



Химическая связь в кристаллах

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

Что читать?

Чупахин А. П. [Общая химия. Химическая связь и строение вещества.](#)

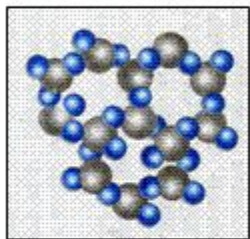
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. [Общая и неорганическая химия.](#)

Ахметов Н. С. [Общая и неорганическая химия.](#)

Глинка Н.Л. [Общая химия.](#)

Агрегатное состояние вещества

твердое

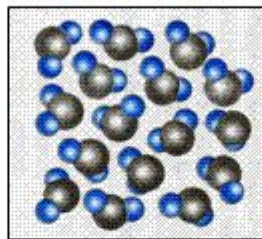


**сохранение
формы
и объема**

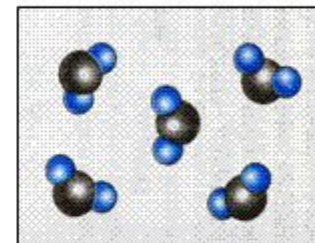
плавление
⇌
отвердевание

**не сохранение
формы,
сохранение
объема**

жидкое



газообразное



**не сохранение
формы
и объема**

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

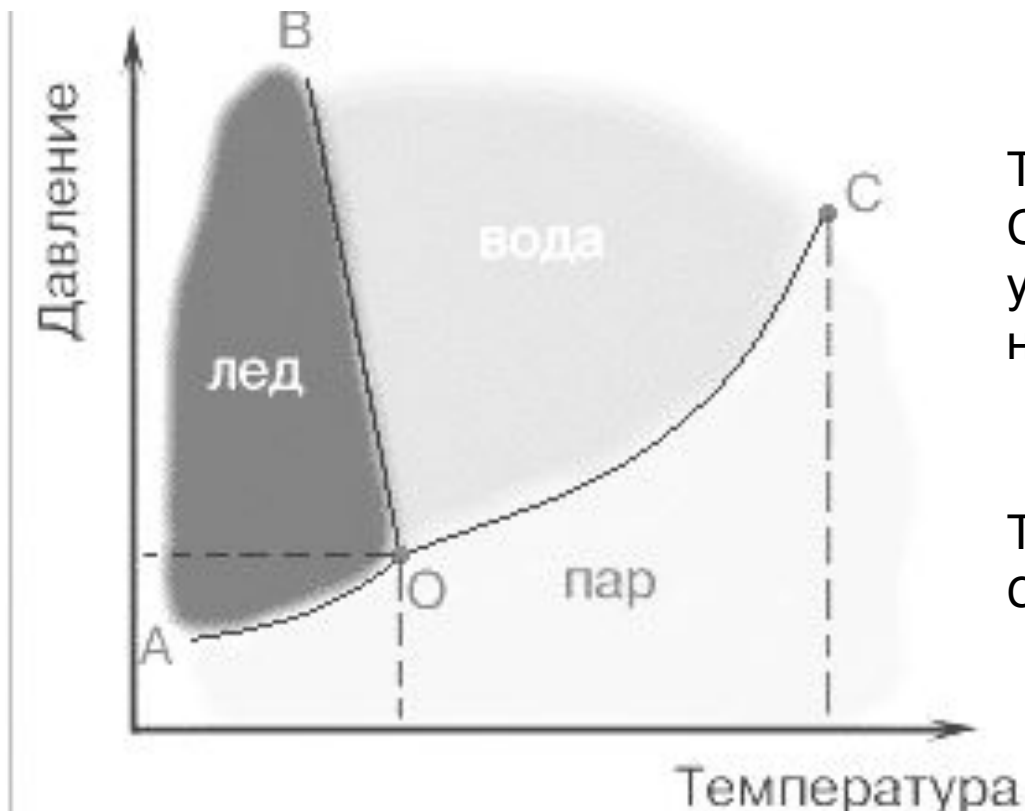
кристаллические

$t_{пл.} = const$

аморфные

$t_{пл.} \neq const$

