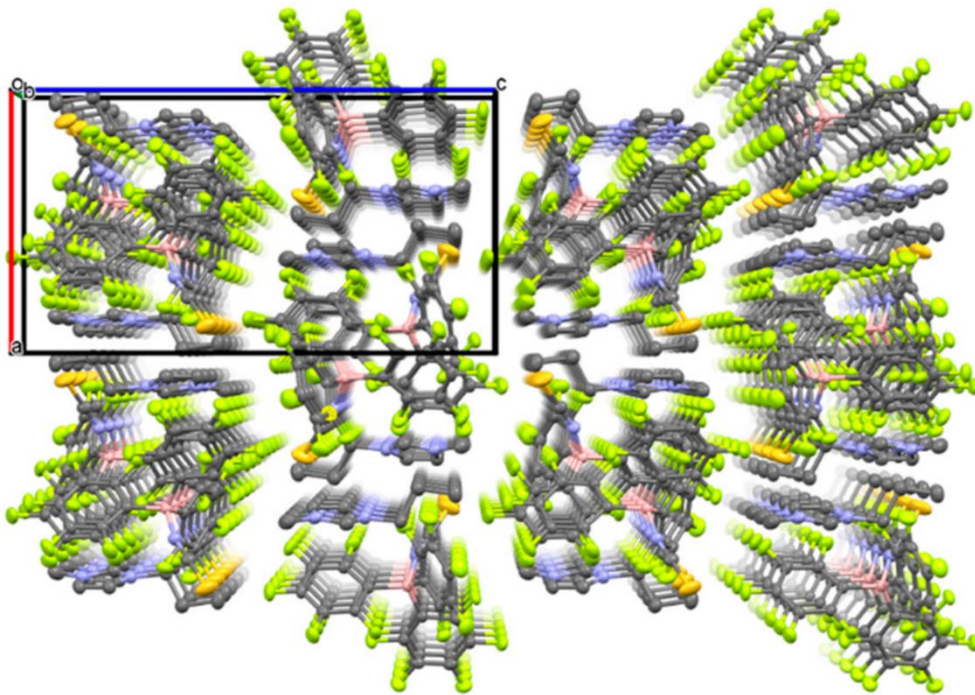
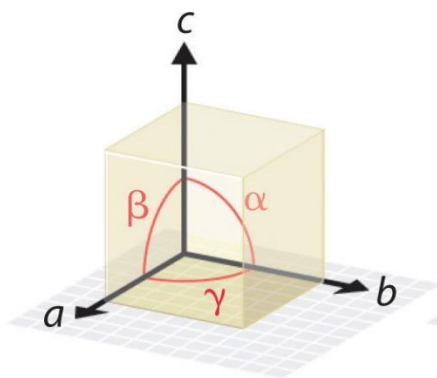


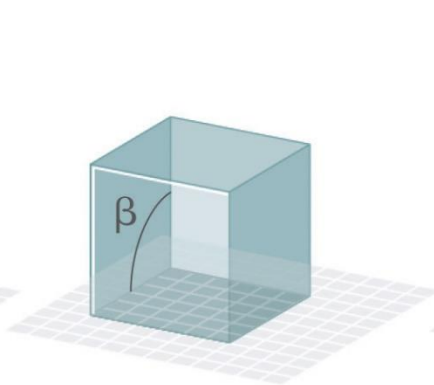
Лекція 6

ХІМІЧНІ ЗВ'ЯЗКИ У КРИСТАЛАХ

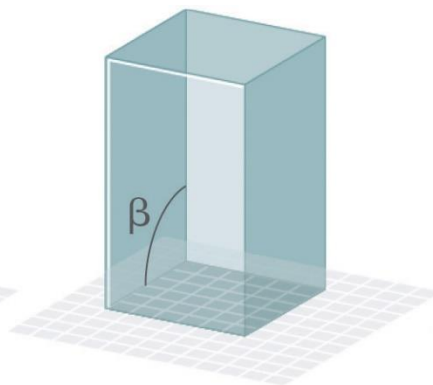




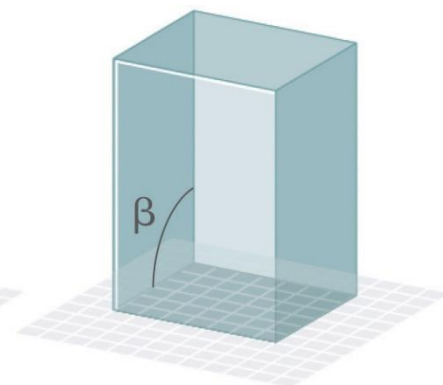
Edges and angles



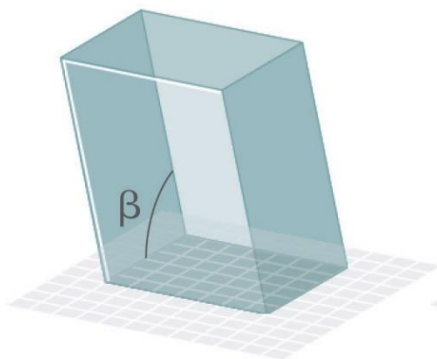
Cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



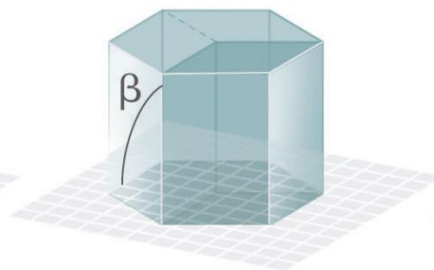
Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



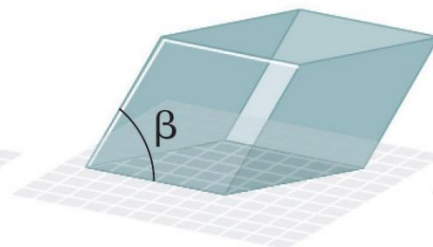
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



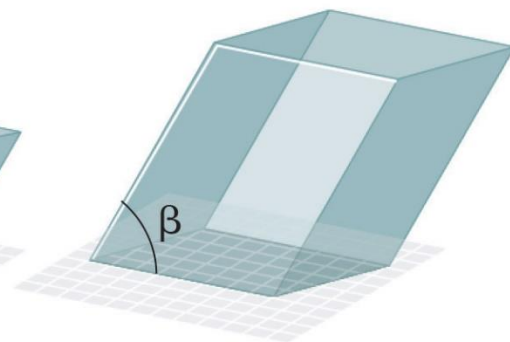
Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



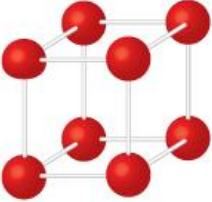
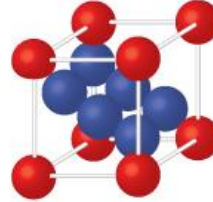
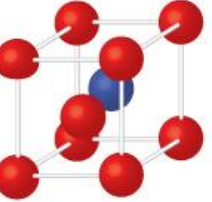
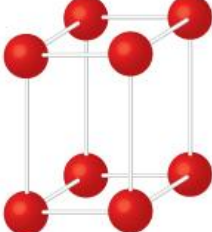
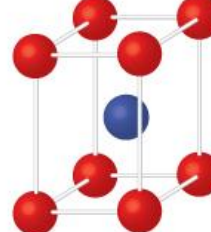
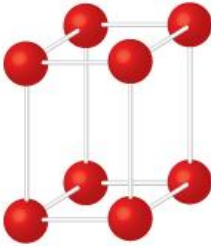
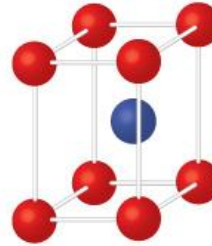
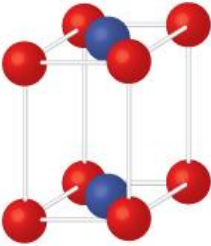
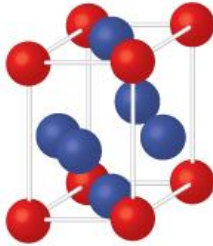
Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



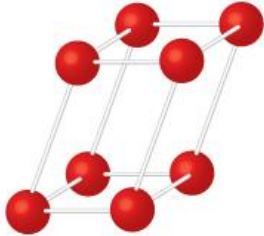
Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



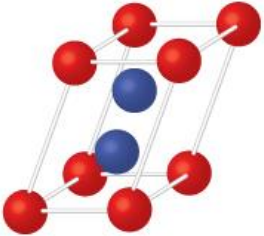
Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

System/Axes/Angles	Unit Cells			
<p>Cubic</p> <p>$a = b = c$</p> <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>Simple</p>	 <p>Face-centered</p>	 <p>Body-centered</p>	
<p>Tetragonal</p> <p>$a = b \neq c$</p> <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>Simple</p>	 <p>Body-centered</p>		
<p>Orthorhombic</p> <p>$a \neq b \neq c$</p> <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>Simple</p>	 <p>Body-centered</p>	 <p>Base-centered</p>	 <p>Face-centered</p>

Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$

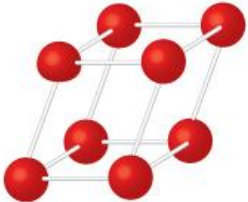


Simple

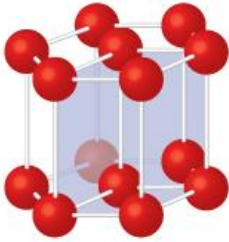


Base-centered

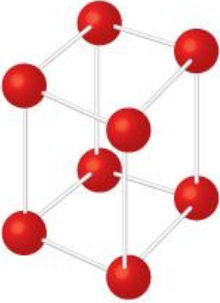
Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



