

## Лекция 2

**Межмолекулярные  
взаимодействия.  
Структура простых  
кристаллических веществ.**

# План лекции

1. Классификация ван-дер-ваальсовых сил.
2. Водородная связь.
3. Классификация кристаллических тел.
4. Плотнейшие и плотные шаровые упаковки.
5. Структуры металлов.
6. Полиморфизм металлов.
7. Энергетические зоны в кристаллах.

# Ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия

- 1) **Ориентационное** – между **полярными** молекулами (диполь-диполь)
- 2) **Индукционное** – между **полярной и неполярной** молекулами (постоянный диполь – наведенный диполь)
- 3) **Дисперсионное** – между **неполярными** молекулами (наведенный диполь – наведенный диполь)

Взаимодействие тем сильнее, чем больше:  
1) полярность; 2) поляризуемость молекул.

Пример:  $\text{CH}_4$  – газ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  – жидкость

$$E_{\text{КОВ.}}(\text{Cl}-\text{Cl}) = 244 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{ВДВ.}}(\text{Cl}_2-\text{Cl}_2) = 25 \text{ кДж/моль}$$

# Дисперсионное взаимодействие

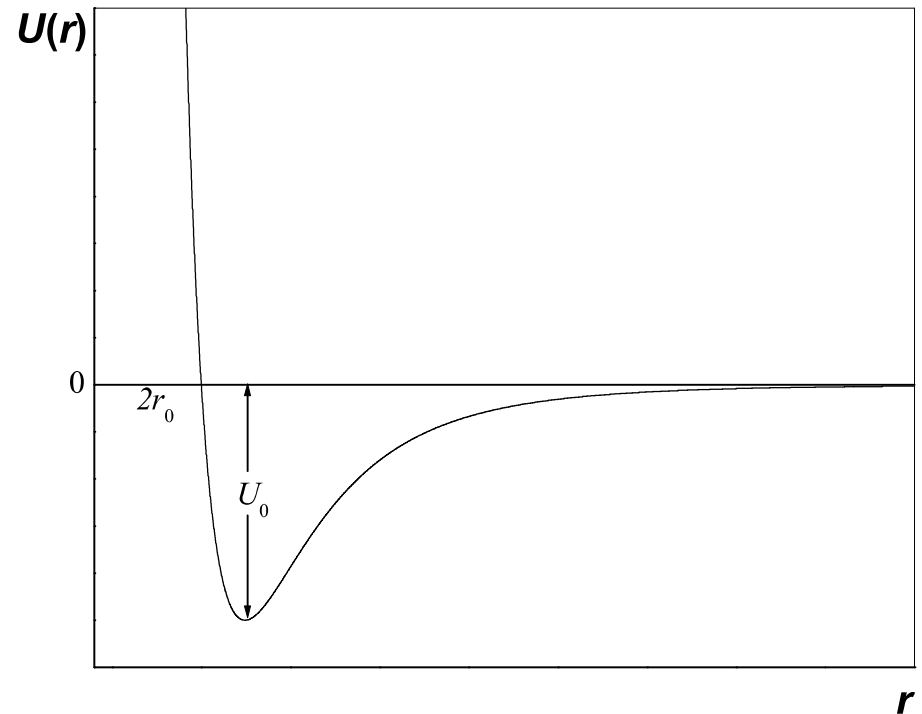
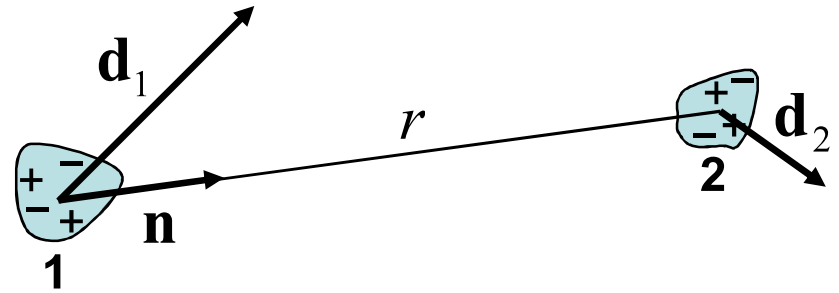
$$\hat{V} = \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \mathbf{n})}{r^3}$$

Оператор взаимодействия двух систем зарядов на **больших** расстояниях

Рассматривая оператор как возмущение

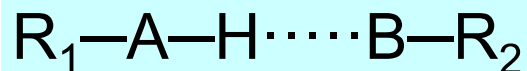
$$U(r) = -\frac{\text{const}}{r^6}$$

Энергия взаимодействия



# Водородная связь

**Невалентное** взаимодействие между группой **АН** одной молекулы и атомом **В** другой, в результате которого образуется устойчивый комплекс.



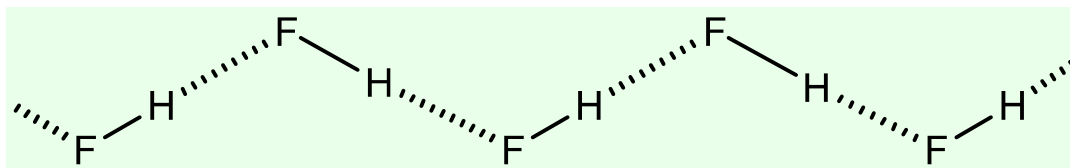
**A и B** - электроотрицательные атомы в электроноизбыточных соединениях:

N, O, F  
Cl, S

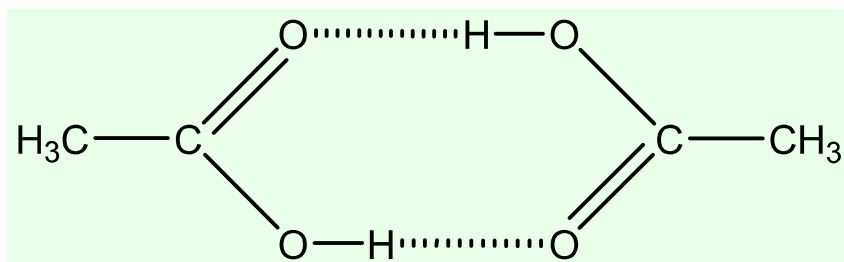
главным образом  
реже

Примеры  
электроноизбыточных  
соединений водорода:

$NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $N(CH_3)_3$ ,  
 $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$