Фазовая диаграмма воды

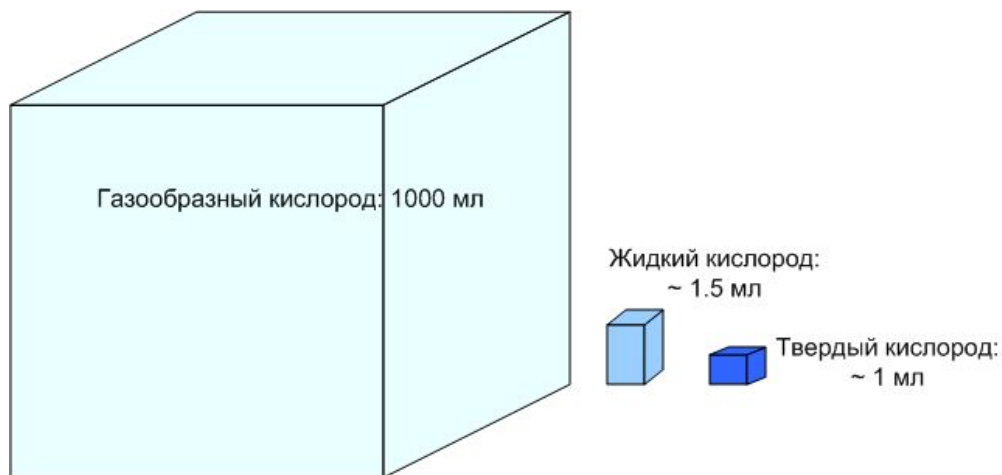


Точка О - тройная точка ($T = 0.00760$ °C, $P = 4.7$ мм.рт.ст.), в которой сколько угодно долго в равновесии могут находиться лед, вода и водяной пар.

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**.

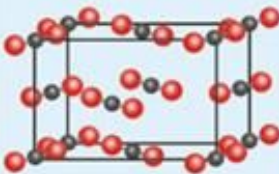
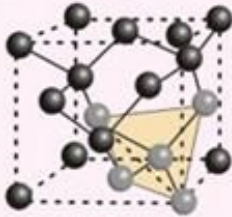
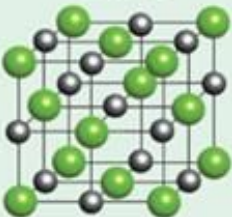
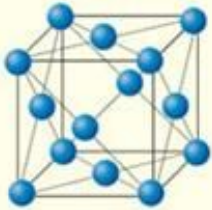


Что объединяет частицы в конденсированное состояние?

Таблица связей

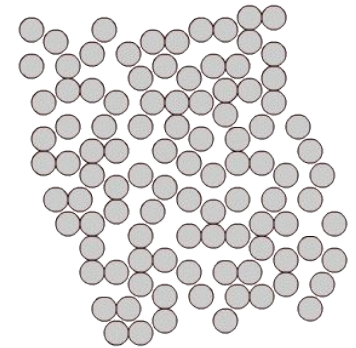
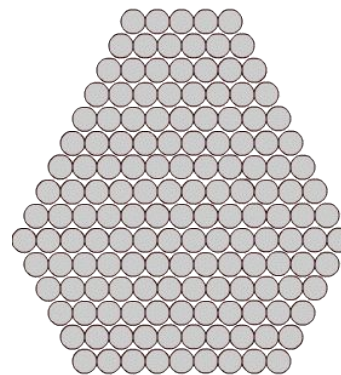
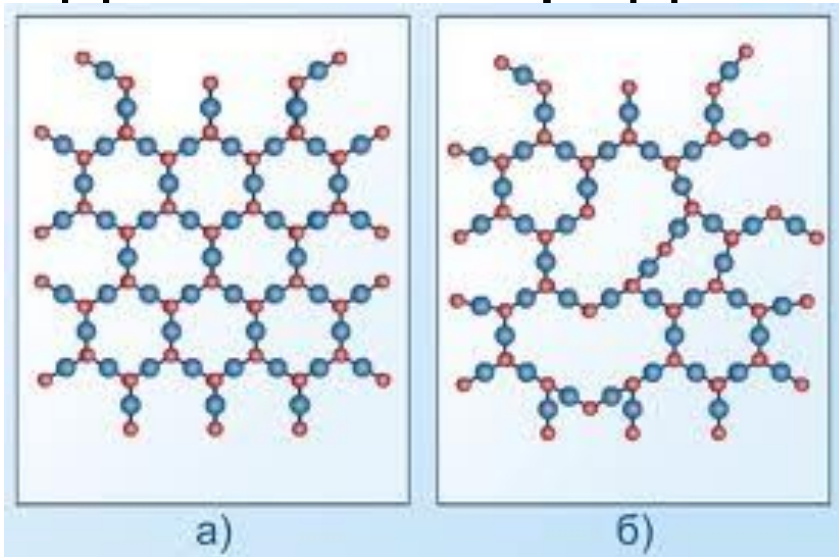
- Взаимодействия, образующие конденсированные тела, (иначе – силы)

ковалентные	нековалентные			
	ионные	межмолекулярные	водородные	металлические
атомные	ионные	молекулярные		металлические