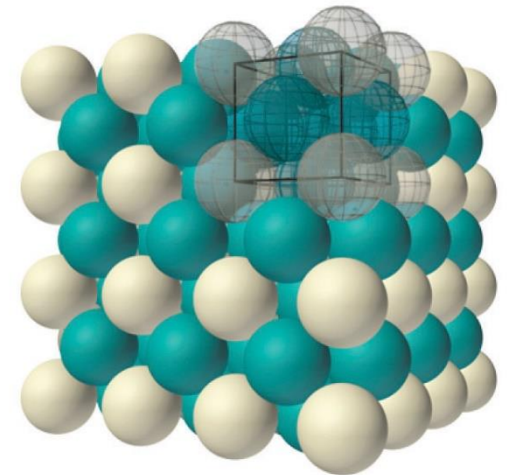
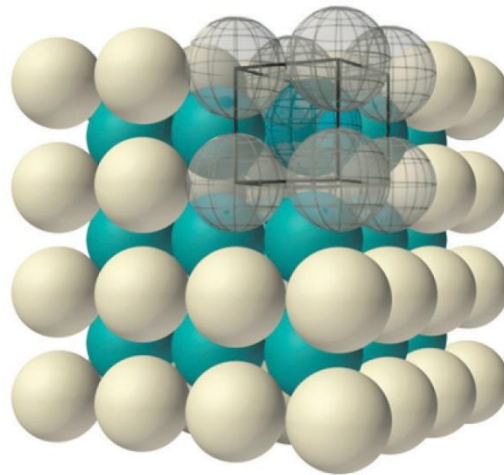
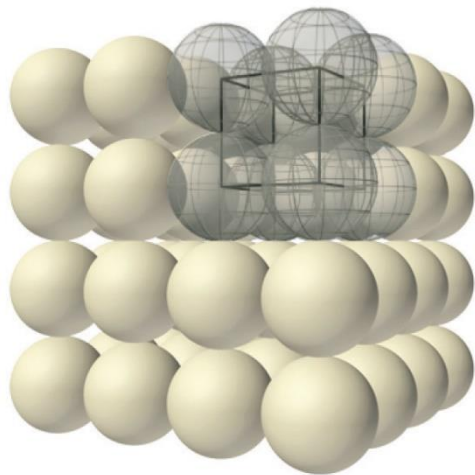
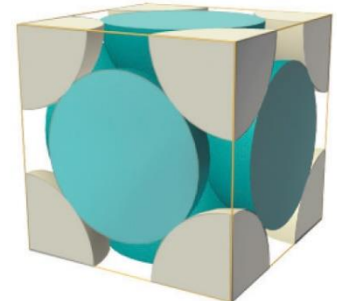
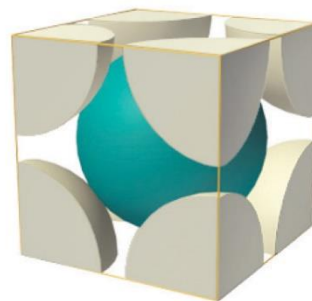
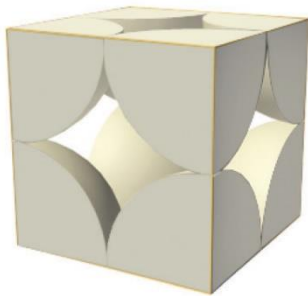
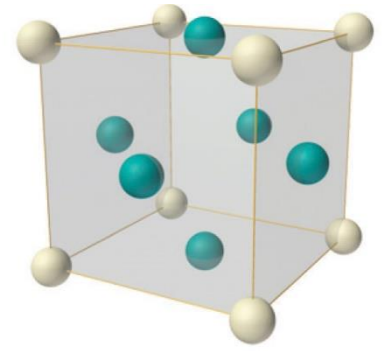
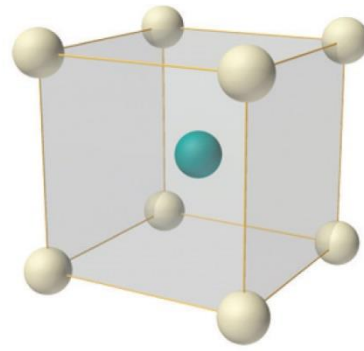
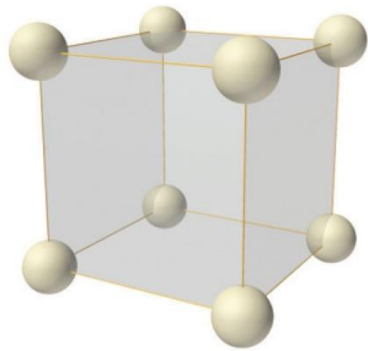
Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$



Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



види кубічної комірки

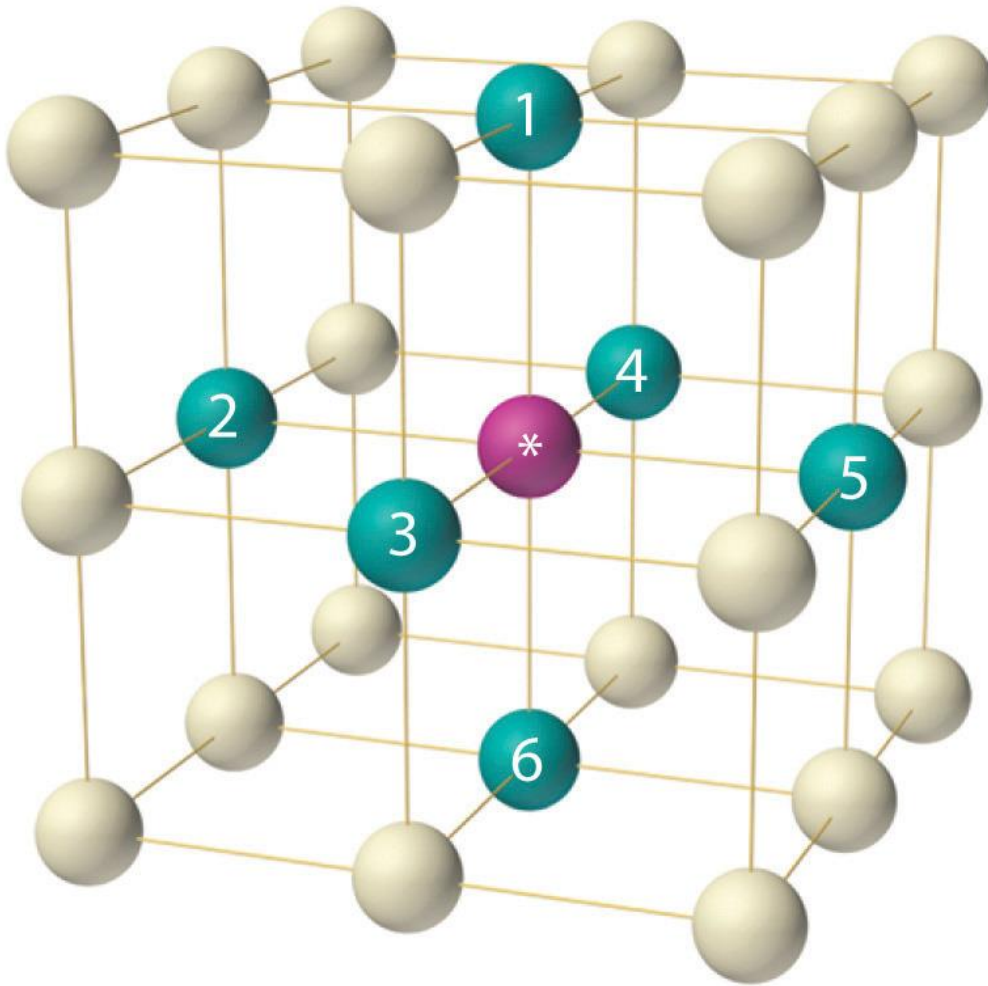


(a) Simple cubic

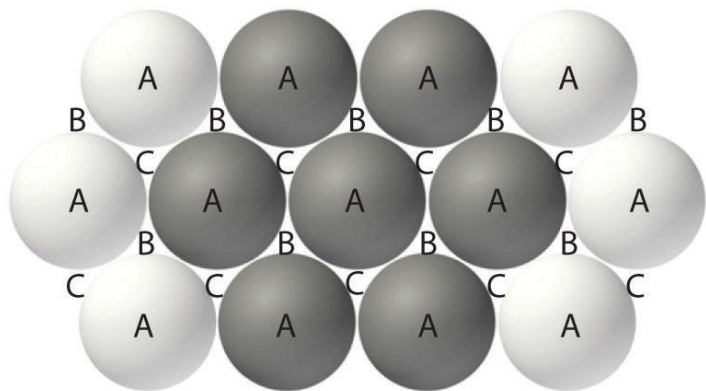
(b) Body-centered cubic

(c) Face-centered cubic

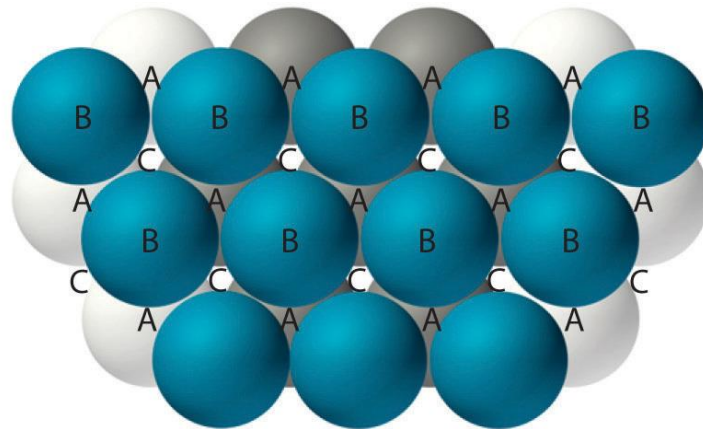
Розташування атомів у простій кубічній
одичній комірці. Кожен атом у решітці
має шість найближчих сусідів у
октаедричному розташуванні.