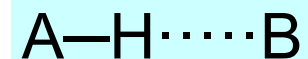


Структура  
полимера  
 $(HF)_n$



Строение димера  
уксусной кислоты

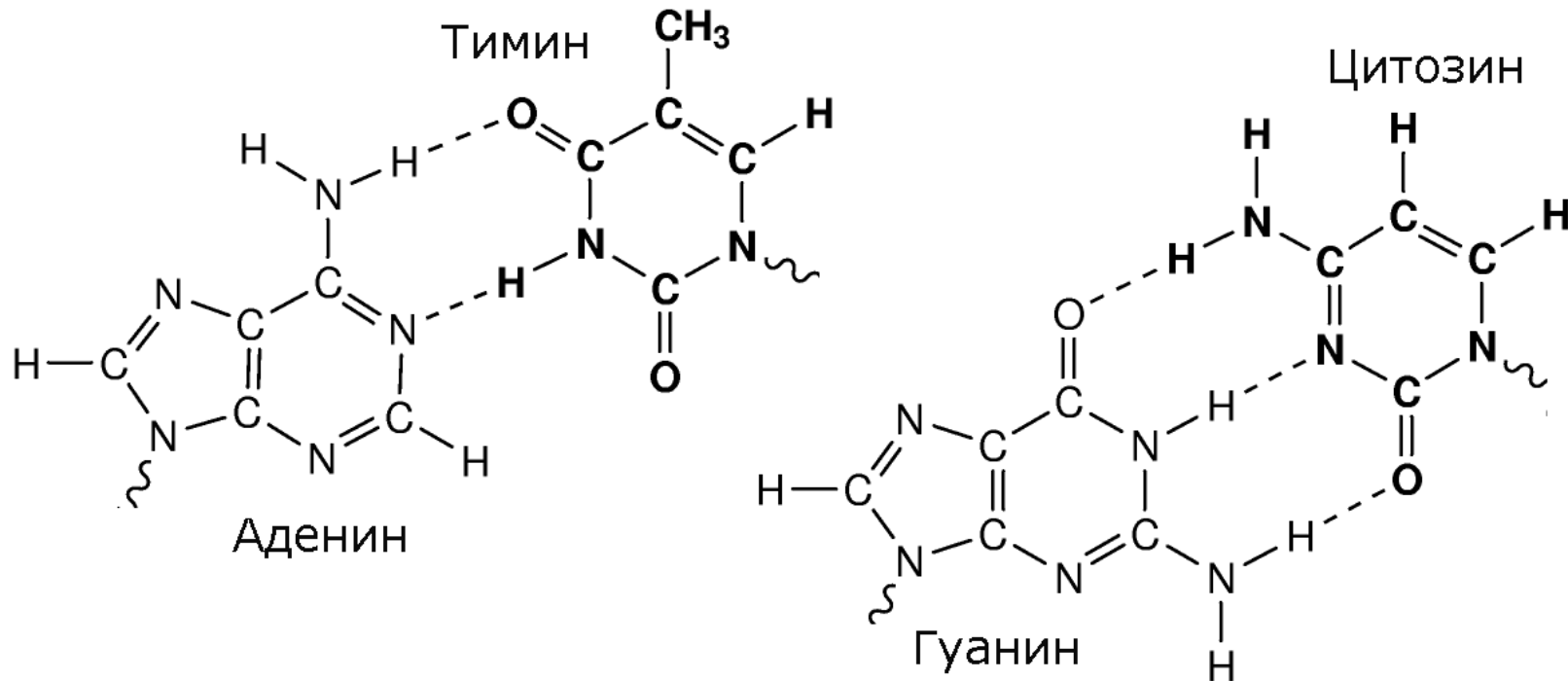
# Свойства водородной связи



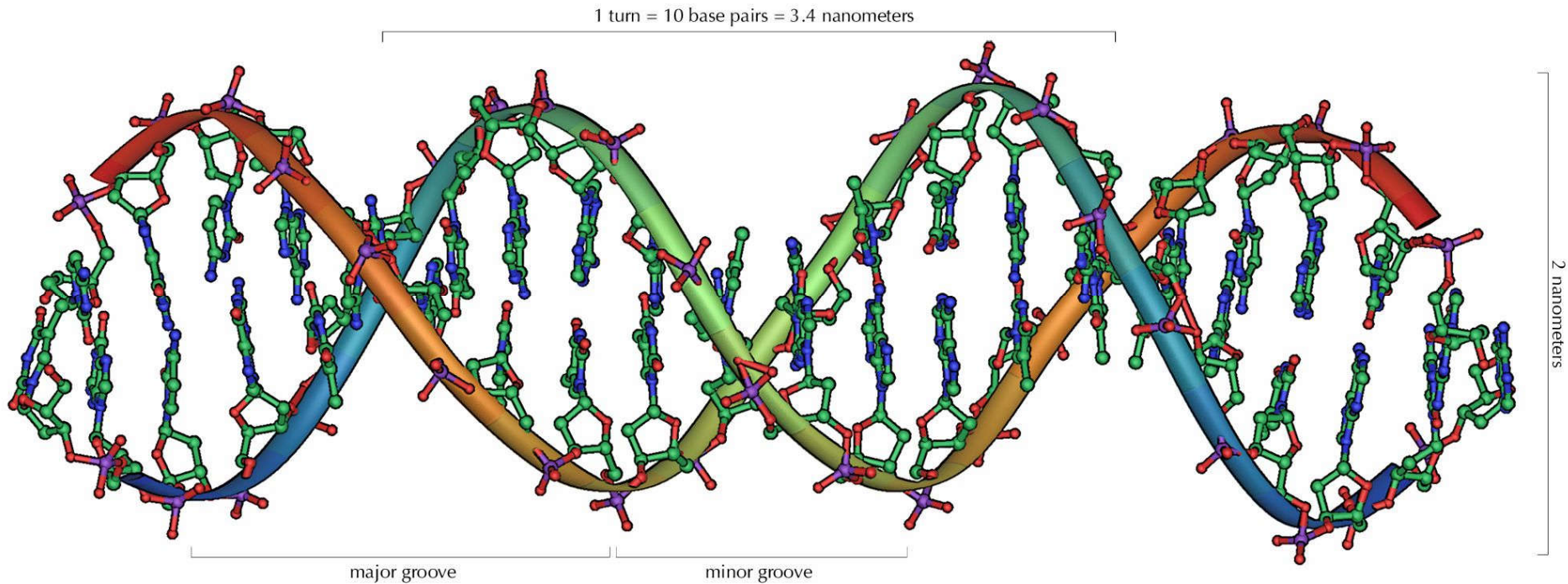
Связь	Энергия связи, кДж/моль		Длина связи A—B или A—H, А	
	водородная	ковалентная	водородная	ковалентная
F—H·····F—H	29	565	2.55	1.13
[F·····H·····F] <sup>-</sup>	165	-	2.26	
[HO—H·····Cl] <sup>-</sup>	55	428		
HO—H·····OH <sub>2</sub>	22	464	2.76	0.97
HS—H·····SH <sub>2</sub>	7	363		
H <sub>2</sub> N—H·····NH	17	386		

$2.26 < 2 \times 1.35 \leftarrow$  вандерваальсов радиус F

# Водородная связь в ДНК - 1



# Водородная связь в ДНК - 2

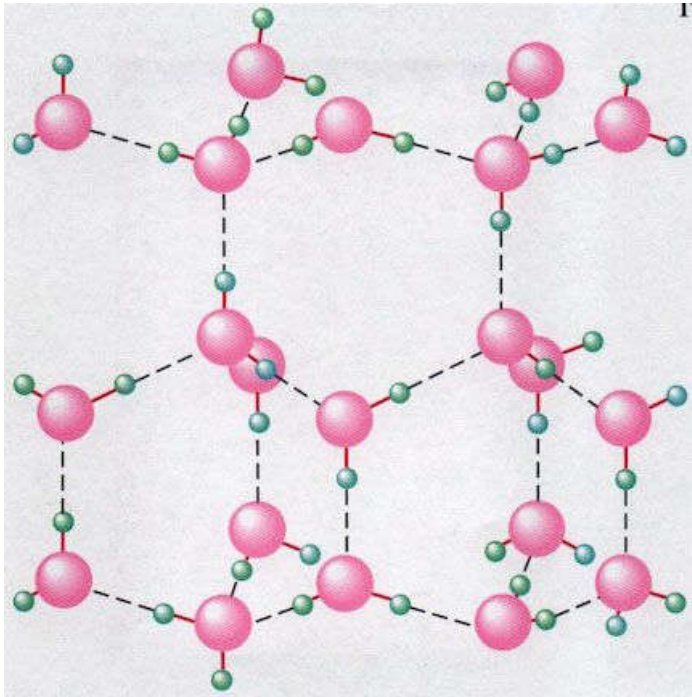




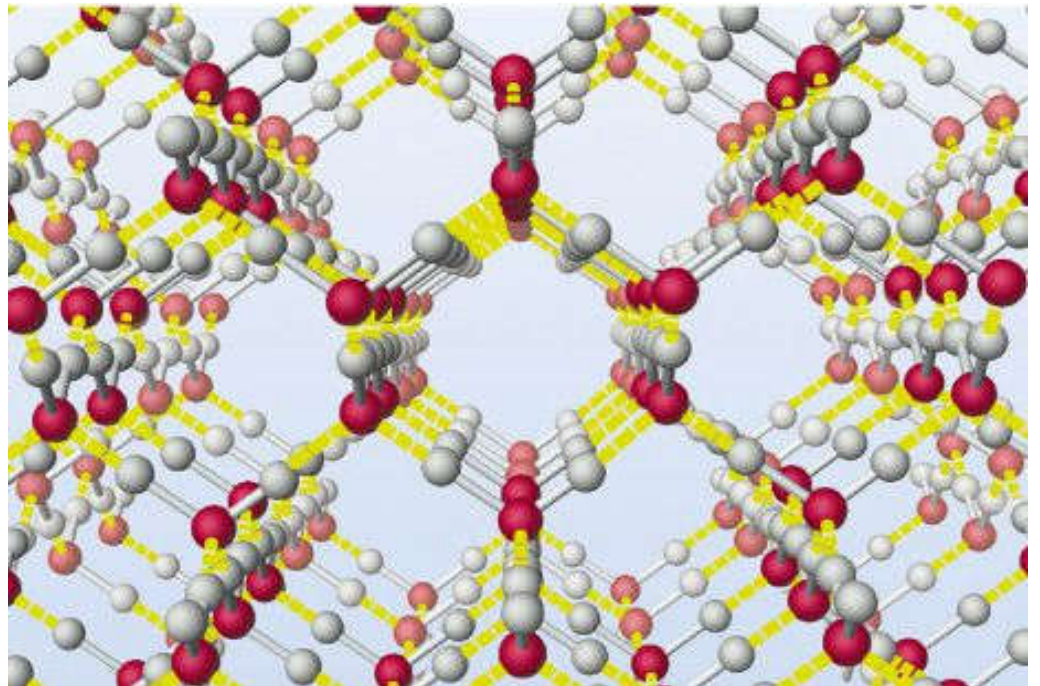
# Водородная связь в воде

*chlathratus* (лат.)-  
защищенный решеткой

Каркасная структура льда с  
тетраэдрическим окружением  
атомов кислорода.