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ CO_2	АТОМНЫЕ C	ИОННЫЕ NaCl	МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Cu
 Углекислый газ  $t_{\text{кип}} -78^\circ\text{C}$ Твердая двуокись углерода 	 $t_{\text{пл}} 3500^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 4200^\circ\text{C}$ Алмаз 	 $t_{\text{пл}} 801^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 1465^\circ\text{C}$ Галит 	 $t_{\text{пл}} 1083^\circ\text{C}$ $t_{\text{кип}} 2567^\circ\text{C}$ Медь 

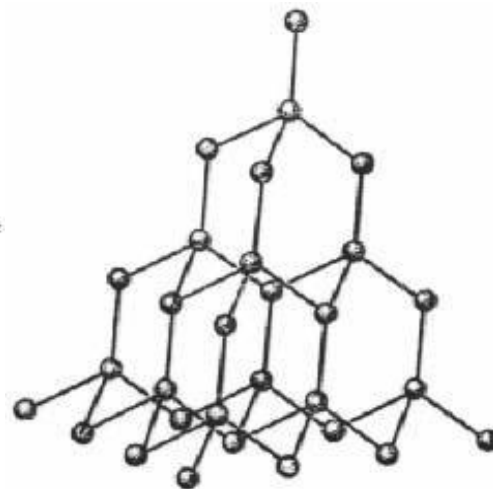
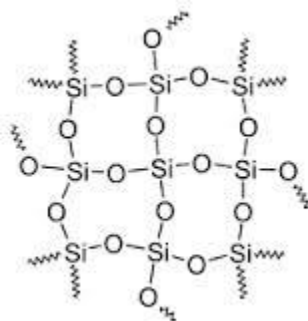
Кристаллы и аморфные тела

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



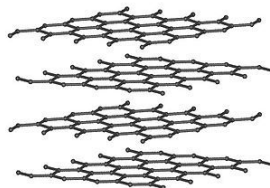
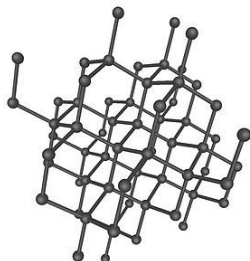
Ковалентные кристаллы

- 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 SiO_2 с двойными связями, подобных молекулам CO_2
- Ковалентные кристаллы, как и все молекулярные соединения, – стехиометрические. (четкое соотношение составляющих элементов)
- Одно и тоже соединение может в твёрдом состоянии иметь различные структурные полиморфные модификации

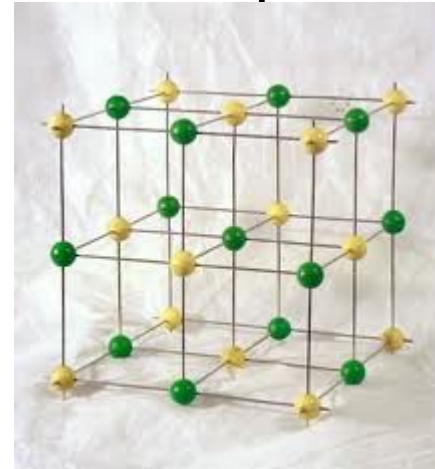
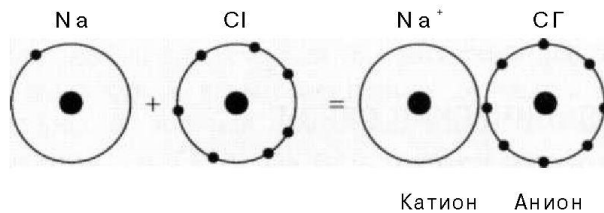


Свойства ковалентных кристаллов

- 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.



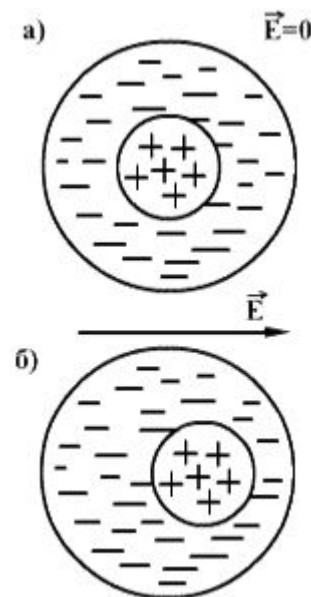
В отличие от ковалентной связи, ионная – не направленная и ненасыщенная, так как электростатическое взаимодействие зависит только от расстояния и не зависит от направления.

