



# Химическая связь в кристаллах

к.х.н., доц. Губанов Александр  
Иридиевич

# Что читать?

Чупахин А. П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества.

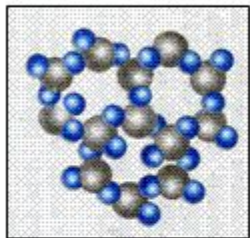
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия.

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия.

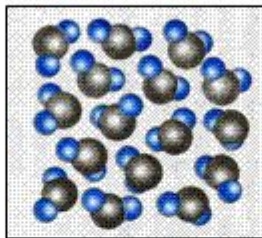
*Глинка Н.Л. Общая химия.*

# Агрегатное состояние вещества

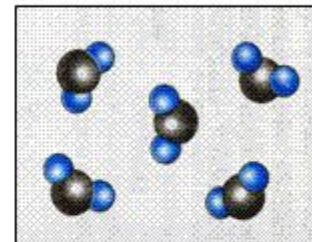
**твёрдое**



**жидкое**



**газообразное**



**сохранение  
формы  
и объема**

**плавление**  
⇌  
**отвердевание**

**не сохранение  
формы,  
сохранение  
объема**

**парообразование**  
⇌  
испарение кипение  
 $t_{ис.} \neq const$   $t_{к.} = const$   
**конденсация**

**не сохранение  
формы  
и объема**

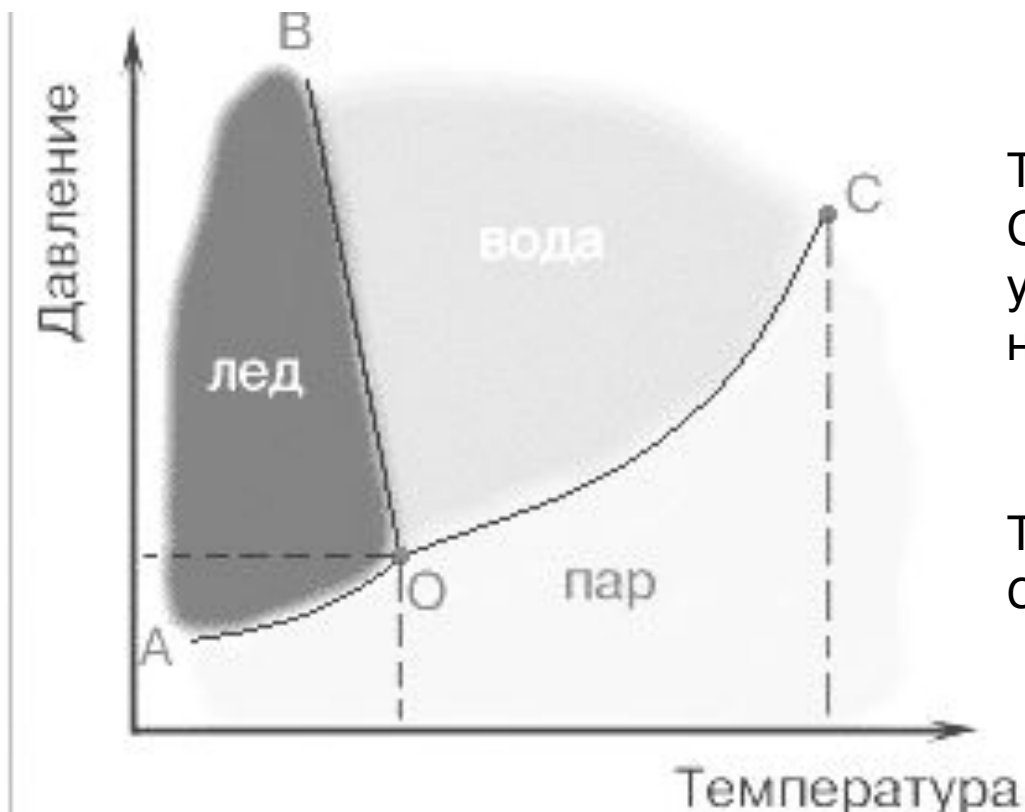
**кристаллические**

$t_{пл.} = const$

**аморфные**

$t_{пл.} \neq const$

# Фазовая диаграмма воды

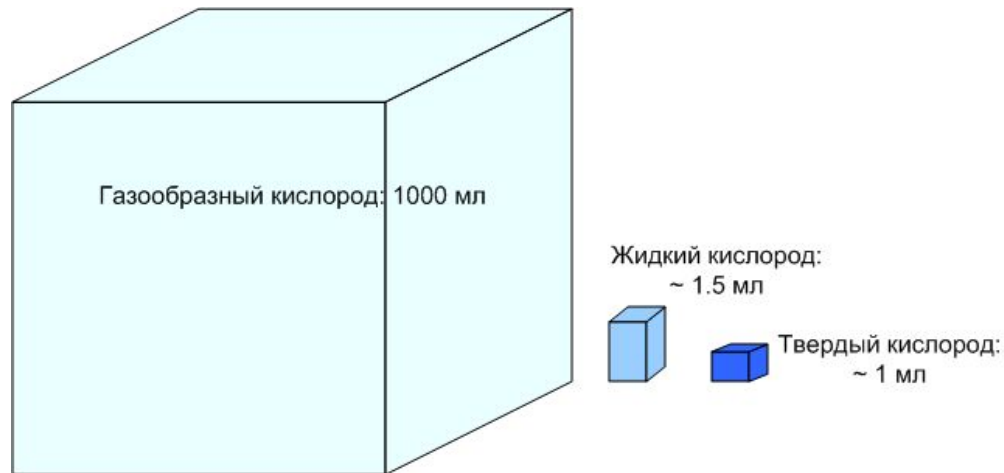


Точка О - тройная точка ( $T = 0.00760$  °C,  $P = 4.7$  мм.рт.ст.), в которой сколь угодно долго в равновесии могут находиться лед, вода и водяной пар.