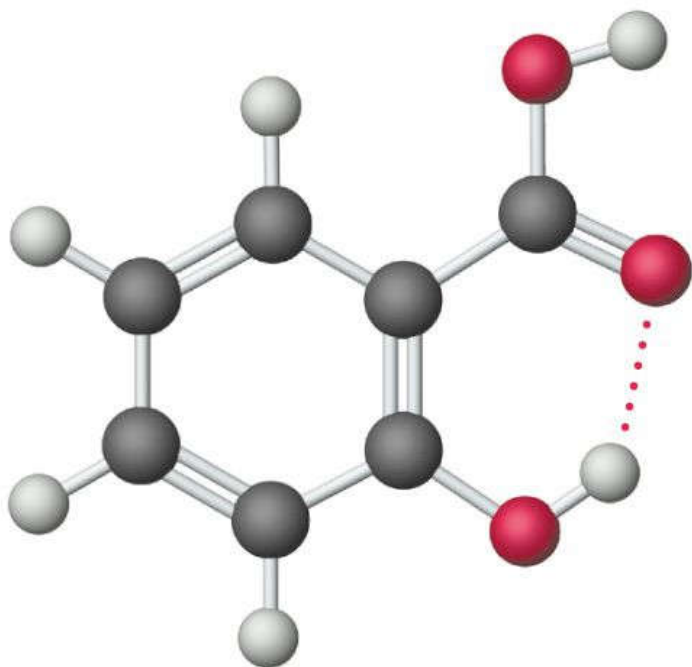


Клатраты (или соединения  
включения) образованы  
молекулами-«гостями» и  
молекулами-«хозяевами».

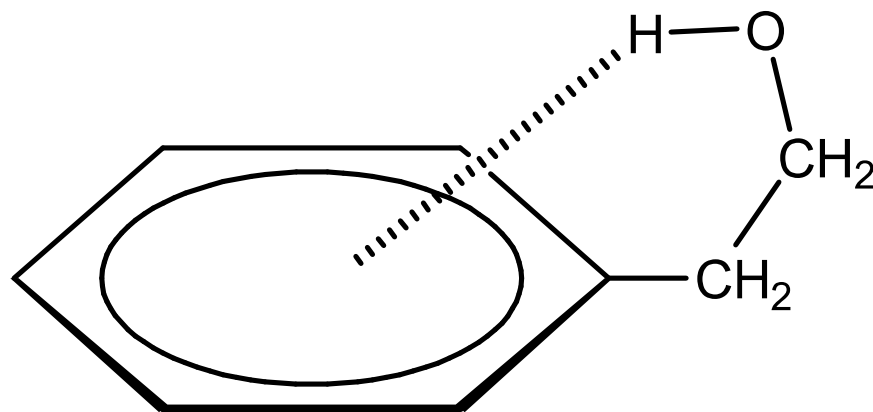
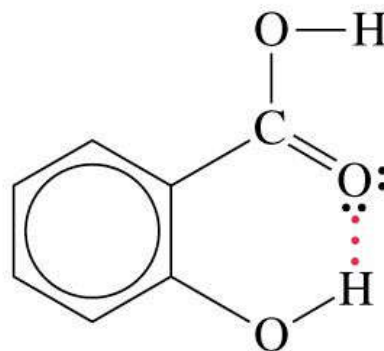