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

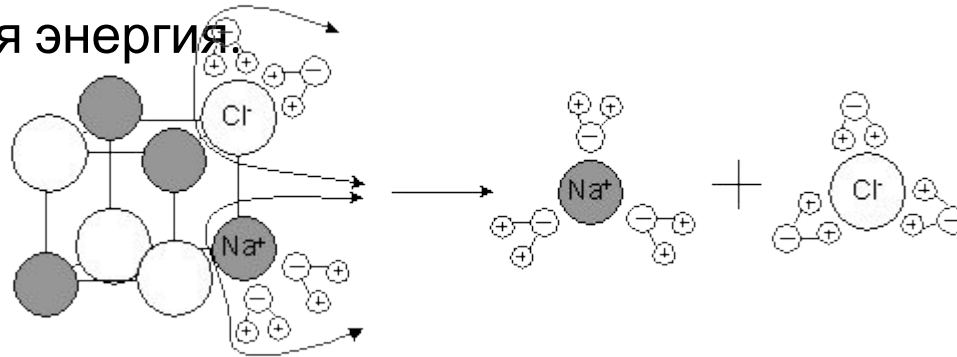
- Взаимодействие ионов всегда сопровождается взаимной поляризацией – смещением положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронных облаков в электрическом поле соседних ионов.
- Поляризующее действие иона тем больше, чем больше его заряд и меньше размер.
- Величина электронной поляризации (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.