Точка С - критическая точка ( $T = 374$  °C,  $P = 218$  атм).

# Конденсированное состояние

- Жидкости и твёрдые вещества имеют близкие плотности, существенно превосходящие плотности газов, поэтому их объединяют термином **конденсированное состояние**.

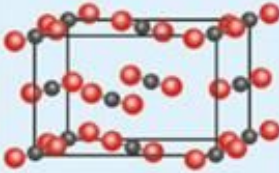

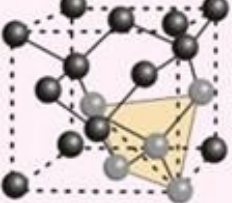
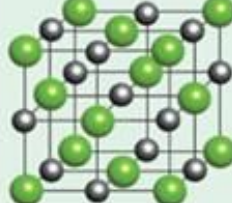
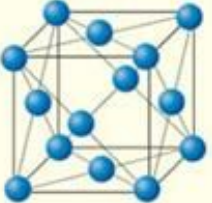






Что объединяет частицы в конденсированное состояние?

# Таблица связей

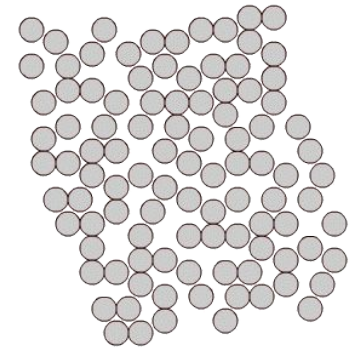
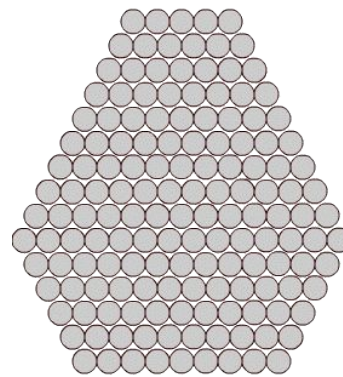
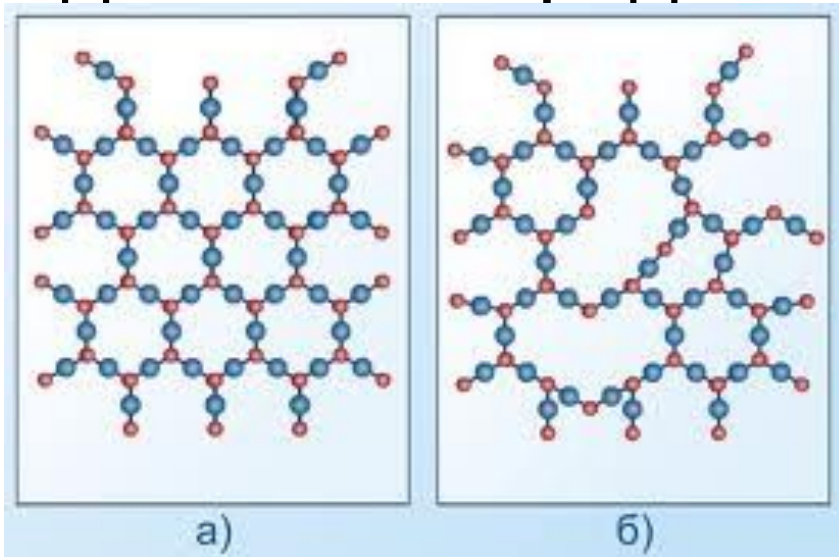
- Взаимодействия, образующие конденсированные тела, (иначе – силы)

<i>ковалентные</i>	<i>нековалентные</i>			
	<i>ионные</i>	<i>межмолекулярные</i>	<i>водородные</i>	<i>металлические</i>
атомные	ионные	молекулярные		металлические

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ $\text{CO}_2$	АТОМНЫЕ C	ИОННЫЕ NaCl	МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Cu
 Углекислый газ  $t_{\text{кип}} -78^\circ\text{C}$	 $t_{\text{пл}} 3500^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 4200^\circ\text{C}$	 $t_{\text{пл}} 801^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 1465^\circ\text{C}$	 $t_{\text{пл}} 1083^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 2567^\circ\text{C}$
Твердая двуокись углерода 	Алмаз 	Галит 	Медь 