Клатрат  $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

# Внутримолекулярная водородная связь

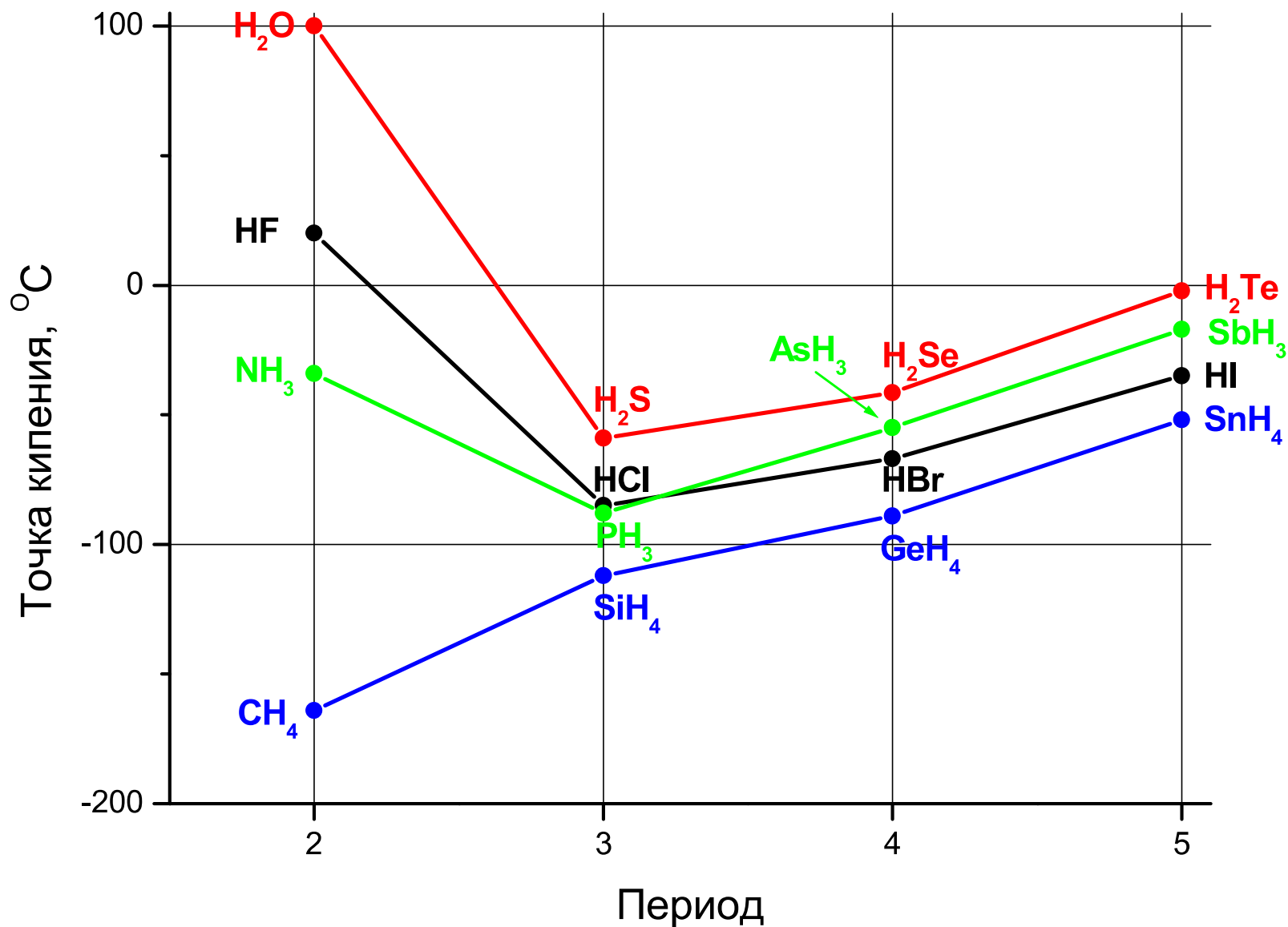


Салициловая кислота

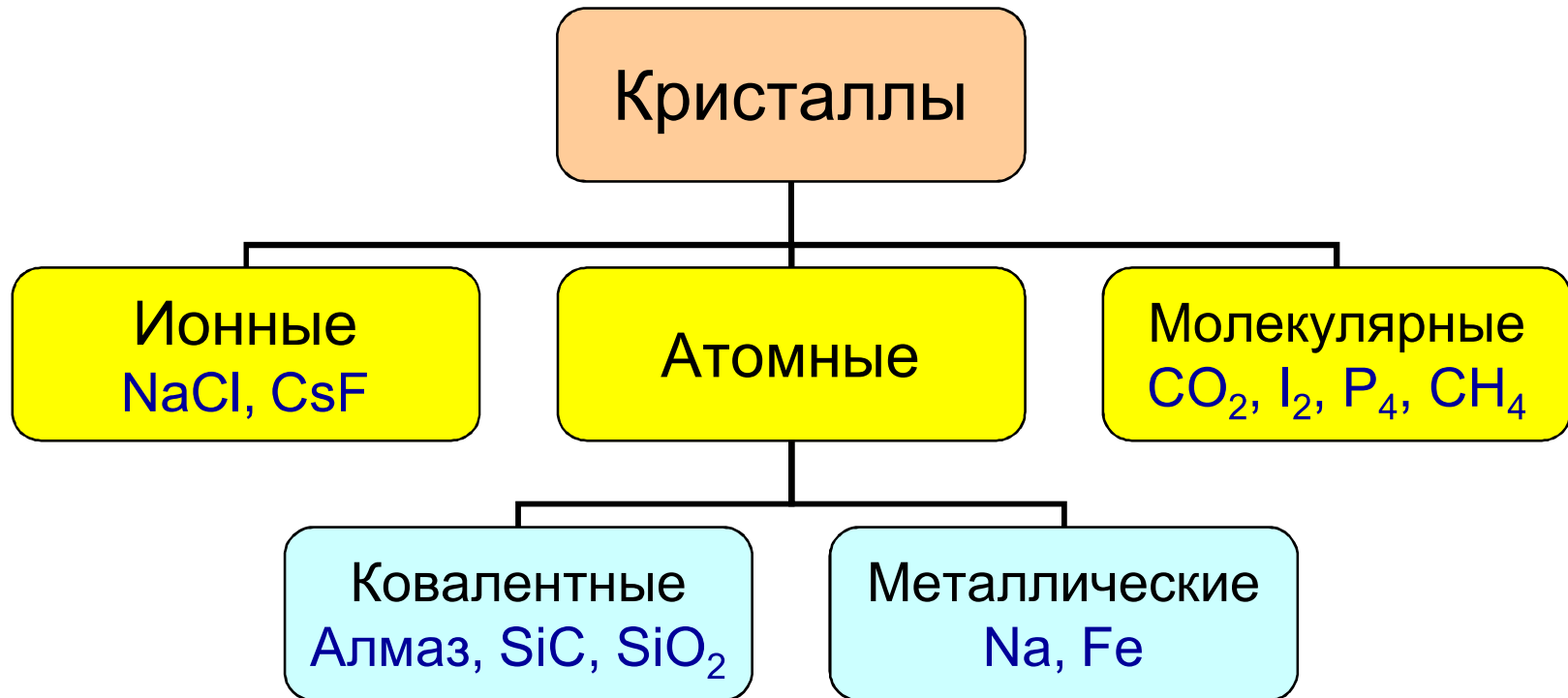


$\beta$ -Фенилэтиловый спирт  
(2-фенилэтанол)

# Влияние водородной связи на точку кипения



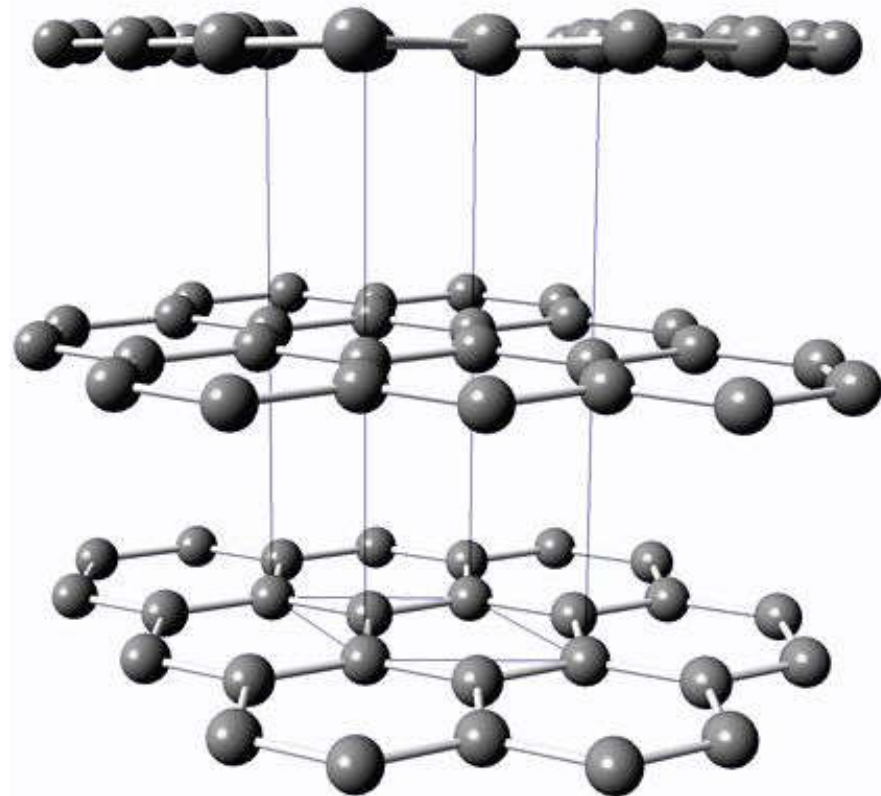
# Классификация кристаллических веществ (по характеру связи между структурными фрагментами)