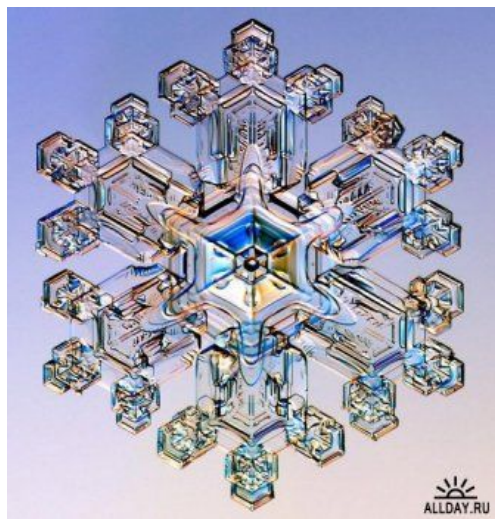


Свойства ионных кристаллов

- 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



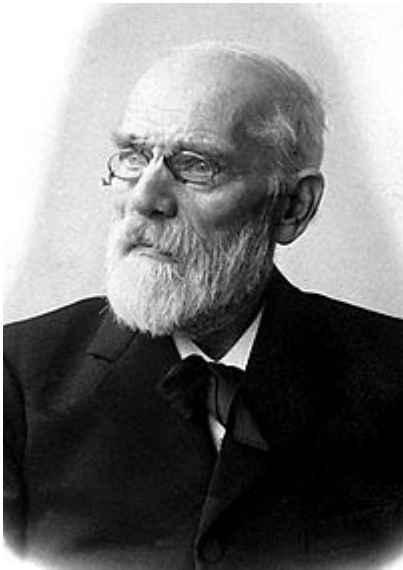
пласти
к



«Сухой лед»,
 CO_2

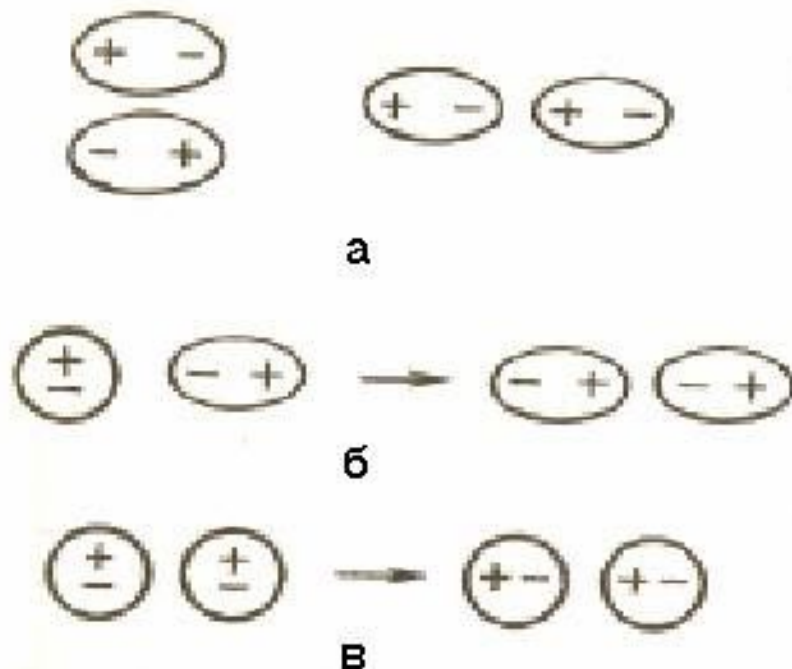
Силы, создающие молекулярные кристаллы

- 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

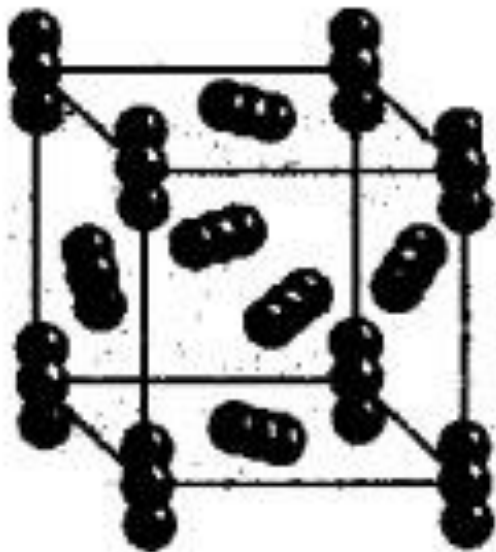
Вандерваальсовы взаимодействия нельзя назвать химическими.

Вклад отдельных составляющих в энергию молекулярного взаимодействия

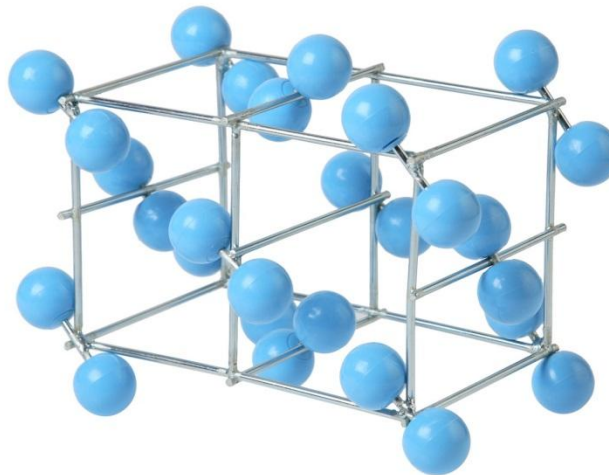
Вещество	Электрический момент диполя, D	Поляризуемость, $\text{м}^3 \cdot 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль				Температура кипения, К
			Ориентационная	Индукционная	Дисперсионная	суммарная	
H ₂	0	0,8	0	0	0,17	0,17	20,2
Ar	0	1,64	0	0	8,5	8,5	76
Xe	0	4,16	0	0	18,4	18,4	167
HCl	1,03	2,64	3,3	1,0	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 ₃	1,52	2,23	13,3	1,5	14,7	29,5	239,6

Ван데ваальсовы взаимодействия нельзя назвать химическими.