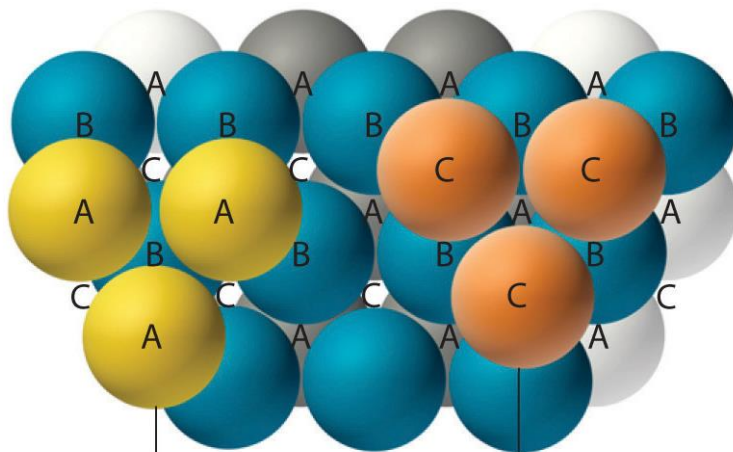
Гексагональна щільноупакована і кубічна щільноупакована структури



(a) Single layer



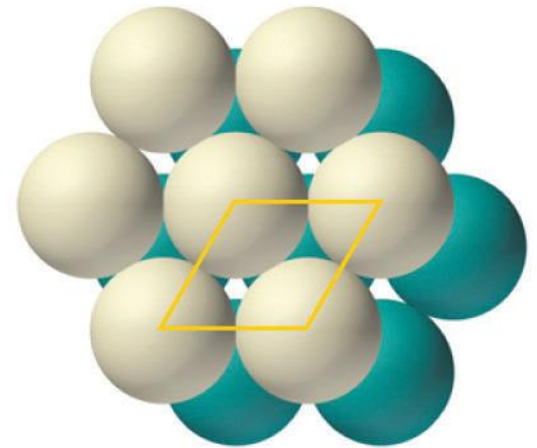
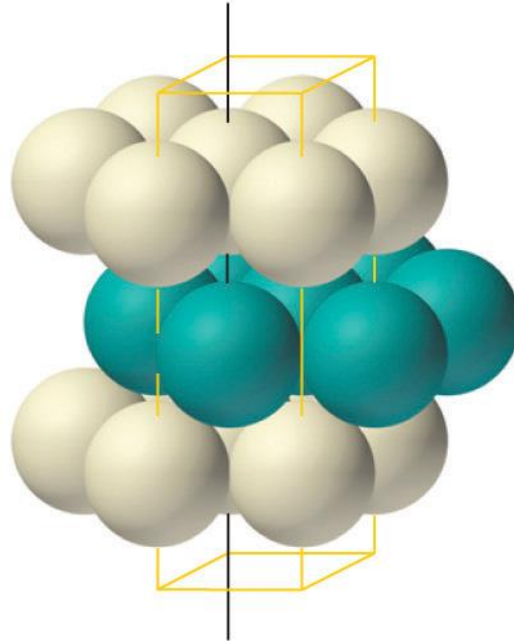
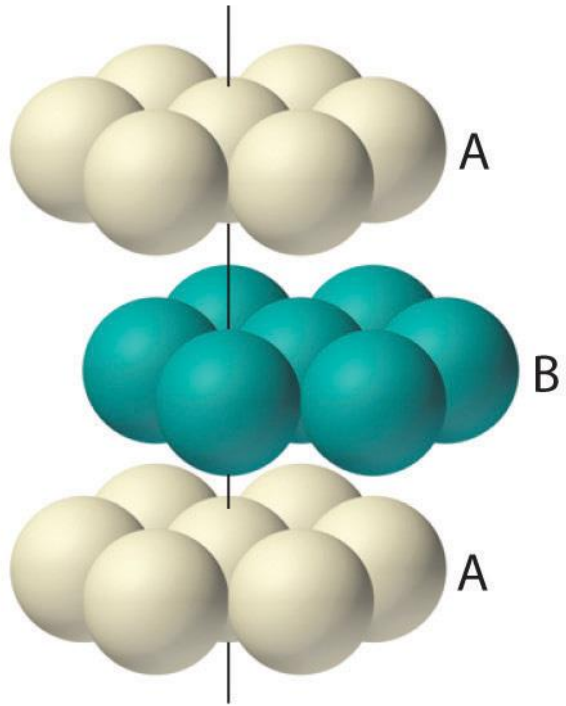
(b) Two layers



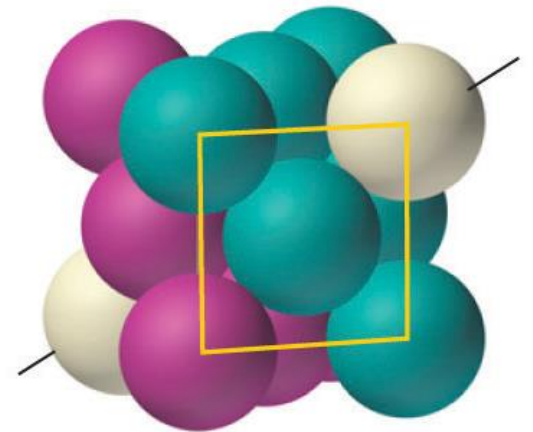
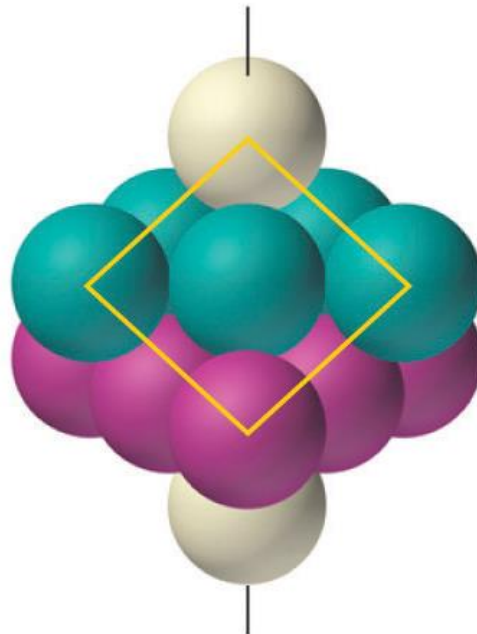
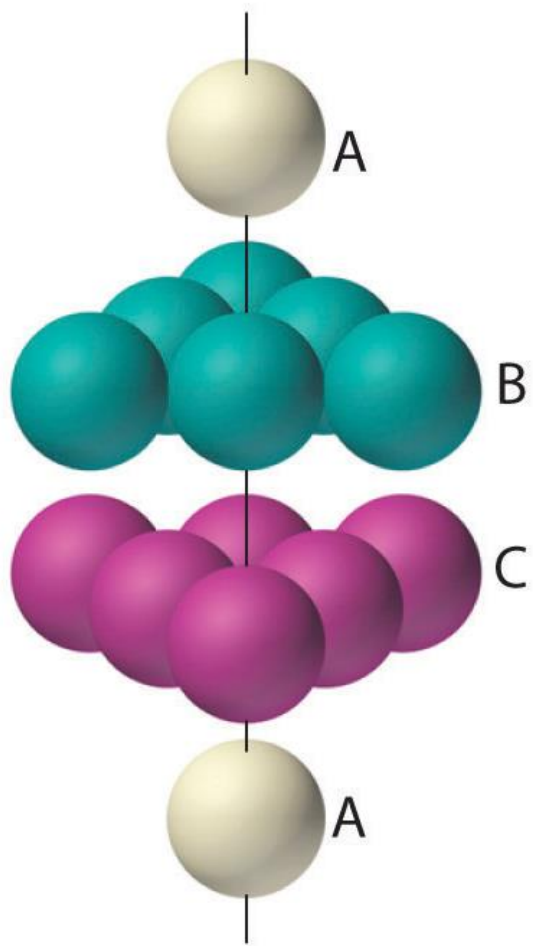
hcp

ccp

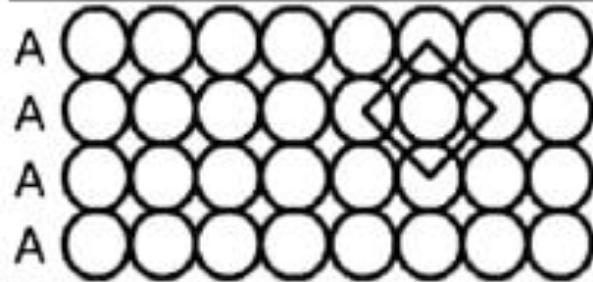
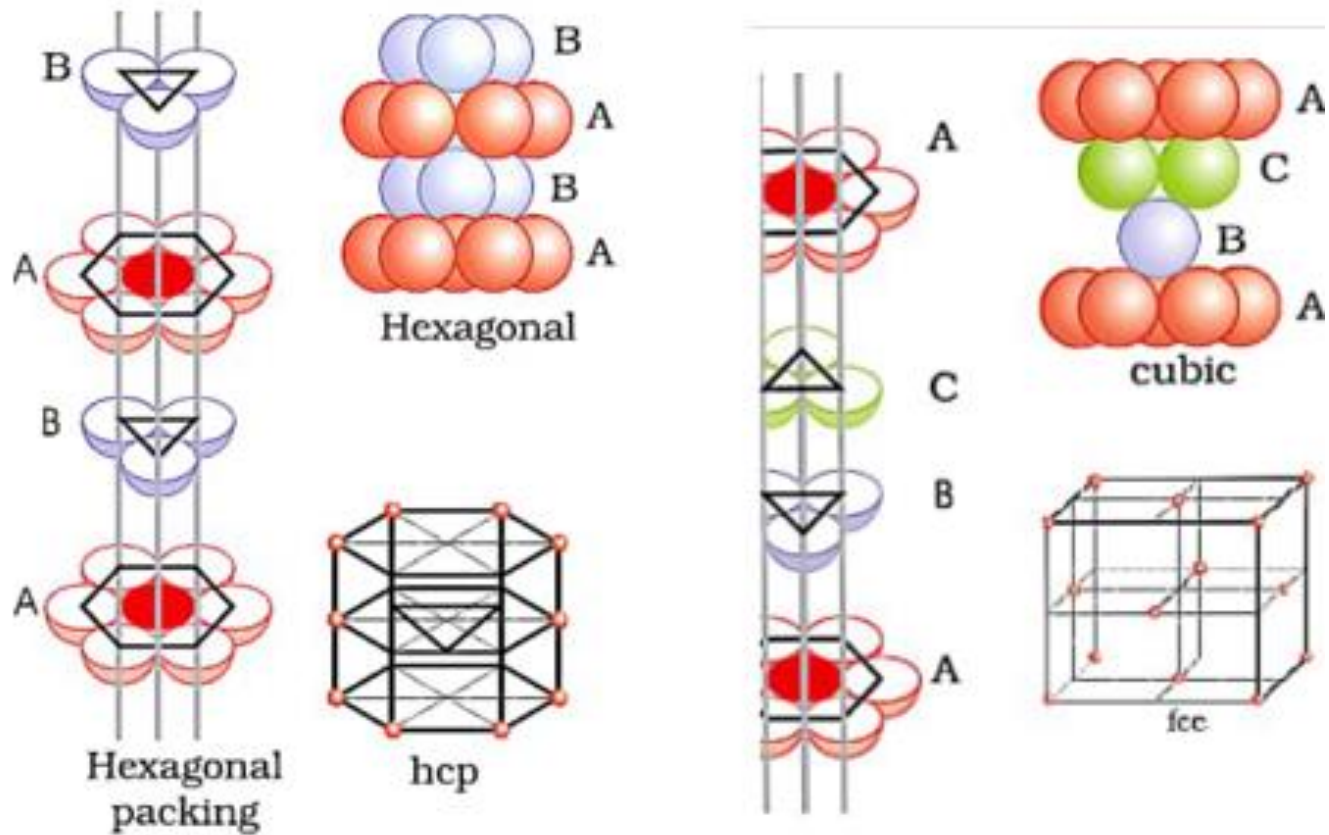
(c) Three layers