# Аллотропные модификации углерода

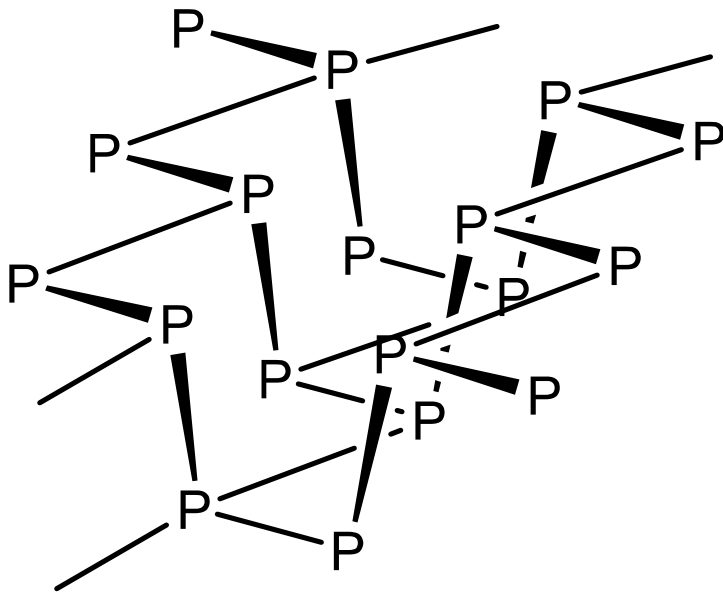


Алмаз

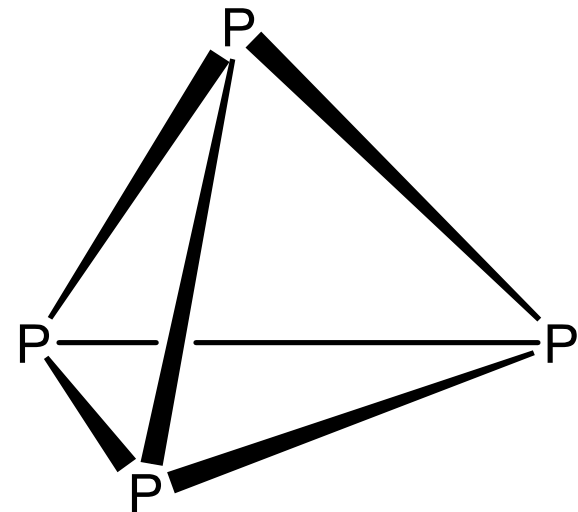


Графит

# Аллотропные формы фосфора

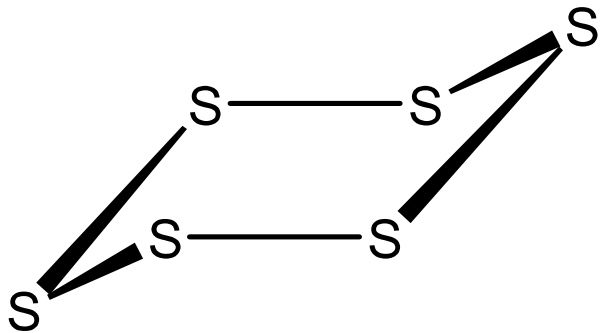


Черный фосфор

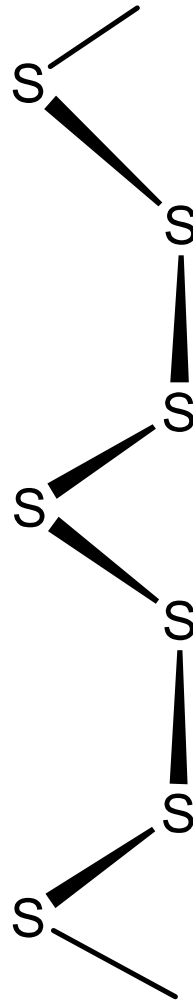


Белый фосфор  
P<sub>4</sub>

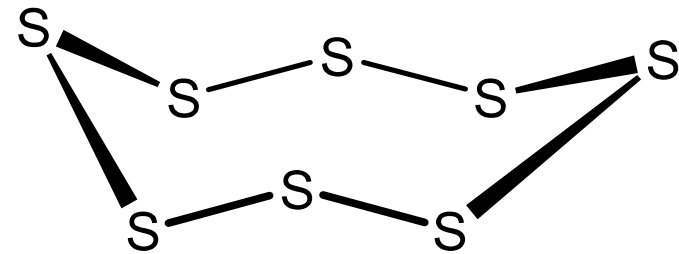
# Аллотропные формы серы



Шестичленный цикл  
(«кресло»)

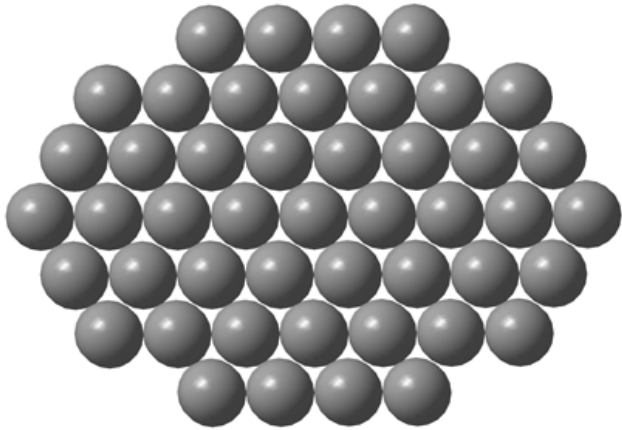


Спиральные полимеры  
S<sub>n</sub>

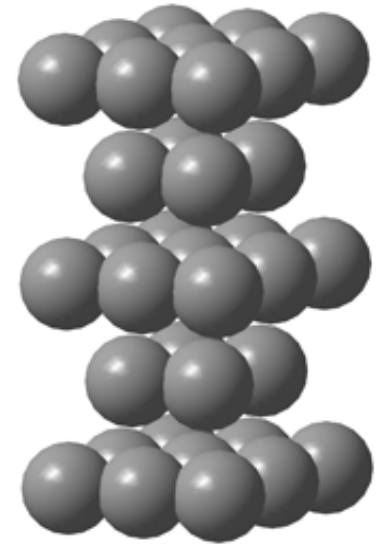


Восьмичленный цикл  
(«корона»)

# Упаковки из одинаковых шаров



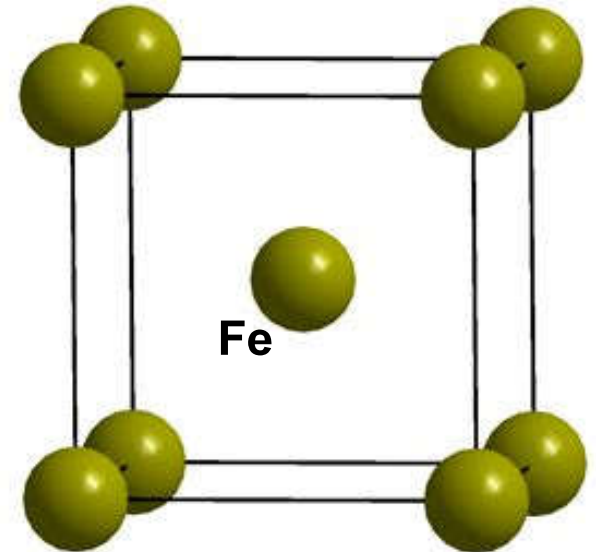
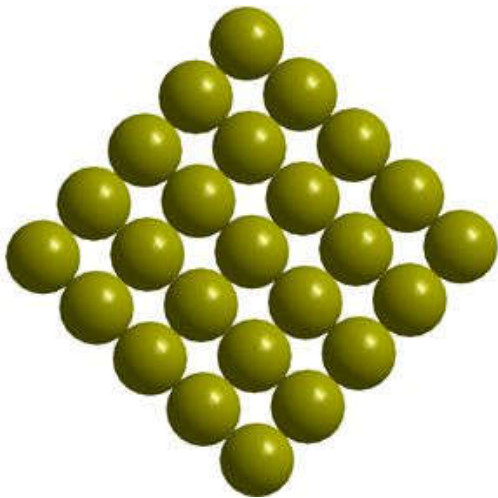
Плотнейшая шаровая упаковка (ПШУ)



Плотная шаровая кладка (ПШК)