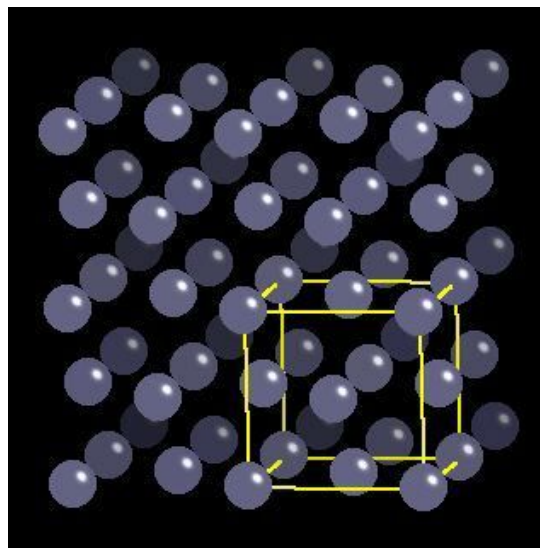
Молекулярные кристаллы



CO₂



I₂



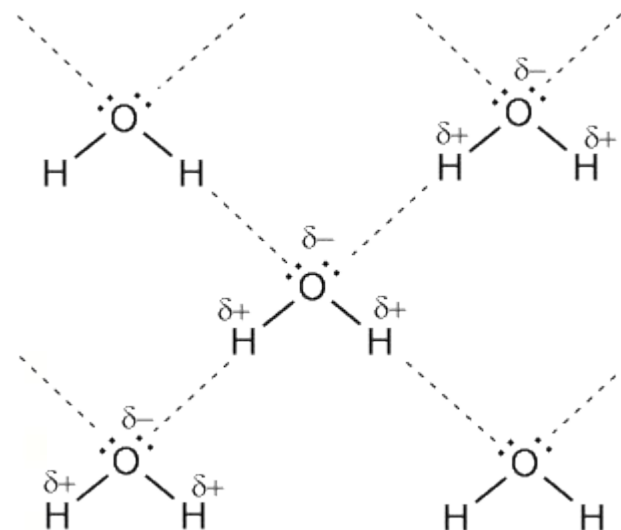
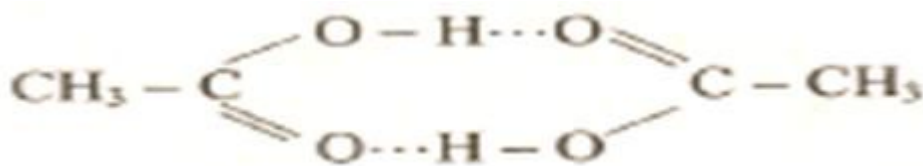
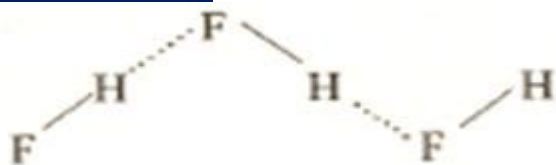
Ar

Молекулярные кристаллы

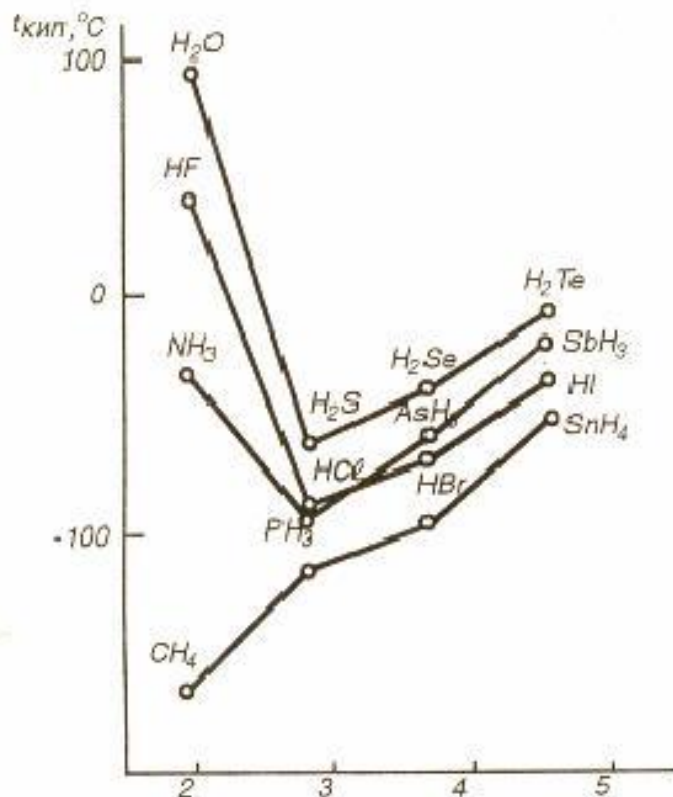
- При переходе в кристаллическое состояние характеристики ковалентных связей (длины, энергии, валентные углы) не меняются.
- Энергия межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия на 2–3 порядка меньше ковалентного, соединяющего атомы внутри молекул.
- **Вандерваальсовая связь слабая!**
- Молекулярные 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 (H_2 , Ar, CH_4 , C_2H_4 , CO_2 , Cl_2), или жидкости (C_5H_{12} , Br_2 , PCl_3 , 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