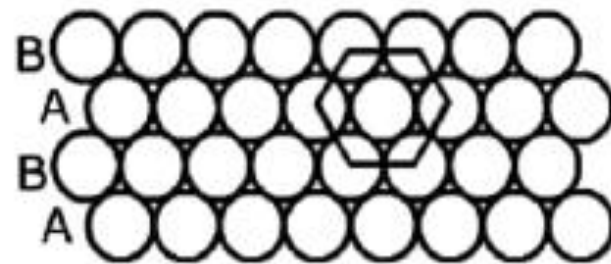
(a) Hexagonal close-packed (hcp)



(b) Cubic close-packed (ccp)



(AAA type)



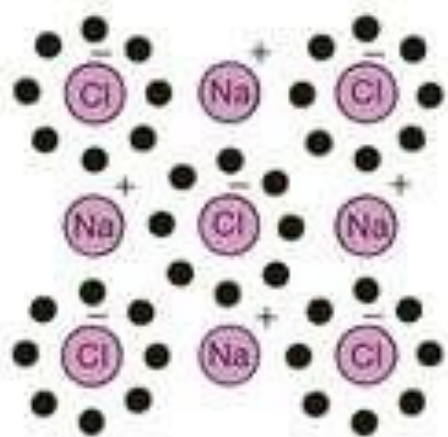
(ABA type)

Властивості найбільш поширених структур металів

Structure	Percentage of Space Occupied by Atoms	Coordination Number
simple cubic	52	6
body-centered cubic	68	8
hexagonal close packed	74	12
cubic close packed (identical to face-centered cubic)	74	12

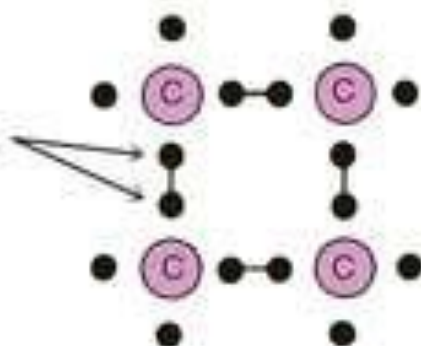
Classes of Crystalline Solids

Type of Crystalline Solid	Examples (formulas)	Melting Point (°C)	Normal Boiling Point (°C)
Ionic	NaCl	801	1413
	CaF ₂	1418	1533
Metallic	Hg	-39	630
	Na	371	883
	Au	1064	2856
	W	3410	5660
Covalent Network	B	2076	3927
	C (diamond)	3500	3930
	SiO ₂	1600	2230
Molecular	H ₂	-259	-253
	I ₂	114	184
	NH ₃	-78	-33
	H ₂ O	0	100

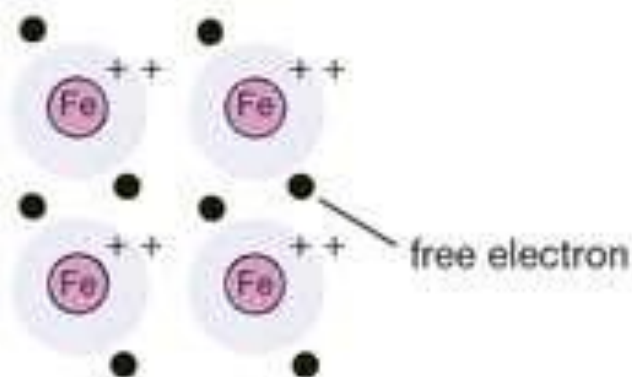


ionic bonding
electron transferred from Na to Cl

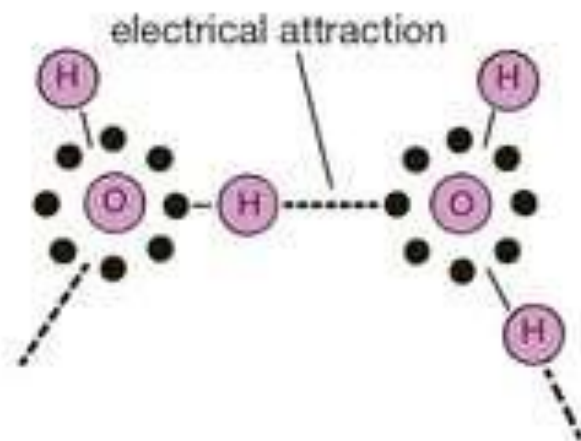
shared electrons



covalent bonding
atoms share electrons



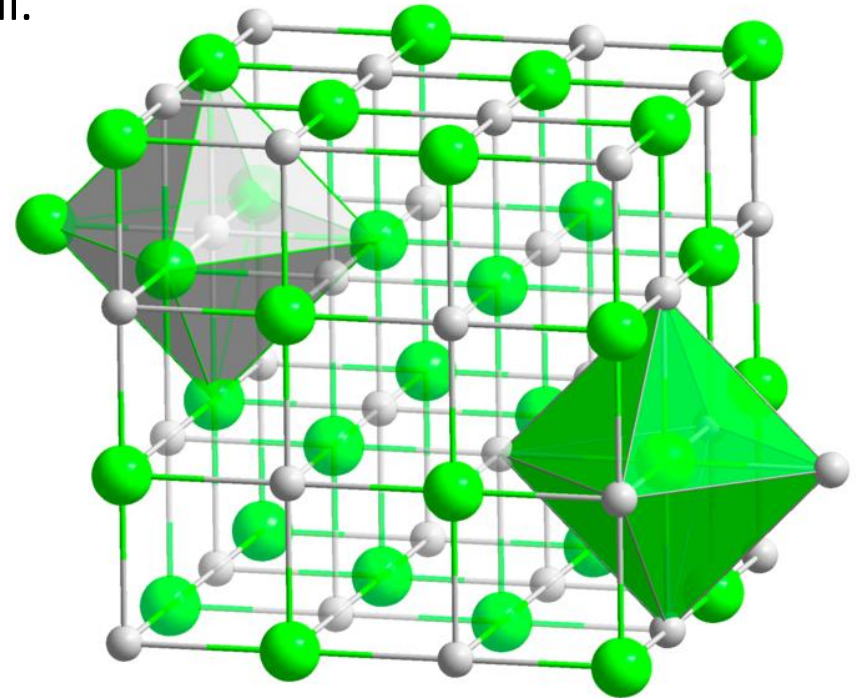
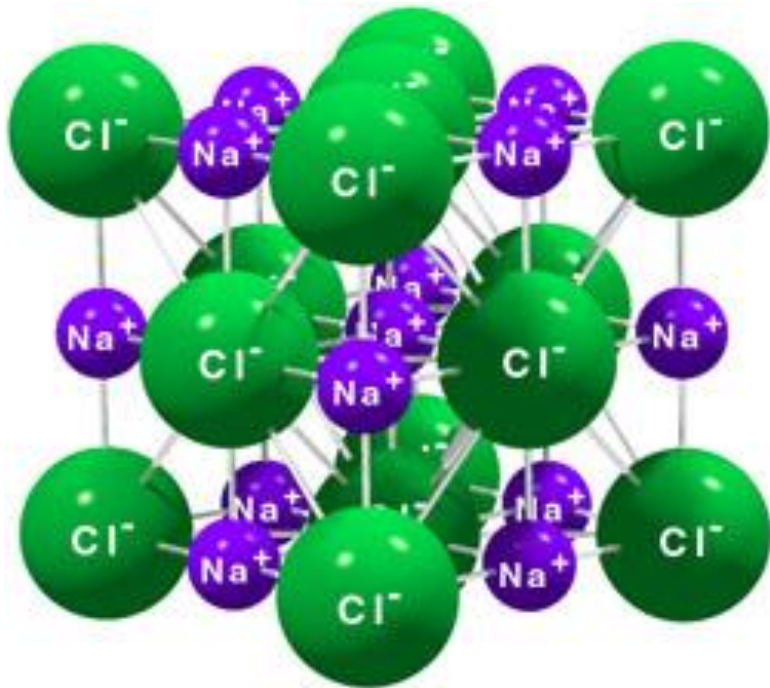
metallic bonding
ions surrounded by free electrons



molecular bonding
weak electrical attraction binds molecules

Іонні кристали

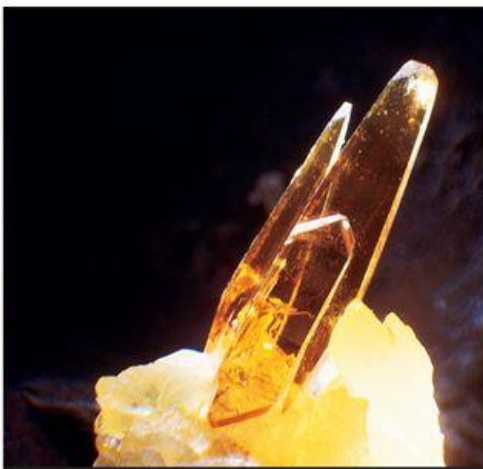
Іонна кристалічна структура складається із позитивно заряджених катіонів та негативно заряджених аніонів (рис.). Іони можуть бути одноатомними або багатоатомними. Як правило, іонні кристали утворюються із комбінації металів 1 або 2 групи та неметалів групи 16 або 17 або неметалевих багатоатомних іонів. Йонні кристали тверді і крихкі і мають високі температури плавлення. Іонні сполуки не проводять електрику як тверді речовини, але проводять, коли розплавляються або у водному розчині.



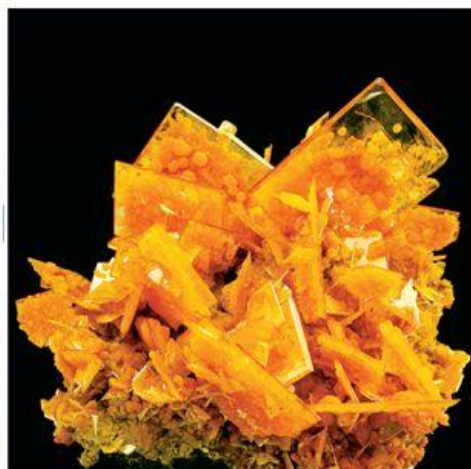
Іонний зв'язок найбільш простий й найчастіше поширений серед неорганічних сполук, зокрема, він спостерігається у багатьох мінералів: галоїдів, нітратів, карбонатів, сульфатів і ін.



