы ряда металлов, образующиеся 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 (α -Sn) мелкокристаллический порошок, полупроводник, имеющий алмазоподобную кристаллическую решётку, существует при температуре ниже 13,2 °C. Белое олово (β -Sn) — пластичный серебристый металл, устойчивый в интервале температур 13,2—161 °C. Высокотемпературное гамма-олово (γ -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 α -Fe (феррит) с объёмноцентрированной кубической решёткой и свойствами ферромагнетика; в температурном интервале 769—917 °C существует β -Fe, который отличается от α -Fe только параметрами объёмноцентрированной кубической решётки и магнитными свойствами парамагнетика; в температурном интервале 917—1394 °C существует γ -Fe (аустенит) с гранецентрированной кубической решёткой; выше 1394 °C устойчиво δ -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 α -S (ромб.) \leftrightarrow β -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 образуются вещества с более высокой плотностью, чем исходные.

Модификации

- ✧ Три известные модификации олова переходят друг в друга различным образом. При обычных условиях устойчиво β -Sn (пластичное белое олово) с тетрагональной кристаллической решеткой[2]. Выше $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ β -Sn энантиотропно превращается в хрупкую модификацию γ -Sn, а ниже $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ β -Sn переходит монотропно в порошкообразное α -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 O₂

- ✧ 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-H₂ (т. пл. -259,10 °С, т. кип. -252,56 °С) ядерные спины параллельны, а у пара-водорода p-H₂ (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 α -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 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 кДж/моль . Вследствие этого графит легко расслаивается на чешуйки.