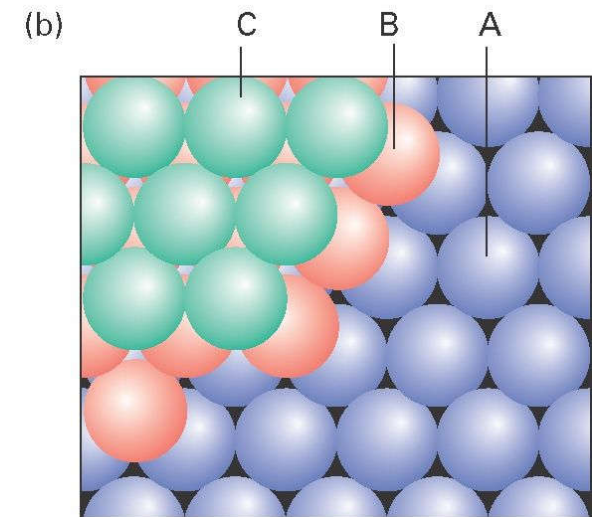
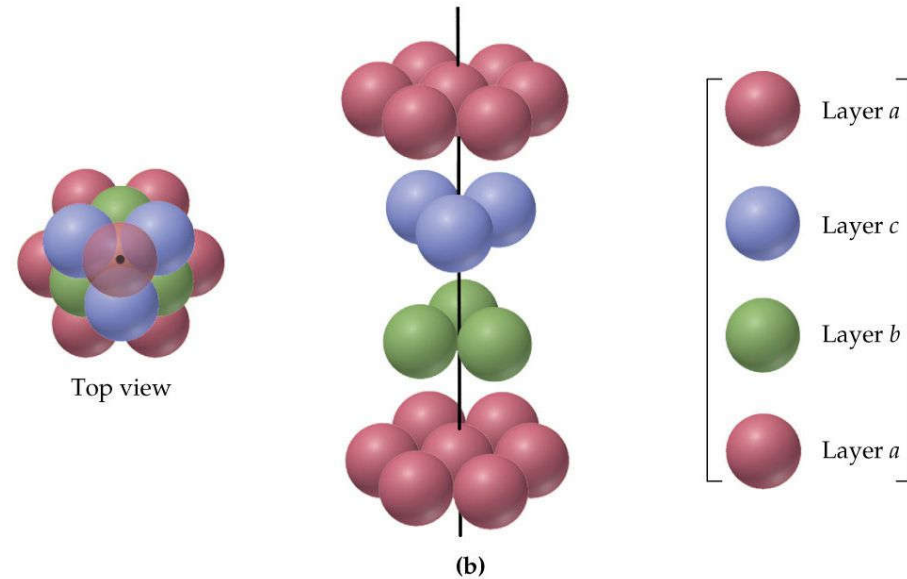
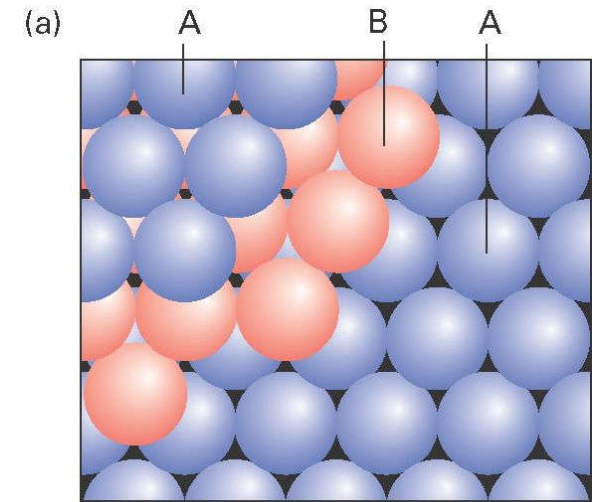
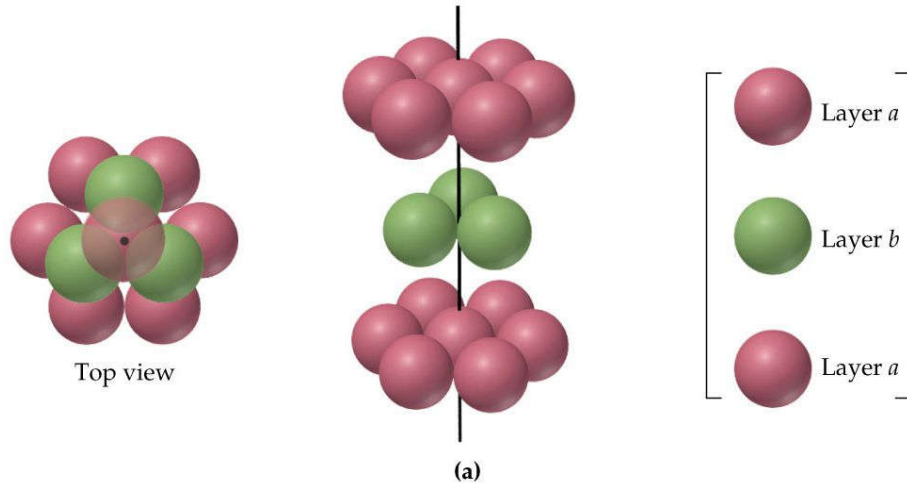
↓ Пример

Объемно-центрированная кубическая (ОЦК)





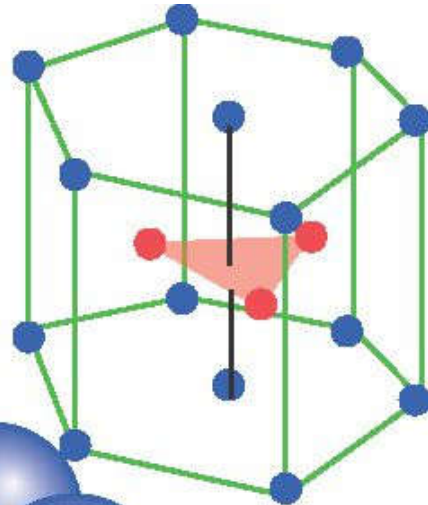
# Плотнейшие шаровые упаковки (КЧ = 12)



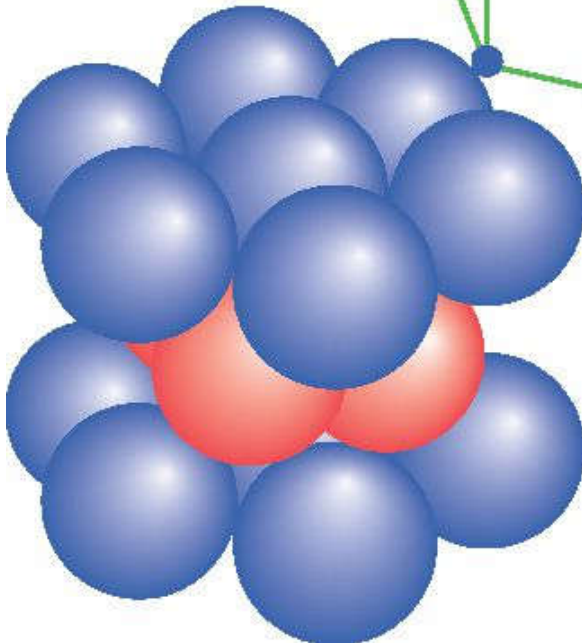
# Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)

Последовательность слоев:

**АВАВ...**



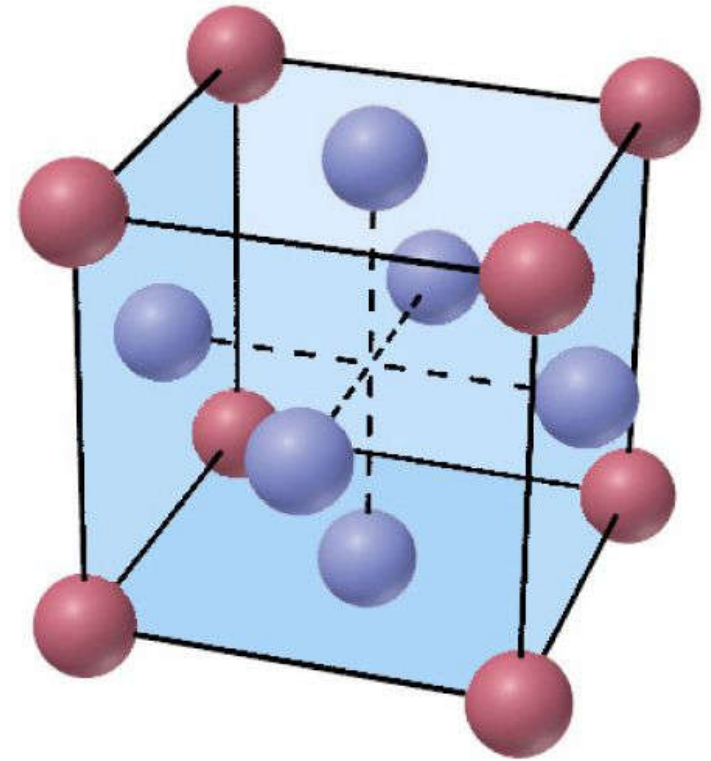
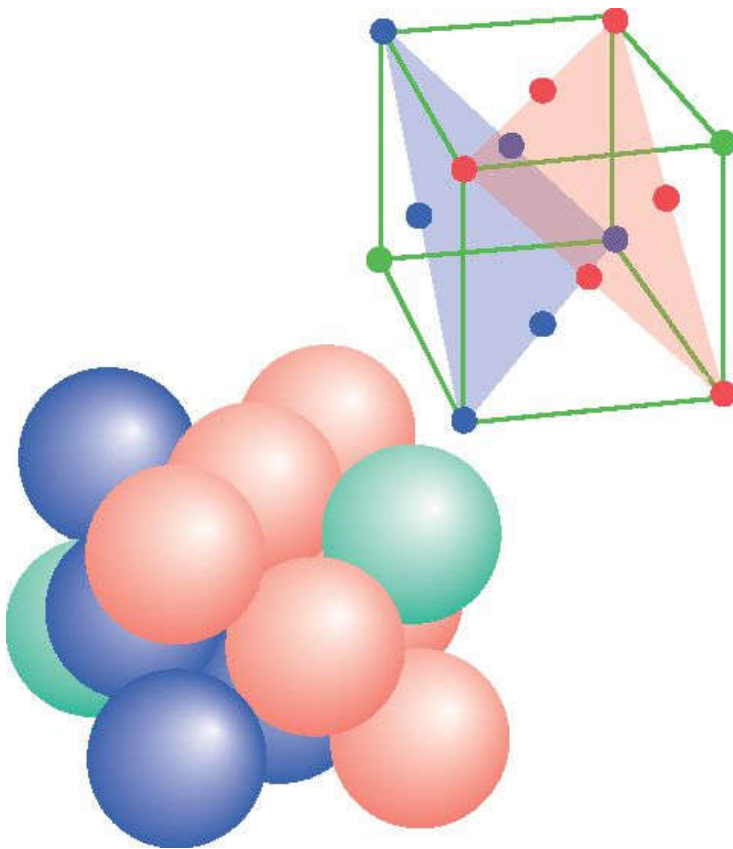
Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn



# Кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) или гранецентрированная кубическая (ГЦК)

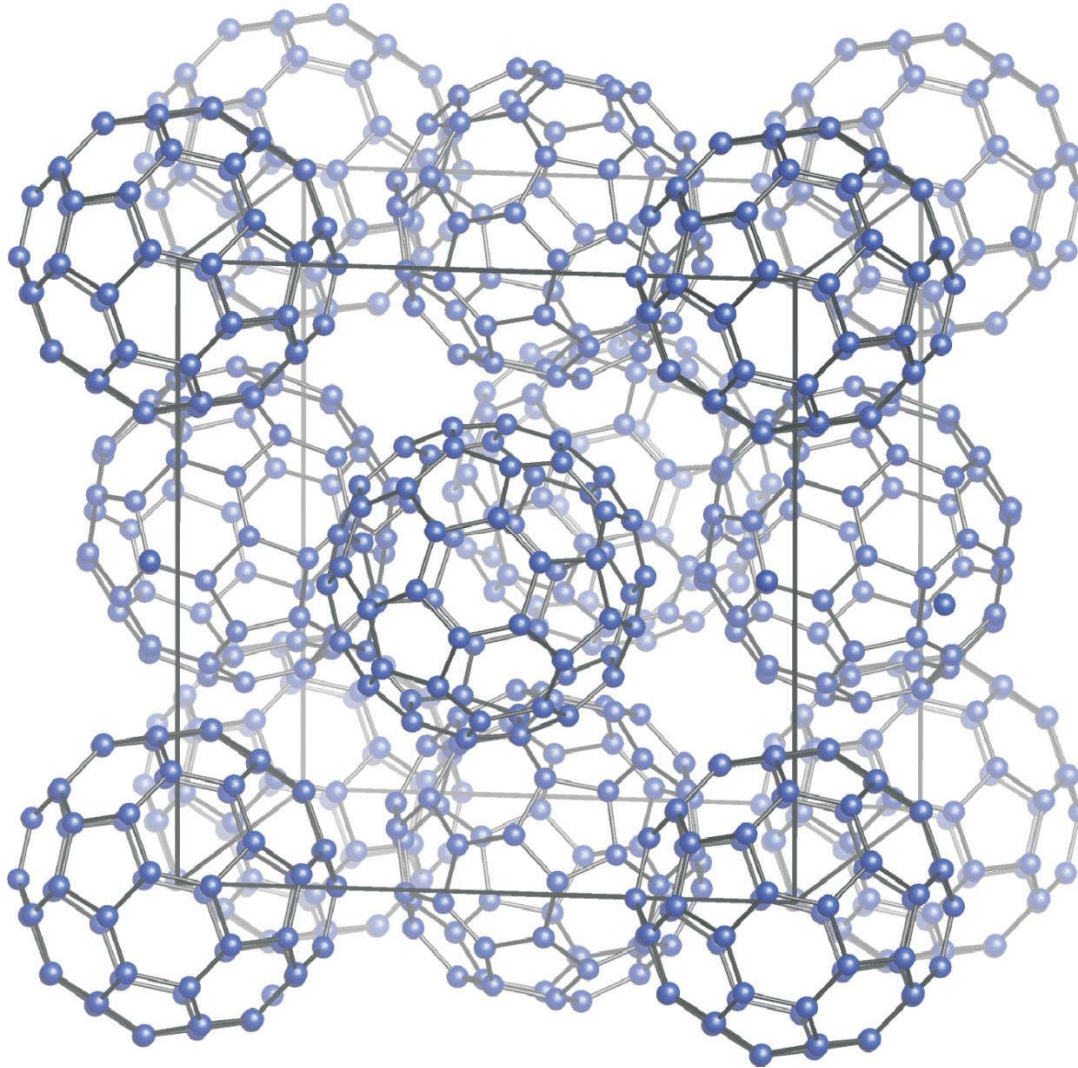
Последовательность слоев:

**ABCABC...**

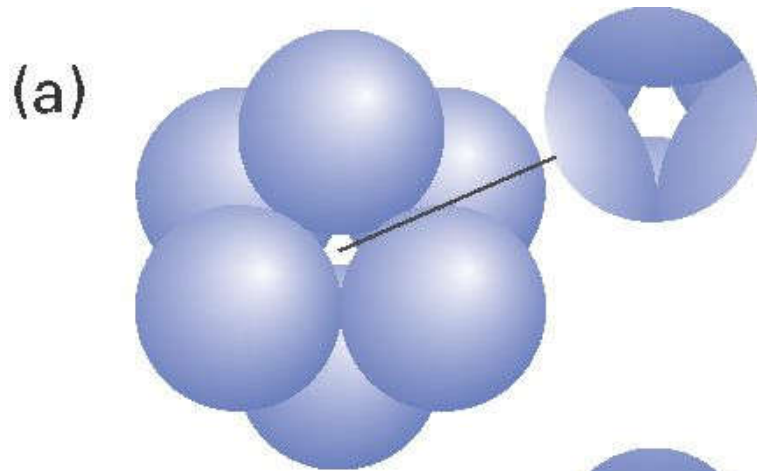


Ag, Al, Au, Ca, Cu, Pb, Pt

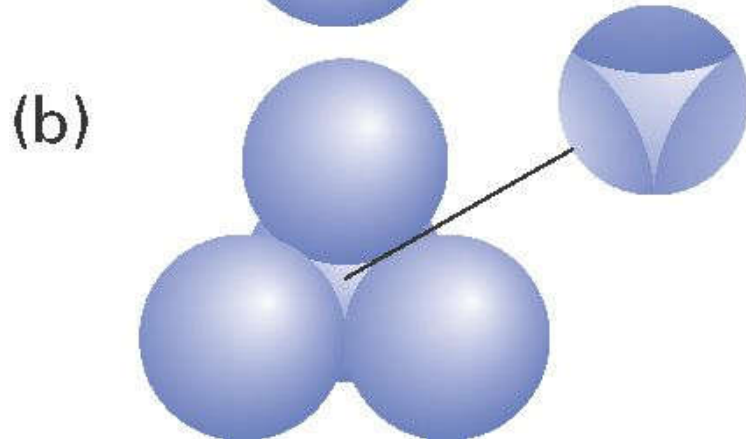
# ГЦК-фуллерен



# Пустоты в плотнейших упаковках (26% объема)



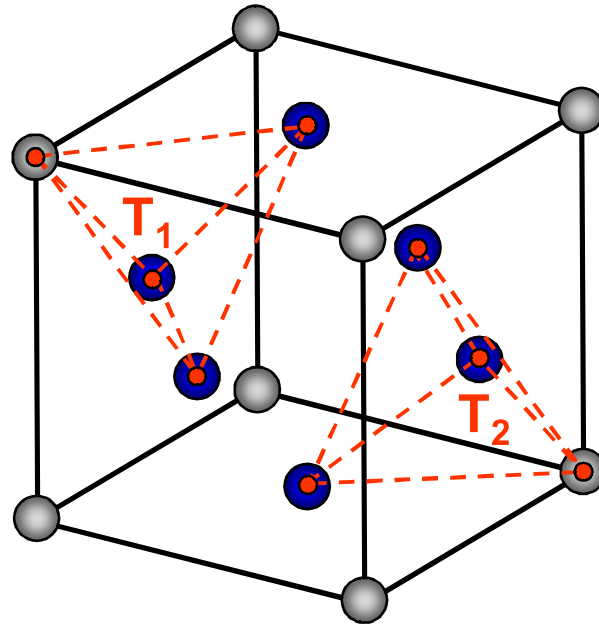
Октаэдрические:  
 $N$  атомов –  $N$  пустот  
 $r_{\text{окт.}} = 0.414r$