# Кристаллы и аморфные тела

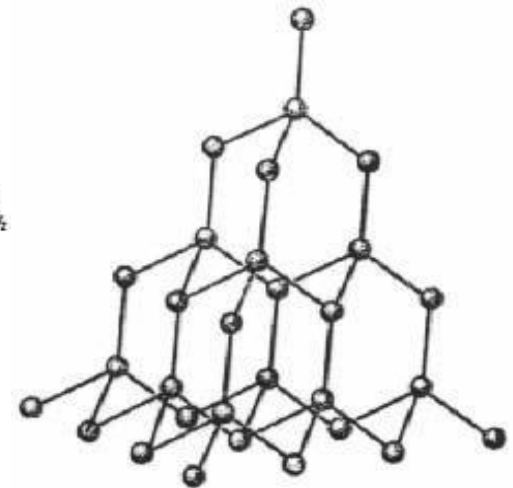
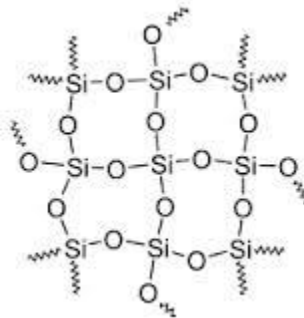
- Кристалл – наличие дальнего порядка
- Аморфное тело / жидкость – нет дальнего порядка.





# Ковалентные кристаллы

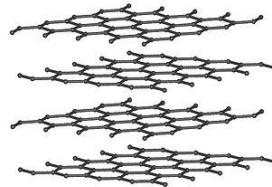
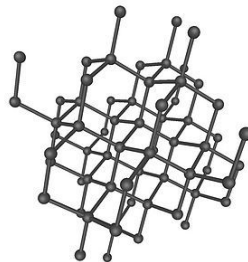
- Если макромолекулы состоят из повторяющихся одинаковых или однотипных фрагментов (*мономеров*), их называют *полимерами* (полиэтилен,  $(-\text{CH}_2-)_n$ ).
- **Это не ковалентный кристалл.**
- Правильное чередование атомов или молекулярных фрагментов в двух или трех направлениях приводит к образованию **ковалентных** (другое название – **атомных**) **кристаллов**.
- Ковалентный кристалл – жесткий!





# Кристалл = молекула

- Кварц – трёхмерная полимерная макромолекула  $(-\text{OSiO}-)_n$
- В кварце нет молекул  $\text{SiO}_2$  с двойными связями, подобных молекулам  $\text{CO}_2$
- Ковалентные кристаллы, как и все молекулярные соединения, – стехиометрические. (четкое соотношение составляющих элементов)
- Одно и то же соединение может в твёрдом состоянии иметь различные структуры – полиморфные модификации

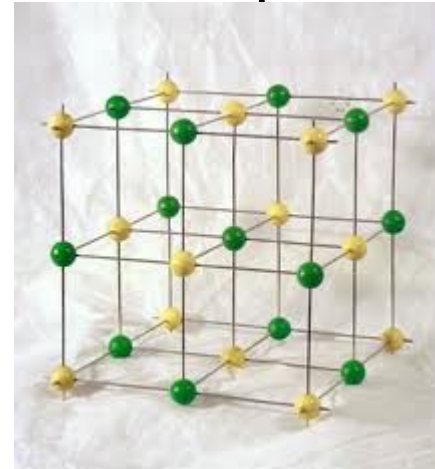
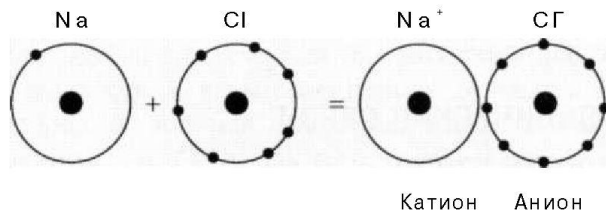


# Свойства ковалентных кристаллов

- Природа связи определяет свойства ковалентных кристаллов – физические и химические.
- Большая энергия ковалентной связи обуславливает прочность кристаллов, как к термическим, так и к механическим воздействиям. Высокие температуры плавления ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ), и большая твердость (10 у алмаза по Моосу).
- Направленность ковалентной связи затрудняет механическую деформацию. Кристаллы обладают низкой пластичностью и высокой хрупкостью.

# Ионные кристаллы

- Притяжение ионов как разноименно заряженных тел.



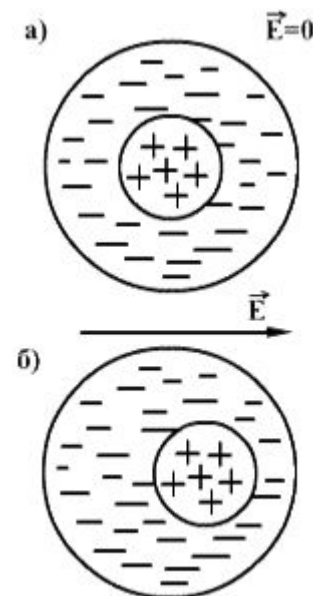
В отличие от ковалентной связи, ионная – не направленная и ненасыщенная, так как электростатическое взаимодействие зависит только от расстояния и не зависит от направления.

# Ионные кристаллы

- При объединении разноименных ионов образуются ионные кристаллы. Типичные примеры – галогениды щелочных металлов, например NaCl и NaF.
- Структурные единицы здесь – **ионы**, объединяемые ионной (кулоновской) связью.