Beryl ($\text{BeAl}_2(\text{SiO}_3)_6$)



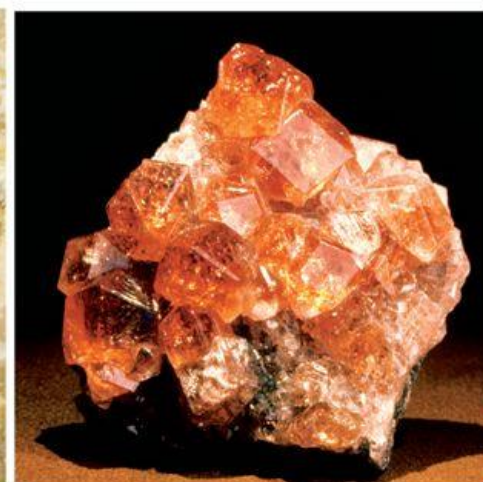
Barite (BaSO_4) and calcite (CaCO_3)



Wulfenite (PbMoO_4)



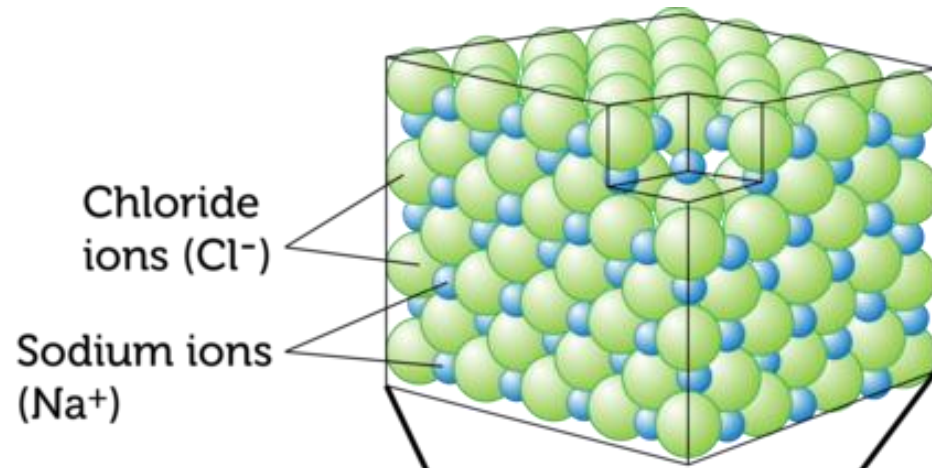
Cinnabar (HgS)



Grossularite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)



Aragonite (CaCO_3)

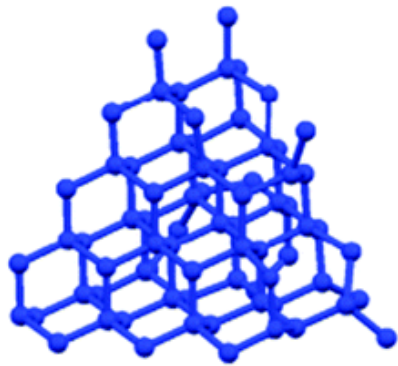


Crystals of Sodium chloride

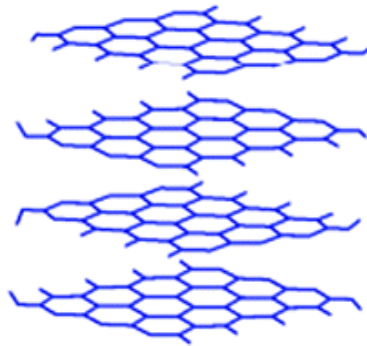


Ковалентний, або гомополярний, зв'язок здійснюється в атомних й частково іонних кристалічних будовах за рахунок появи в сусідніх атомів загальних електронів. У цьому випадку два атоми або іона ніби «стягуються» разом завдяки появі в них загальних електронних оболонок. Цей зв'язок дуже міцний, чим і пояснюється підвищена твердість мінералів з ковалентним зв'язком.

Усі мінерали з ковалентним зв'язком звичайно гарні ізолятори, нерозчинні у воді; більшість із них відрізняється алмазним блиском і підвищеною твердістю. Типовим прикладом мінералів з ковалентним зв'язком є алмаз.