Тетраэдрические:  
 $N$  атомов –  $2N$  пустот  
 $r_{\text{тетр.}} = 0.225r$

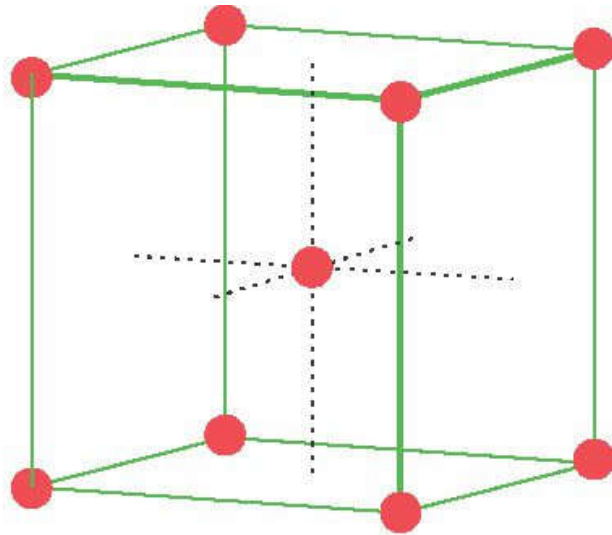
На каждый шар упаковки приходится  
**2** тетраэдрические и **1** октаэдрическая  
пустоты

# Расположение тетраэдрических пустот в ГЦК-ячейке



Ячейка содержит **4** структурные единицы  
и **8** тетраэдрических пустот

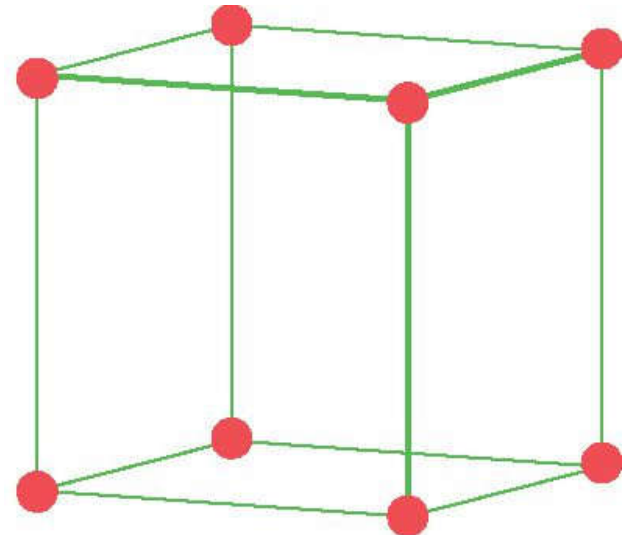
# Упаковки металлов, не являющиеся плотнейшими



КЧ = 8

Объемноцентрированная кубическая (ОЦК), 32% объема

Ва, Cr, W,  $\alpha$ -Fe,  
щелочные металлы



КЧ = 6

Примитивная кубическая

Po

# Полиморфизм металлов

- Полиморфизм твердых веществ - способность существовать в двух или нескольких кристаллических формах (*полиморфных модификациях*) при одном и том же химическом составе.
- Политипия - частный случай полиморфизма. Политипные модификации представляют собой варианты наложения одинаковых двухмерных структур; при этом два параметра решетки неизменны, а третий меняется, оставаясь кратным постоянной величине.

## Железо

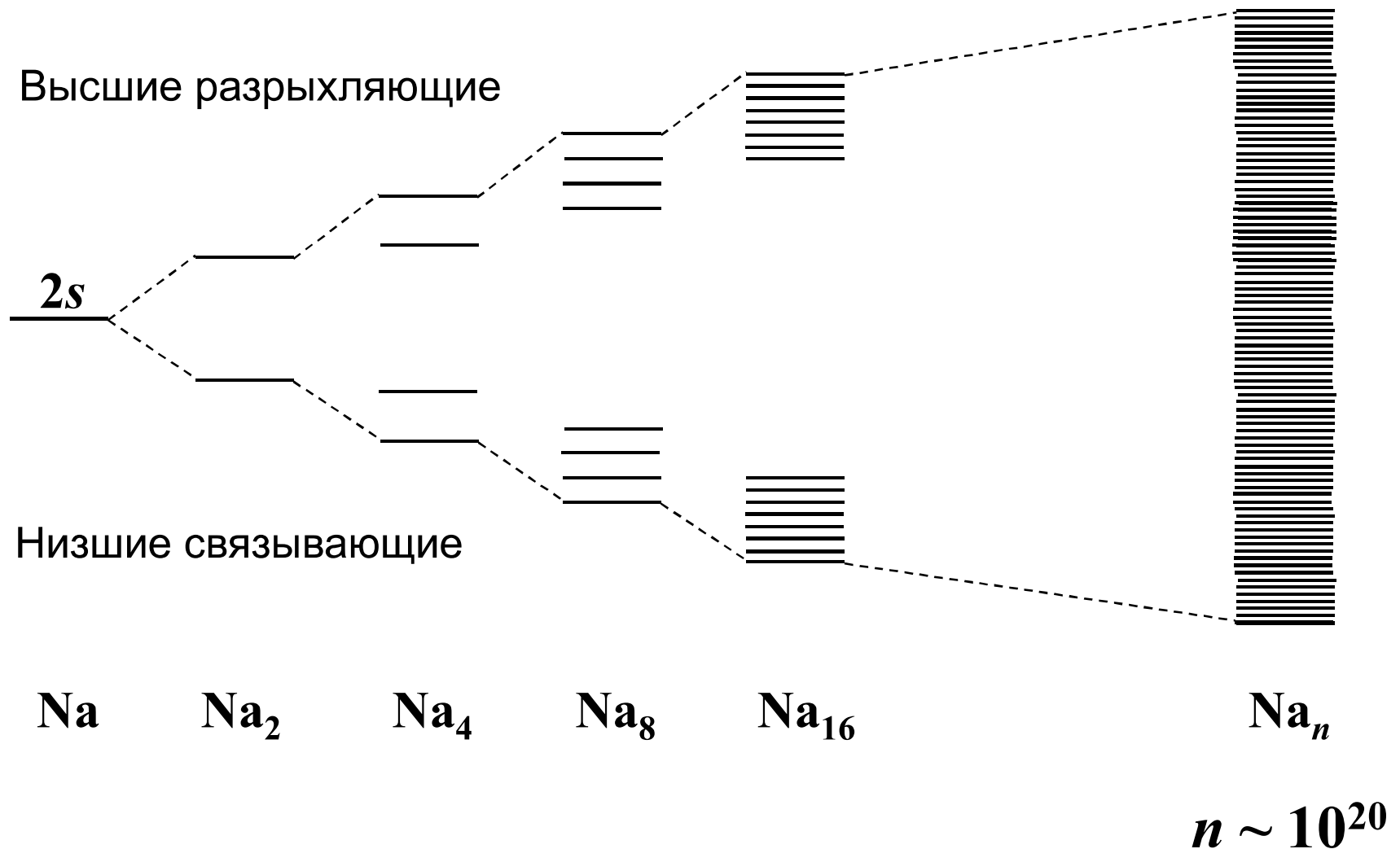
$\alpha$ -Fe: ОЦК,  $t < 906 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t > 1401 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $\gamma$ -Fe: ГЦК,  $906 \text{ }^\circ\text{C} < t < 1401 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $\beta$ -Fe: ГПУ, высокое давление

## Олово

$\beta$ -Sn:  $t > 14 \text{ }^\circ\text{C}$        $\rho = 7.31 \text{ г/см}^3$   
 $\alpha$ -Sn:  $t < 14 \text{ }^\circ\text{C}$        $\rho = 5.75 \text{ г/см}^3$



# Как формируются энергетические зоны



# Энергетические зоны в кристаллах