# Поляризация

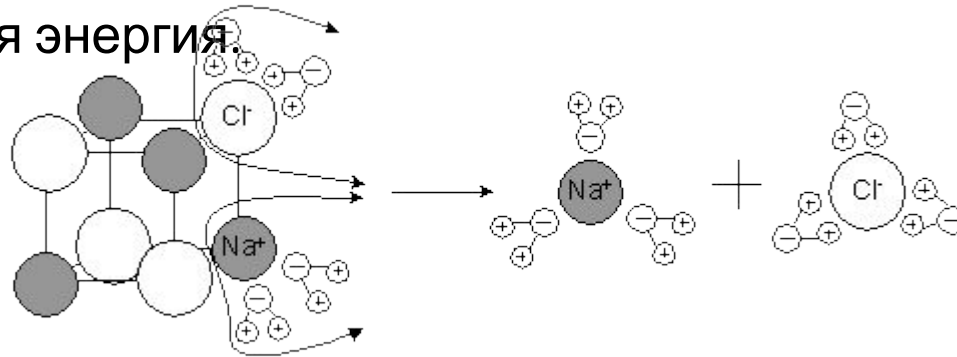
- Взаимодействие ионов всегда сопровождается взаимной поляризацией – смещением положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронных облаков в электрическом поле соседних ионов.
- Поляризующее действие иона тем больше, чем больше его заряд и меньше размер.
- Величина электронной поляризации (смещения электронного облака), наоборот, возрастает с увеличением размера частицы и удалением электронов от ядра.



Электронная поляризация аниона катионом

# Свойства ионных кристаллов

- Характеристикой для ионных кристаллов служит хорошая растворимость в полярных растворителях (вода, кислоты и т. д.). Это происходит из-за заряженности составляющих частей (ионов). При этом диполи растворителя притягиваются к заряженным концам молекулы, и, в результате Броуновского движения, «растаскивают» молекулу вещества на части и окружают их, не давая соединиться вновь. В итоге получаются ионы окружённые диполями растворителя.
- При растворении подобных соединений, как правило, выделяется энергия.



# Свойства ионных кристаллов

- Энергия ионной связи сопоставима с ковалентной. Кристаллы прочные – высокие температуры плавления ( $\sim 1000^\circ \text{C}$ ), и большая твердость (10 у алмаза по Моосу).
- Не направленность связи обеспечивает достаточно высокую пластичность ионных кристаллов (особенно при повышенных температурах и давлениях; хорошо известно, что подземные соляные пласты могут течь, как реки, конечно, с меньшими скоростями).
- Проводят электричество (плохо – реально может перемещаться только незначительная часть ионов, не более  $\sim 10^{-6} - 10^{-10}$ ). Ионная проводимость существенно возрастает с увеличением температуры.



# Молекулярные кристаллы

- Существуют вещества, молекулы которых сохраняются при переходе в конденсированное состояние. Такие кристаллы называют молекулярными.



вод  
а



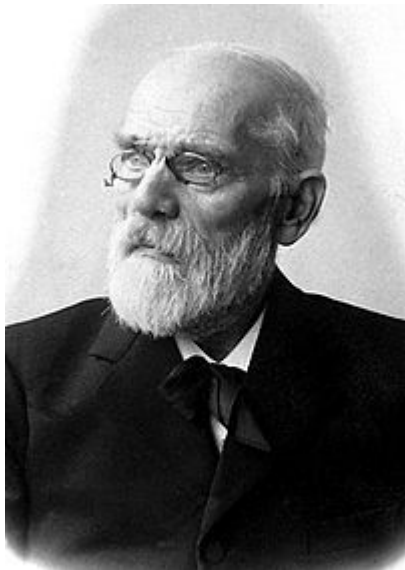
пласти  
к



«Сухой лед»,  
CO<sub>2</sub>

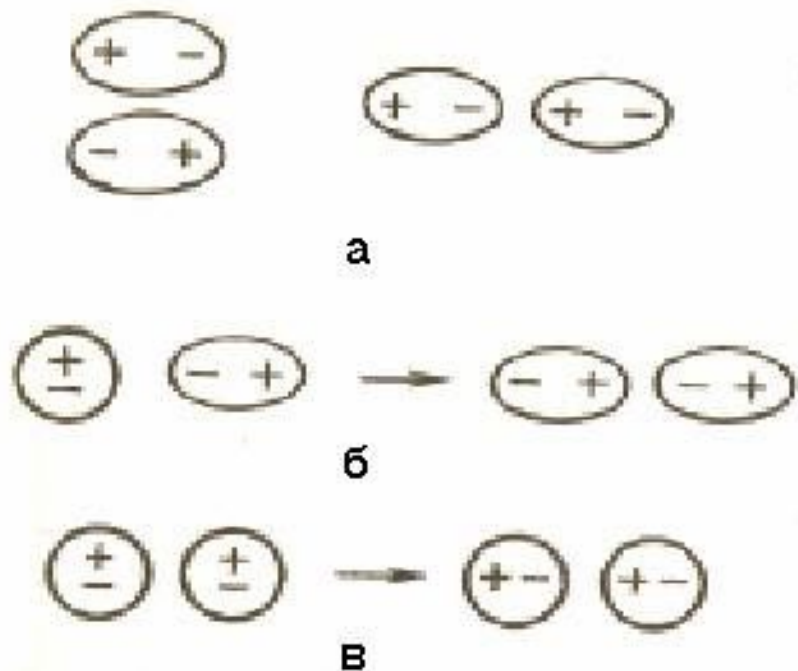
# Силы, создающие молекулярные кристаллы

- диполь-дипольное взаимодействие (иначе – вандерваальсовое, в честь впервые рассмотревшего его голландского учёного Ван-дер-Ваальса).



Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс  
Johannes Diderik van der Waals

# Вандерваальсовы взаимодействия молекул



а – диполь-дипольное взаимодействие (ориентационное);  
б - индукционное (наведенное) взаимодействие;  
в – дисперсионное взаимодействие

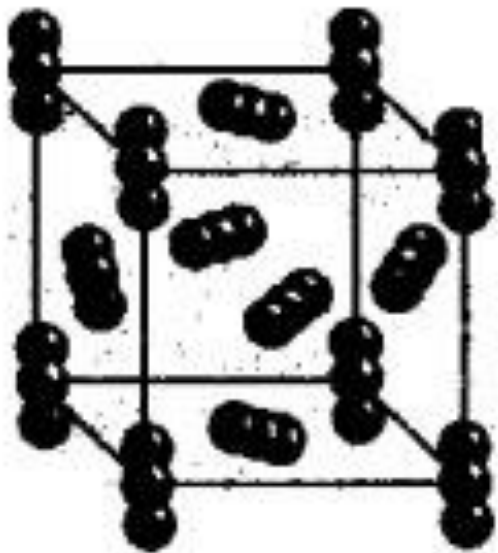
**Вандерваальсовы взаимодействия нельзя назвать химическими.**

# Вклад отдельных составляющих в энергию молекулярного взаимодействия

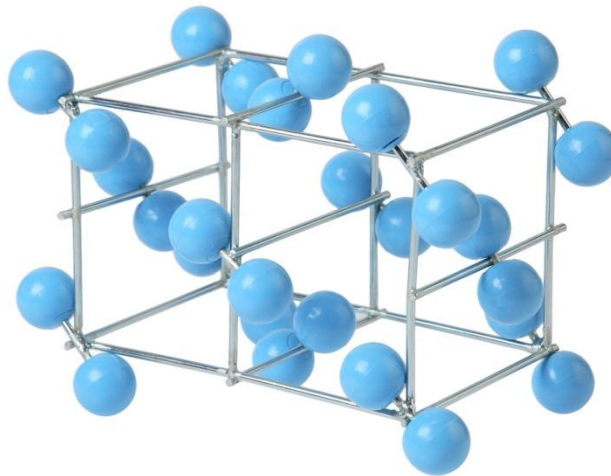
Вещество	Электрический момент диполя, D	Поляризуемость, $\text{м}^3 \cdot 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль				Температура кипения, К
			Ориентационная	Индукционная	Дисперсионная	суммарная	
H <sub>2</sub>	0	0,8	0	0	0,17	0,17	20,2
Ar	0	1,64	0	0	8,5	8,5	76
Xe	0	4,16	0	0	18,4	18,4	167
HCl	1,03	2,64	3,3	1,0	16,8	21,1	188
HBr	0,78	3,62	1,1	0,70	28,5	30,3	206
HI	0,38	5,42	0,6	0,3	60,6	61,5	238
NH <sub>3</sub>	1,52	2,23	13,3	1,5	14,7	29,5	239,6

Ванделаальсовыe взаимодействия нельзя назвать химическими.

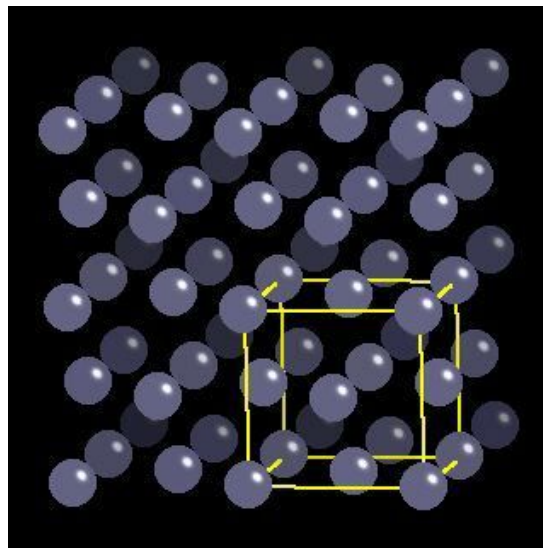
# Молекулярные кристаллы



CO<sub>2</sub>



I<sub>2</sub>



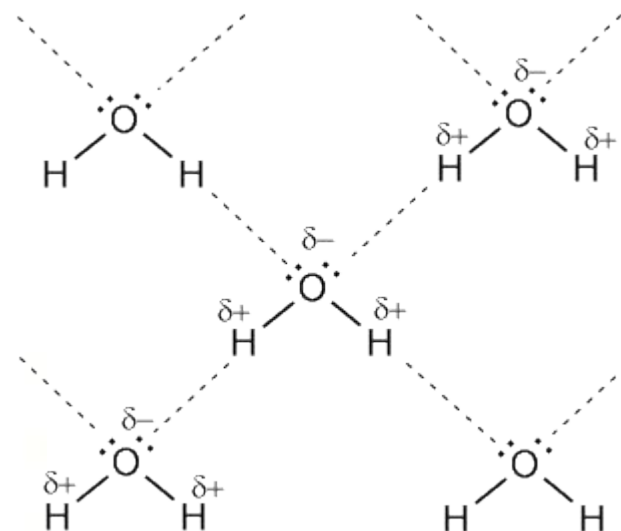
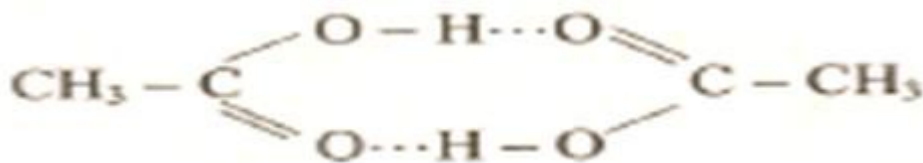
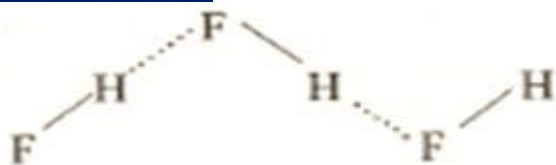
Ar