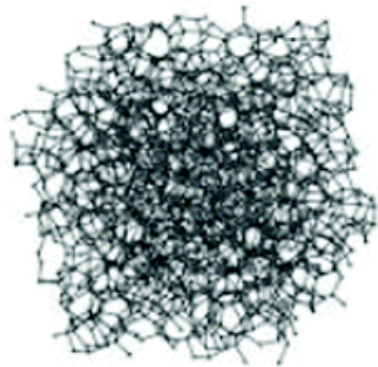
Diamond: sp^3



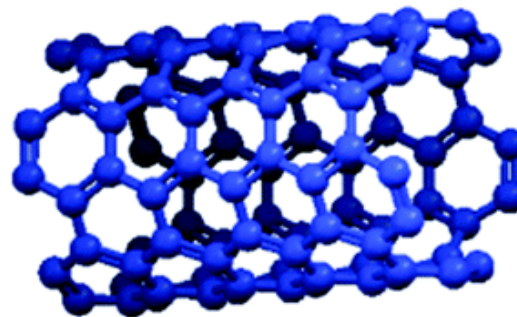
Graphite: sp^2



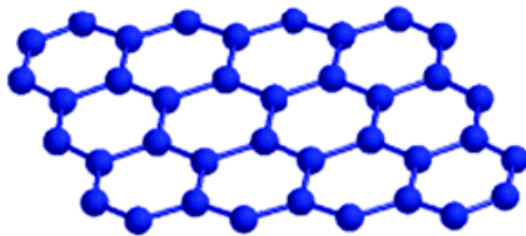
Fullerene: sp^2



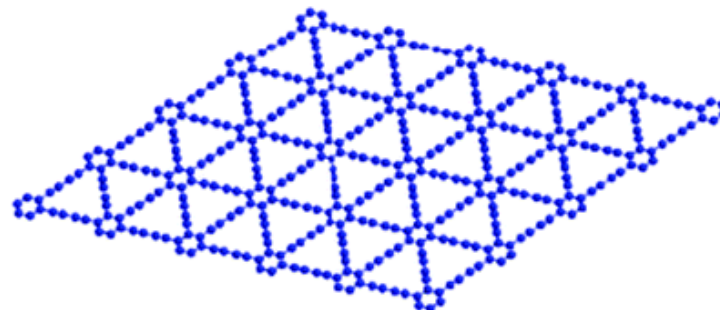
Amorphous carbon: sp^3



Carbon nanotube: sp^2



Graphene: sp^2



Graphdiyne: sp^2+sp

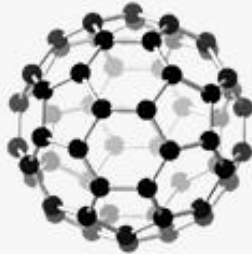
0D

1D

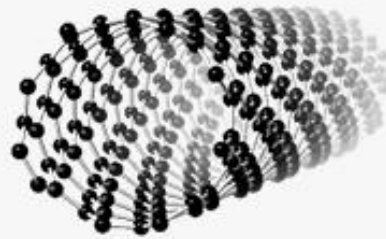
2D

Bulk/3D

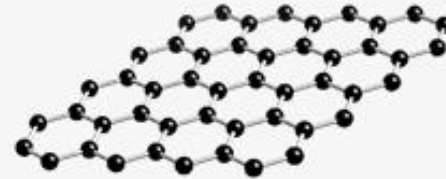
sp^2



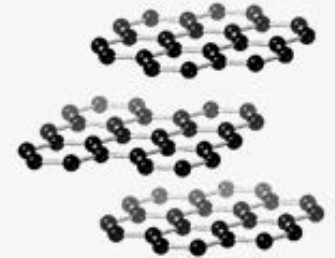
C_{60}



nanotubes



graphene

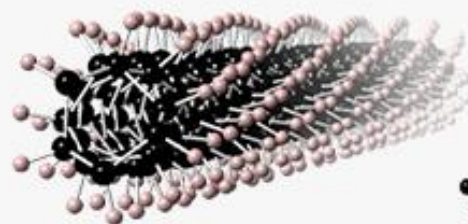


graphite

sp^3



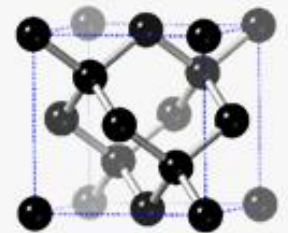
diamondoids



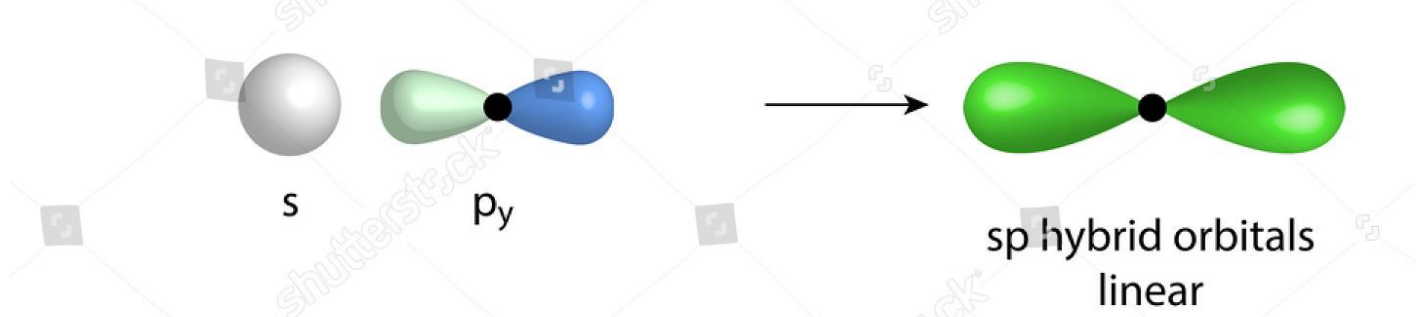
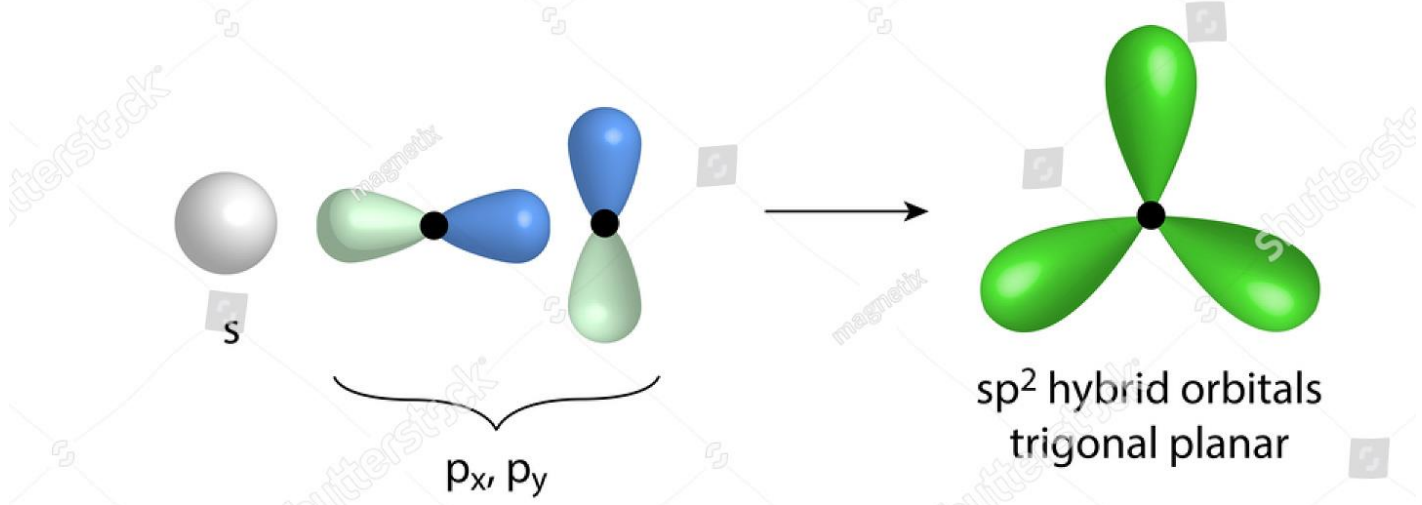
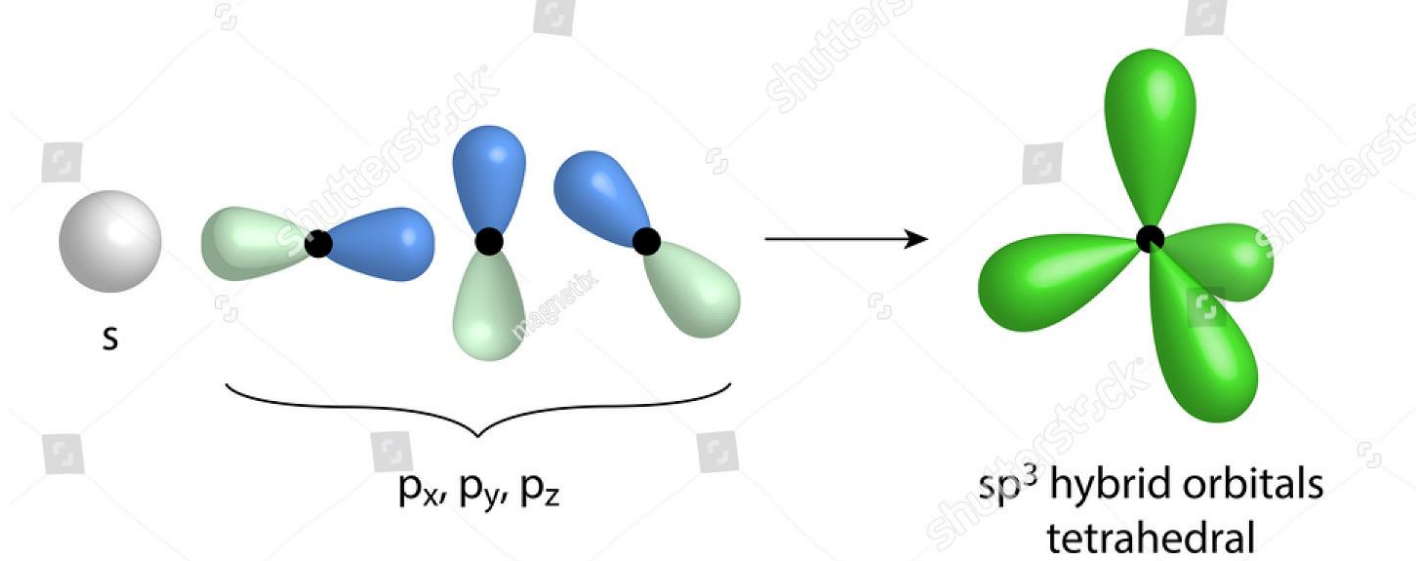
nanthreads