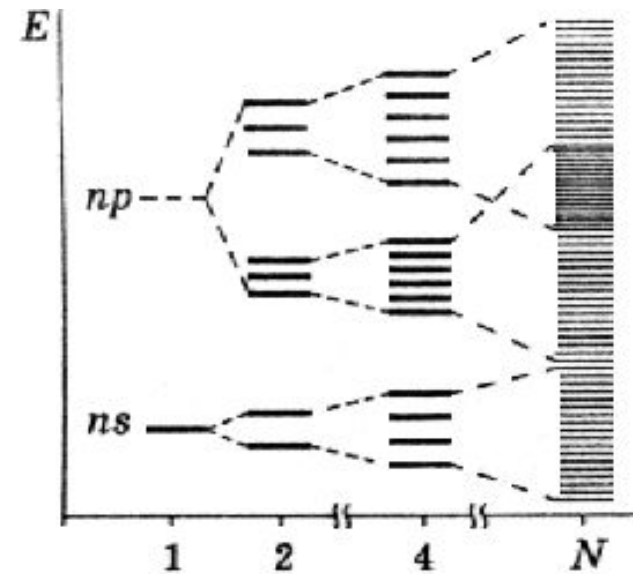
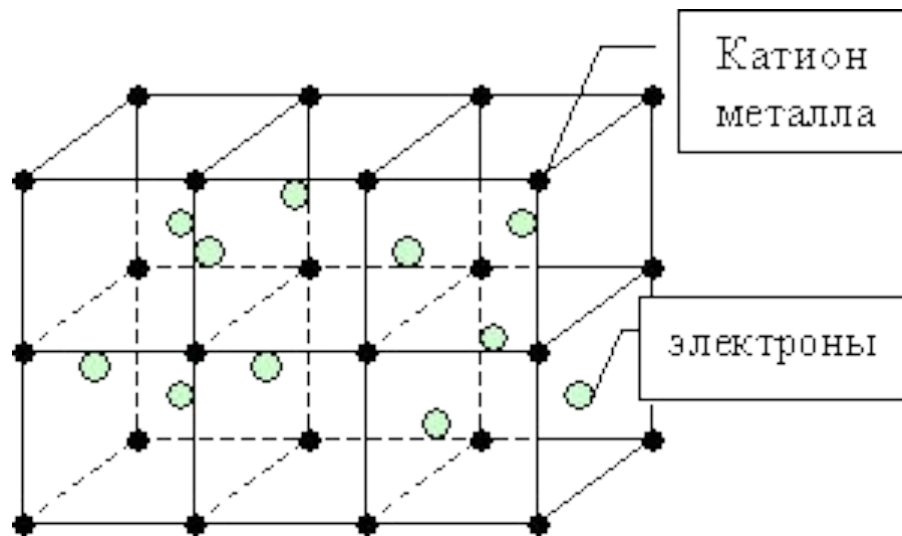
Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (не превышает 40 кДж/моль).

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

Именно ассоциация молекул служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как HF , H_2O , NH_3 .

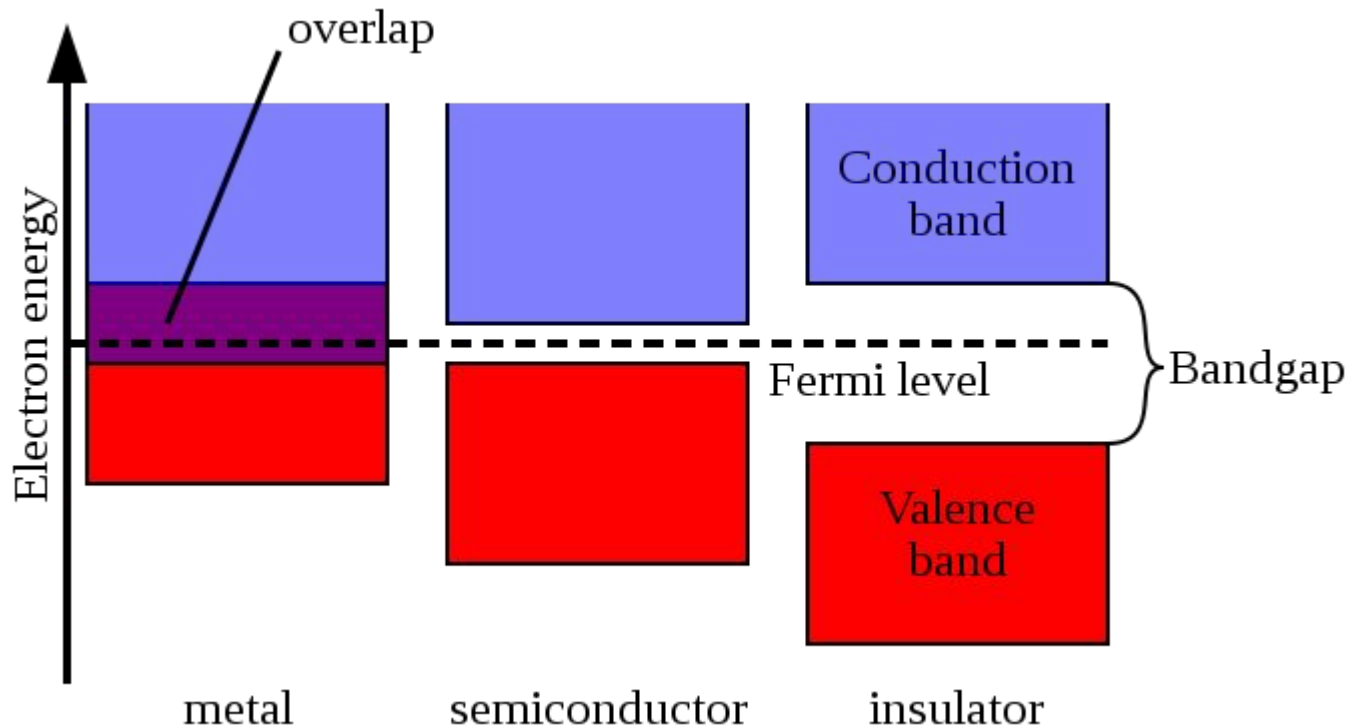
Температуры кипения некоторых соединений водорода