# Молекулярные кристаллы

- При переходе в кристаллическое состояние характеристики ковалентных связей (длины, энергии, валентные углы) не меняются.
- Энергия межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия на 2–3 порядка меньше ковалентного, соединяющего атомы внутри молекул.
- **Вандерваальсовая связь слабая!**
- Молекулярные кристаллы непрочны термически и механически, температуры их плавления и кипения лежат в диапазоне ~ от 10 до 500 К.
- При бóльших температурах энергия тепловых движений частиц превышает энергию слабых межмолекулярных связей, кристаллы плавятся и испаряются, многие такие соединения представляют собой при н. у. газы ( $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ), или жидкости ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

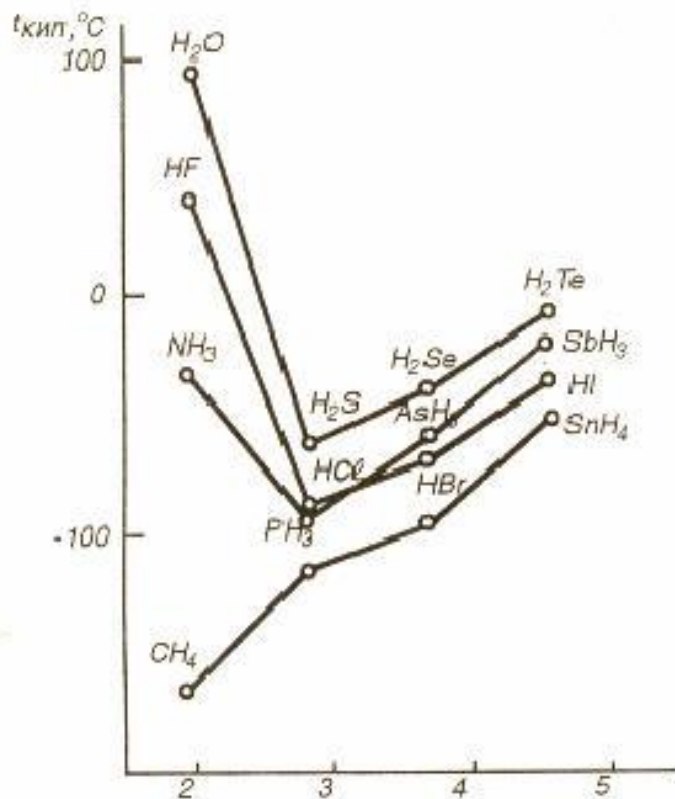
# Водородная связь

- Химическая связь, образованная положительно поляризованным водородом молекулы А—Н (или полярной группы— А-Н) и электроотрицательным атомом В другой или той же молекулы, называется водородной связью.





# Водородная связь



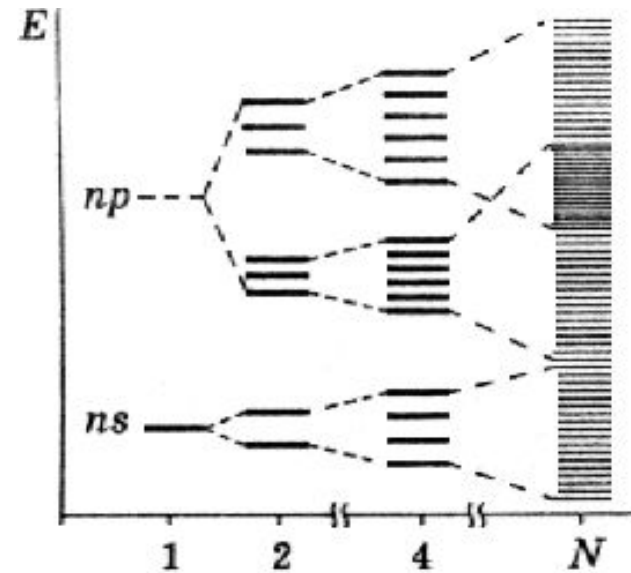
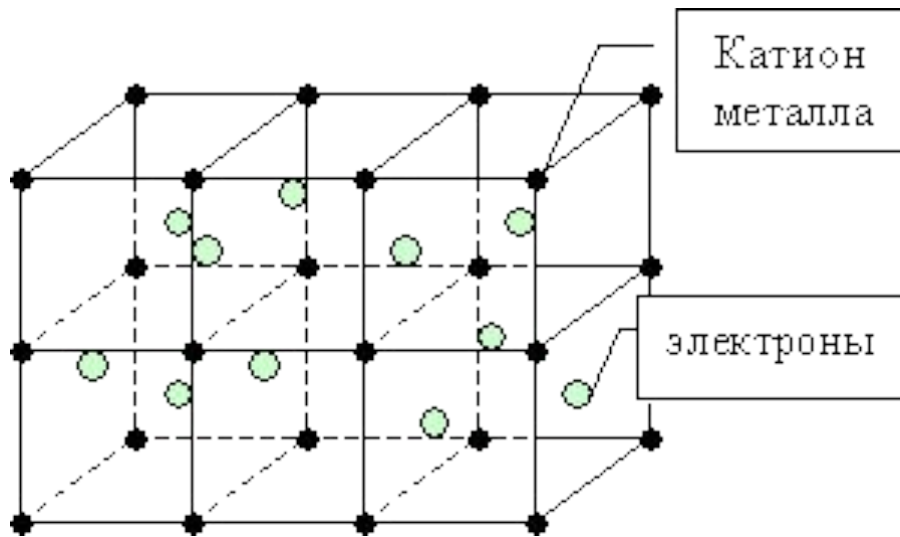
Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (не превышает 40 кДж/моль).

Этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, то есть их объединение в димеры или полимеры.

Именно ассоциация молекул служит причиной anomalно высоких температур плавления и кипения таких веществ, как HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>.

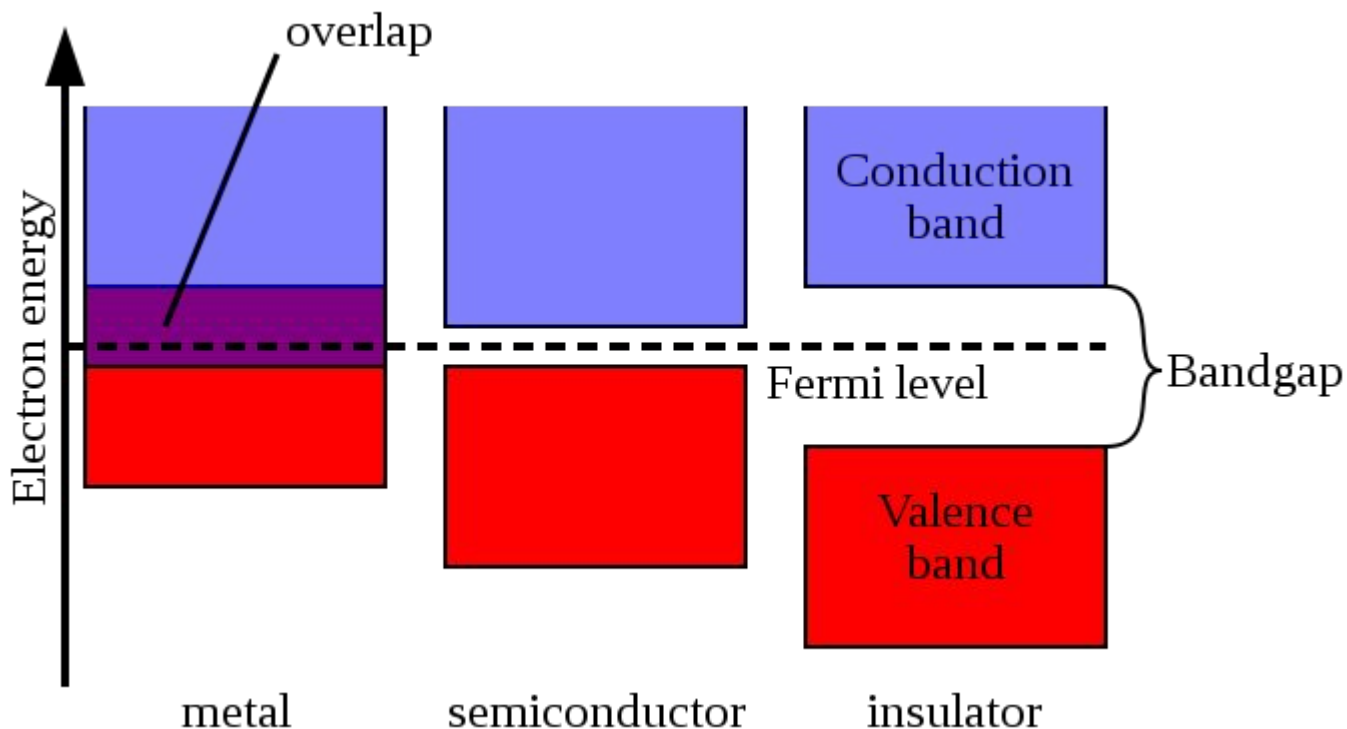
Температуры кипения некоторых соединений водорода