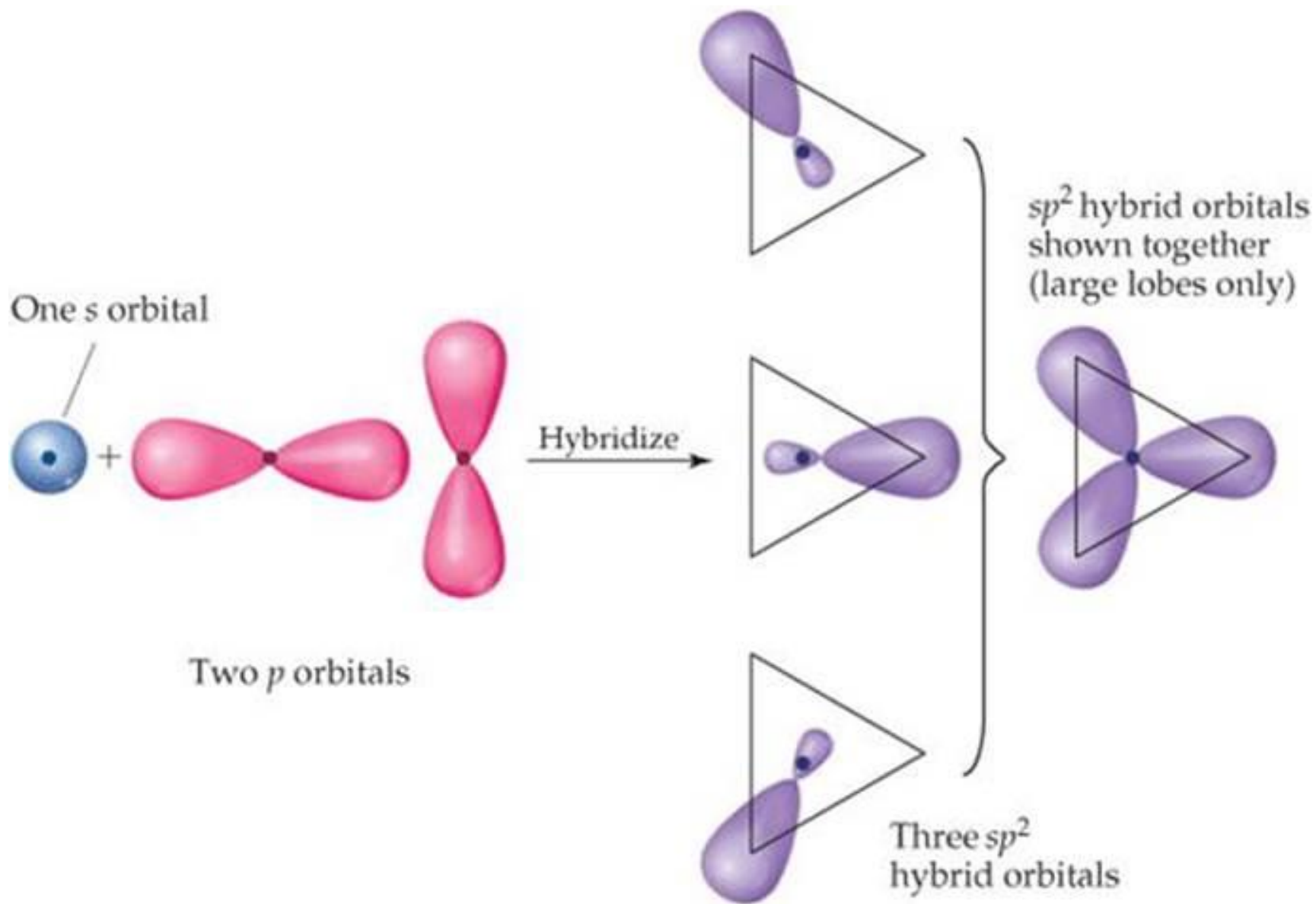


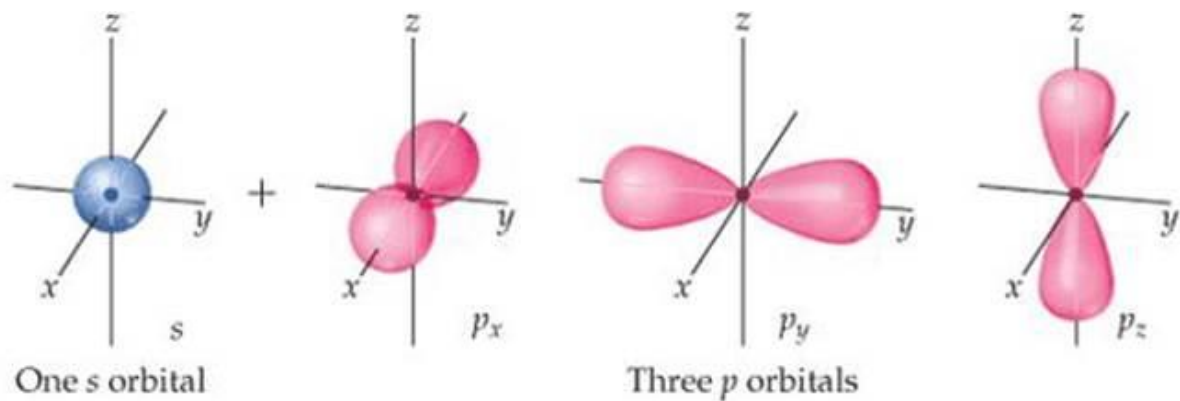
graphane



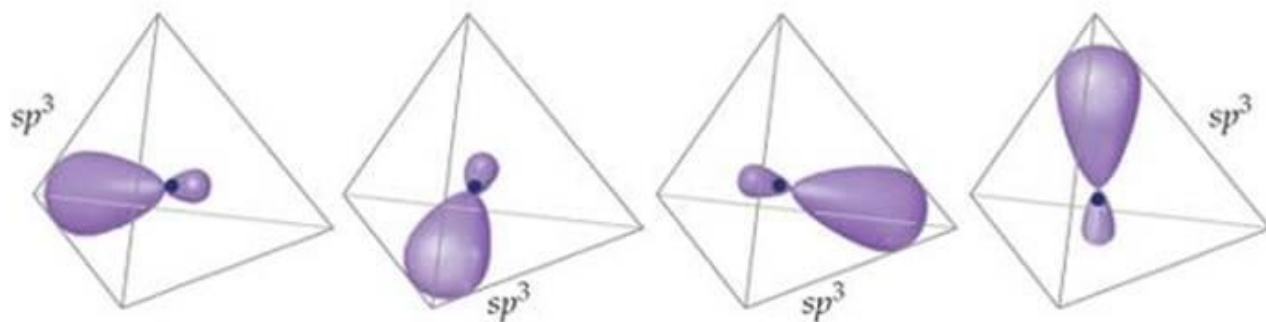
diamond



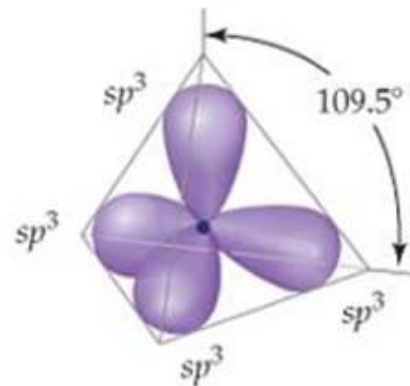




Hybridize to form four sp^3 hybrid orbitals

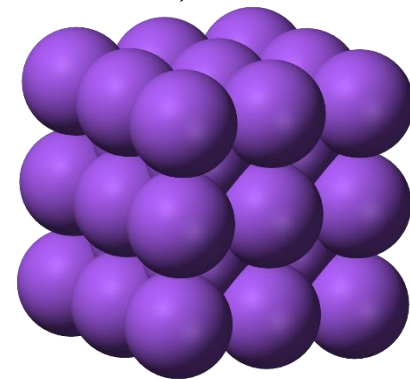


Shown together (large lobes only)

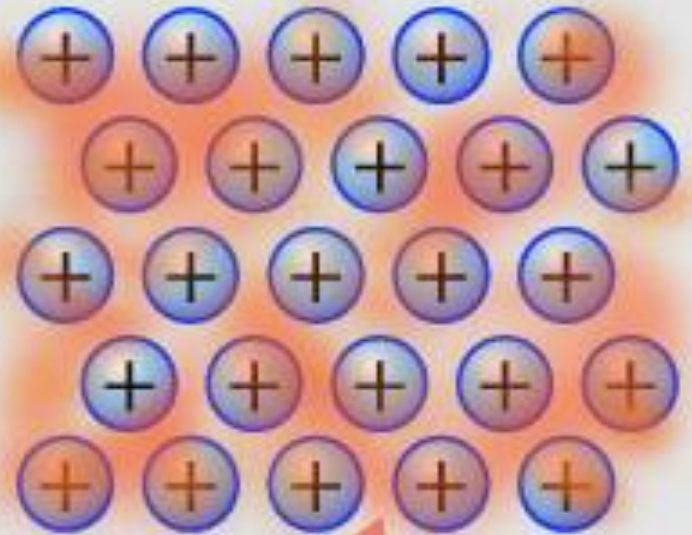
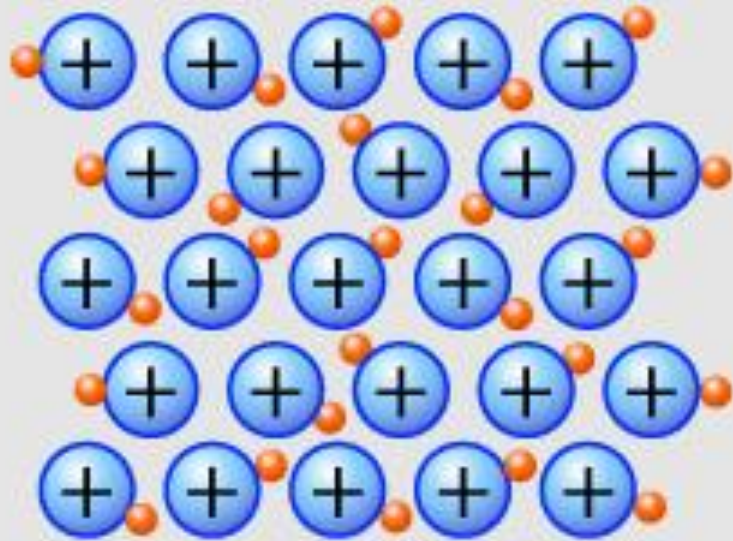


Металевий зв'язок проявляється тільки в атомних будовах. Він характеризується тим, що у вузлах кристалічної решітки розміщуються ядра атомів, ніби занурені в газ, що складаються з вільних електронів, які рухаються подібно часткам газу. Кожний атом кристалічної решітки віддає свої електрони й стає при цьому позитивно зарядженим іоном, так званим атомним кістяком. Віддані ж електрони не закріплюються за яким-небудь атомом, а перебувають «у загальному користуванні» у вигляді електронного газу. Притягання між позитивно зарядженими іонами й негативно зарядженими вільними електронами врівноважує сили відштовхування, що виникають між однаково зарядженими частинками. Це й обумовлює міцність структури.

Вільне переміщення електронів визначає цілий ряд властивостей, характерних для речовин з подібним типом зв'язку: гарну електро- і теплопровідність, металевий блиск, ковкість. Прикладом речовин з таким типом зв'язку є самородні метали (мідь, золото, срібло й ін.).



Metallic Bonding



Swarm of delocalised electrons

The outer electrons are so weakly bound to metal atoms that they are free to roam across the entire metal. Having 'lost' their outer electrons, individual metal atoms are more like positive ions in a swarm of communal electrons.

Crystal Structure of Metals

Chromium



Copyright © Pearson Education, Inc., or its affiliates. All rights reserved.

Gold

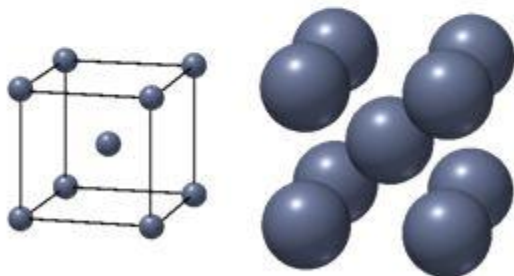


Copyright © Pearson Education, Inc., or its affiliates. All rights reserved.

Zinc

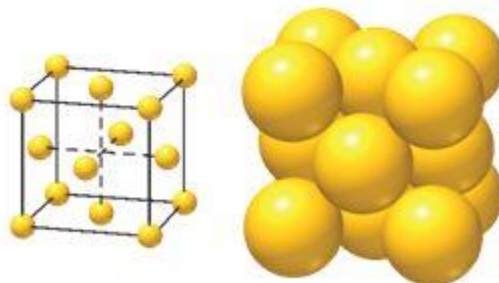


Copyright © Pearson Education, Inc., or its affiliates. All rights reserved.



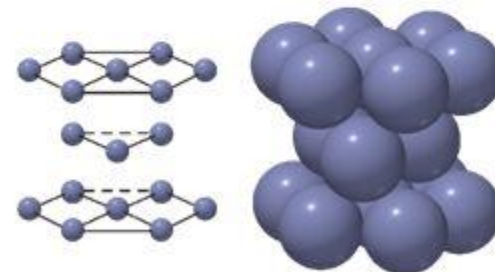
Body-centered cubic

Copyright © Pearson Education, Inc., or its affiliates. All rights reserved.



Face-centered cubic

Copyright © Pearson Education, Inc., or its affiliates. All rights reserved.



Hexagonal close-packed

Copyright © Pearson Education, Inc., or its affiliates. All rights reserved.

Залишковий, або молекулярний, зв'язок. У молекулярних кристалічних решітках зв'язок здійснюється між двома молекулами за рахунок так званих залишкових сил (або зв'язків Ван-дер-Ваальса).

Хоча кожна молекула електростатично нейтральна й у ній урівноважені всі заряди, багато молекул являють собою диполь, тобто центр ваги всіх позитивно заряджених частинок у них не збігається із центром ваги всіх негативно заряджених частинок. Внаслідок появи диполя різні частини однієї й тієї самої молекули здобувають певний заряд, хоча в цілому молекула залишається нейтральною, оскільки різнойменні заряди один одного врівноважують. Проте внаслідок утворення диполя між двома молекулами виникають залишкові зв'язки - вони взаємодіють один з одним, тому що різні їхні частинки здобувають різнойменні заряди. Природно, що ці залишкові сили, або, як їх називають, сили Ван-дер-Ваальса дуже невеликі. Тому при найменшому зовнішньому впливі (нагріванні, тиску й ін.) молекули легко роз'єднуються. Цим пояснюється, наприклад, крихкість, а також леткість сірки. При нагріванні сірки молекули набувають більшої швидкості руху й при цьому легко відриваються одна від одної. Кристалічні структури з молекулярним зв'язком є гарними діелектриками, відрізняються невеликою твердістю, крихкістю, мають невисокі точки-плавлення й кипіння. Молекулярний тип зв'язку найбільш характерний для органічних сполук.