Металлическая связь

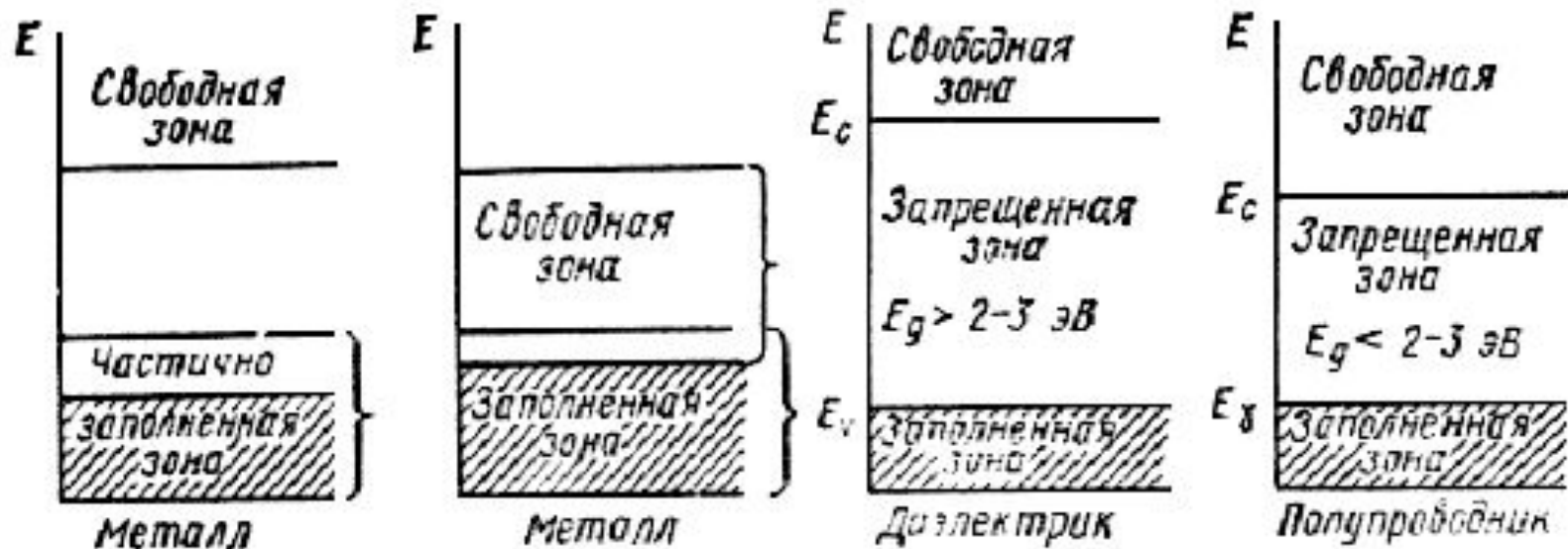


Энергетическое расщепление
при
взаимодействии 2, 4 и N атомов

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)		
ΔE , эВ			собствен	примесные	
			ные	n-типа	p-типа
Носители заряда	Электроны проводимости	Нет заметной проводимости	Электроны проводимости дырки	Электроны проводимости	Дырки
Источник носителей	Собственные в алектные е		Собственные в алектные е	Донорные е примеси	Дырки (из-за ионизации примеси)
Количество носителей	$\sim N_0$	Практически нет	Очень мало ($< 10^{-10} N_0$)	Мало ($\sim N_{\text{п}} \ll N_0$)	
Влияние температуры на	Слабо уменьшается с ростом Т		Резко растёт 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 е	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 ₂ (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
Вандерваальсовый	Ar, I ₂ , CH ₄ , PCl ₃	0,001– 0,05	Низкие	Непрочные, пластичные
С водородными связями	HF, H ₂ O, ДНК, белки	0,1	Средние	Непрочные, пластичные