# Металлическая связь

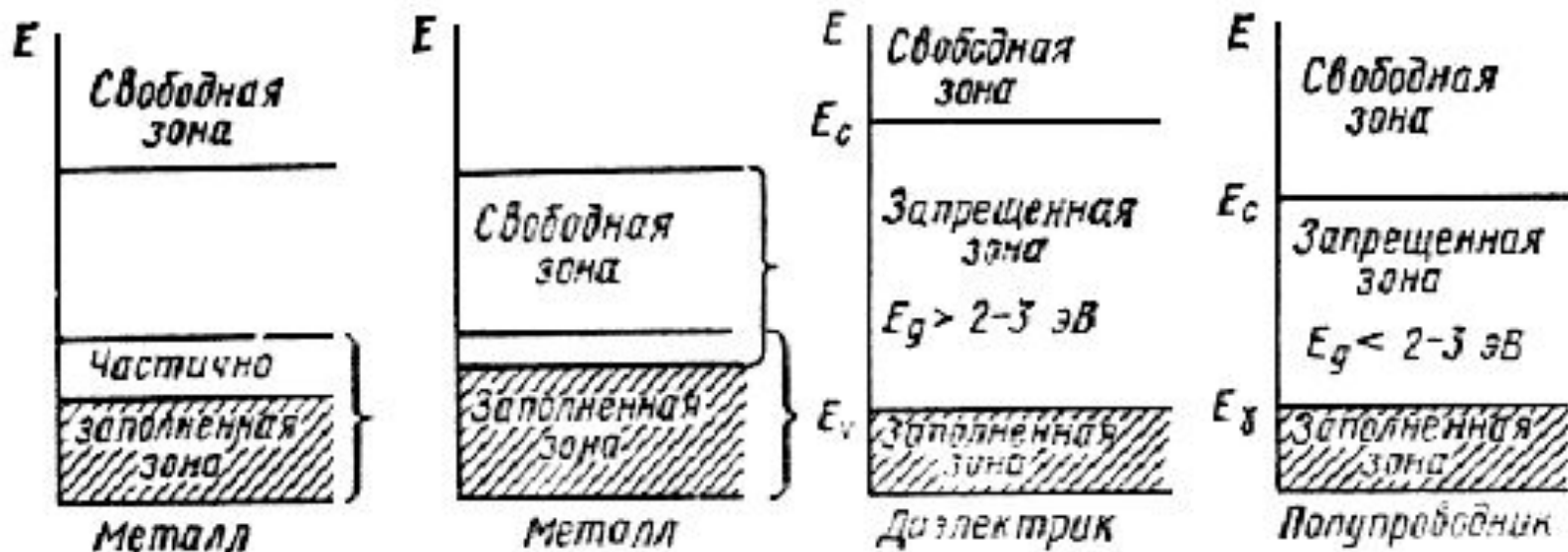


Энергетическое расщепление при взаимодействии 2, 4 и  $N$  атомов

# Металлическая связь



# Металлическая связь



# Классификация веществ по электронной проводимости

Класс	Металлы (проводники)	Неметаллы(диэлектрики)			
ЗЗ	Нет ЗЗ	Есть ЗЗ, $\Delta E \neq 0$			
		Диэлектрики	Полупроводники		
Ширина ЗЗ	0	> 2-3 эВ	< 2-3 эВ(обычно даже < 1эВ)		
$\Delta E$ , эВ			собствен ные	примесные	
				n-типа	p-типа
Носители заряда	Электроны проводимости	Нет заметной проводимо сти	Электроны проводимо сти и дырки	Электроны проводимо сти	Дырки
Источник носителей	Собственные валентные		Собствен ные валентные	Донорные примеси	Дырки (из- за ионизации примеси)
Количество носителей	$\sim N_0$	Практически нет	Очень мало ( $< 10^{-10} N_0$ )	Мало ( $\sim N_{п} \ll N_0$ )	
Влияние тем пературы на	Слабо умень шается с рос т		Резко рас тёт с ростом Т	Сложно растёт с ростом Т	

# Металлы

- Природа металлического взаимодействия, как и всех других химических связей, – электромагнитная. Резкой границы между металлической и ковалентной связью нет.
- Большинство простых веществ (более 80 из примерно 100) – металлы, в ПС они находятся слева от диагонали В – Si – As – Te – At (для длинной формы, исключая Ge). Общеупотребительное разделение на «металлы» и «неметаллы» условно.
- Энергия металлических связей сопоставима с ковалентными и ионными.
- Температура кипения самого «непрочного» металла, Cs, равна 668 °С
- В большинстве реальных металлов, особенно для d-и f-элементов, природа связи промежуточная между металлической и ковалентной. (температура плавления W равна 3420 °С, кипения ~5700 °С)
- Металлы пластичные, так как связь не направленная.

# Итоговая таблица

Тип взаимодействия	Между какими частицами действует	Механизм	Энергия, эВ	Направленность	Насыщаемость	Характерные КЧ
ковалентный	атомы	обобществление электронных пар	1–10	есть	есть	низкие: 2, 3, 4
ионный	ионы	кулоновский	5–10	нет	нет	6, 8
металлический	катион – валентные электроны	квантовое Обобществление валентных e	1–5	нет	нет	высокие: 12, 8
вандерваальсовый	молекулы	диполь – дипольный	0,001 –0,05	может быть	нет	нет
водородная связь	Атом Н одной Молекулы с атомами F, O, N другой молекулы	промежуточный	0,1	есть	есть	2 по Н



# Свойства кристаллов с различным типом СВЯЗИ

Тип кристалла	Примеры	Энергия связи, эВ	Температуры плавления и кипения	Механические свойства
Ковалентный	C(алмаз), SiO <sub>2</sub> (кварц)	1–10	Высокие, более 1000 К	Очень твердые, хрупкие
Ионный	NaCl, MgO	5–10	Высокие, ~1000 К	Твердые
Металлический	Li, Cs	1–5	Высокие*	Пластичные, твёрдые
Ван-дер-Ваальсовый	Ar, I <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , PCl <sub>3</sub>	0,001– 0,05	Низкие	Непрочные, пластичные
С водородными связями	HF, H <sub>2</sub> O, ДНК, белки	0,1	Средние	Непрочные, пластичные