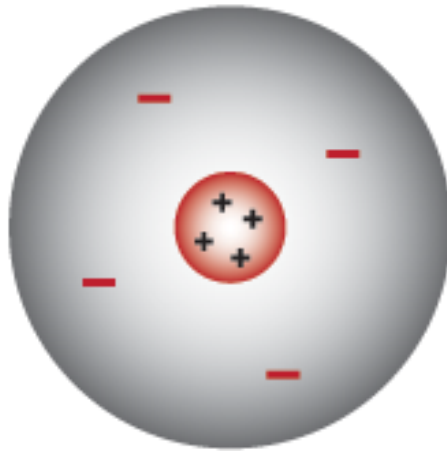
VAN DER WAALS' FORCES (VDW) DIAGRAM

KEY

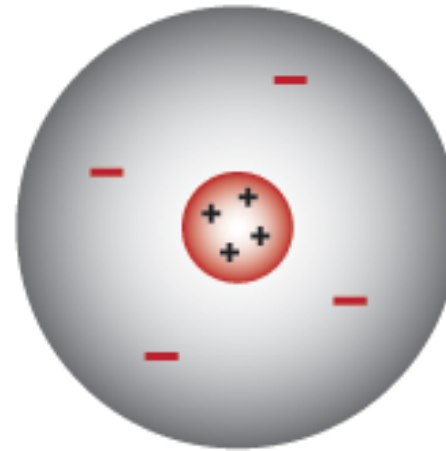
+ POSITIVE NUCLEUS

- NEGATIVE CHARGED ELECTRON CLOUD

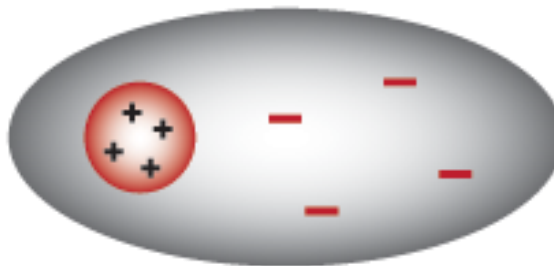
SIMPLE ATOM



SIMPLE ATOM

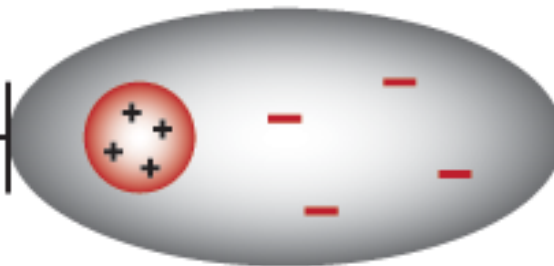


SIMPLE ATOM



5nm or less

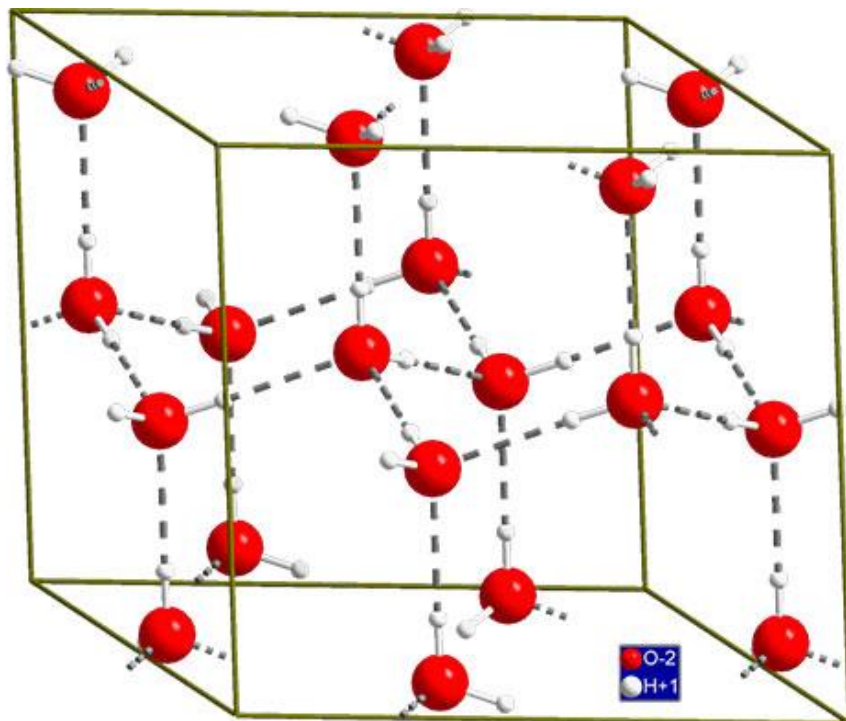
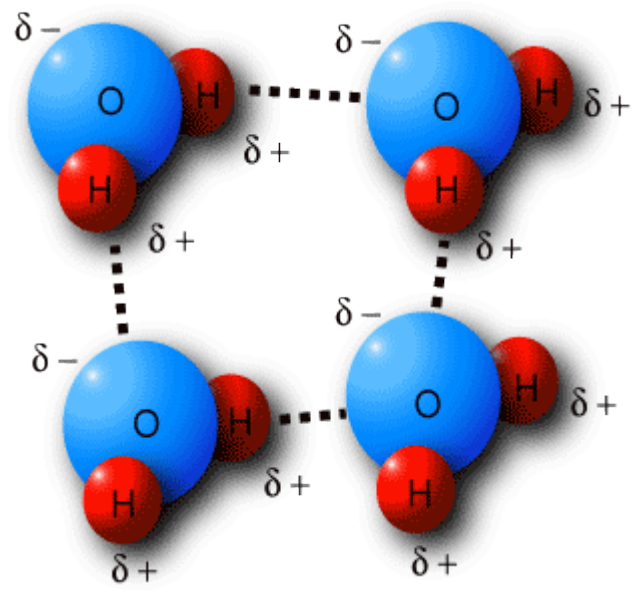
SIMPLE ATOM



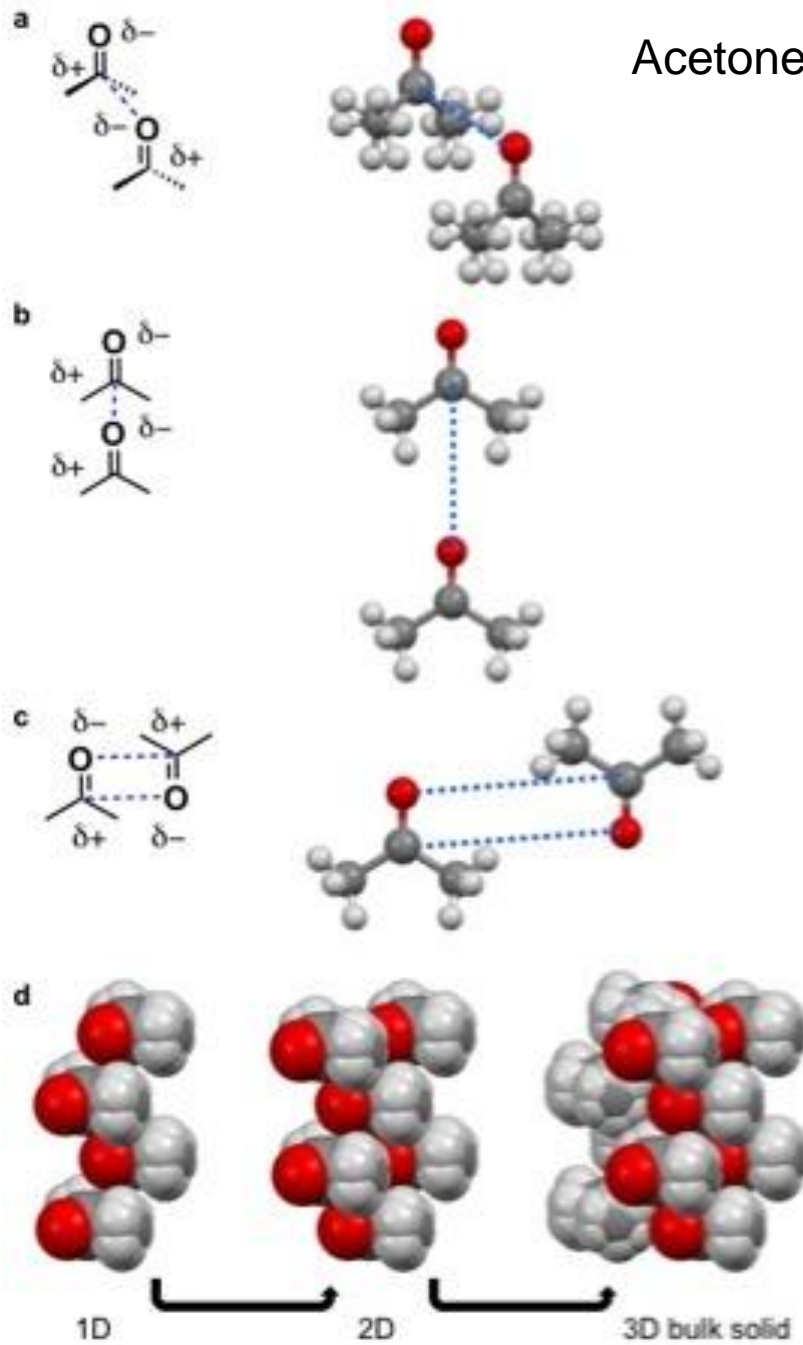
When two atoms come within 5 nanometers of each other, there will be a slight interaction between them, thus causing polarity and a slight attraction.

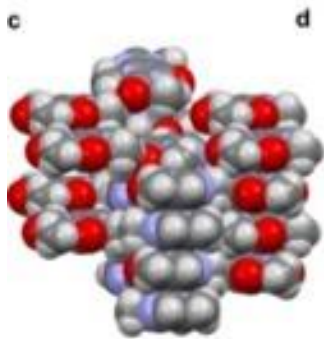
Nonbonding (Intermolecular)

Ion-dipole		Ion charge– dipole charge	40–600	
H bond		Polar bond to H– dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	
Ion–induced dipole		Ion charge– polarizable e [−] cloud	3–15	
Dipole–induced dipole		Dipole charge– polarizable e [−] cloud	2–10	
Dispersion (London)		Polarizable e [−] clouds	0.05–40	



Acetone dipole-dipole bonding





Сухий лід

Сухий лід — твердий (CO_2), при звичайних умовах (тиск $P = 1$ атм і температурі 293 К) переходить у газоподібний стан, минаючи рідку фазу.

За зовнішнім виглядом нагадує лід





Ionic Solids	Molecular Solids
poor conductors of heat and electricity	poor conductors of heat and electricity
relatively high melting point	low melting point
hard but brittle; shatter under stress	soft
relatively dense	low density
dull surface	dull surface

Covalent Solids	Metallic Solids
poor conductors of heat and electricity*	good conductors of heat and electricity
high melting point	melting points depend strongly on electron configuration
very hard and brittle	easily deformed under stress; ductile and malleable
low density	usually high density
dull surface	lustrous