Дәріс 12.
Ұяшықтағы атомдар саны, заттың стехиометриялық формуласын анықтау. Кристалдардағы химиялық байланыс түрлері, олардың құрылымға әсері

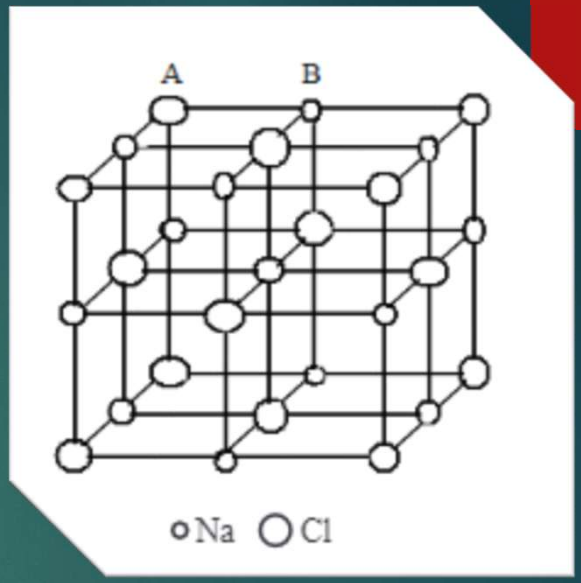
Дәріскер: х.ғ.к., доцент
Кудьярова Ж.Б.

Дәрістің мақсаты: студенттерге ұяшықтағы атомдар санын анықтау жолын түсіндіру, кристалдардағы байланыс түрлерін, оның құрылымға әсерін, заттың стехиометриялық формуласын анықтауды үйрету.

Дәрісте құрылымның элементарлы ұяшығына кіретін атом санын анықтау арқылы заттың стехиометриялық формуласын табу жолы, құрылымдағы байланыс түрлері және оның кристалл қасиетіне әсері қарастырылады.

Ұяшықтағы атомдар саны.
Заттың стехиометрнялық формуласын анықтау

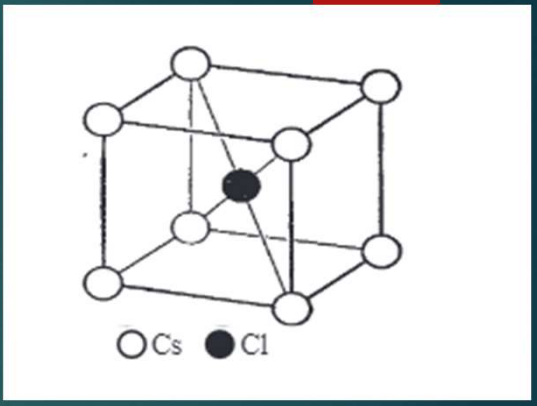
Кристалдық құрылымда зат бөпшектерінің орналасуы тордың түйіндерімен сәйкес келеді немесе белшектер түйіндерінің айналасында симметрия топтарымен орналасады. Заттың химиялық (стехиометриялық) формуласын анықтау бір элементарлы ұяшыққа келетін әртүрлі типті атомдар санын анықтауға негізделген. AB (A - бір типті. B - басқа типп атом. ион) типті нондық кристалдарға тән NaCI құрылымында элементарлы ұяшықты құруға 27 атом (екі түрлі типті) қатысады (1-суретті қараңыз)



1- Сурет. Ас тұзының құрлымы

Олардың 14 атомы - A (үлкен өлшемді шарлар), 13 атомы B (кіші шарлар) типті атомдар. Бірақ ұяшыққа тек оның ортасында орналасқан бір атом толықтай кіреді. Элементарлы ұяшық жақ- тарының ортасында орналаскан атом бір уақытта екі ұяшықта. яғни көрсетілген және онымен жапсарлас ұяшыққа тән. Сондықтан көрсетілген ұяшыққа осы атомның тек жартысы кіреді. ұяшык төбелерінің әрқайсысында бір мезетте 8 ұяшык түйіседі. сондықтан көрсетілген ұяшыққа төбеде орналасқан атомның 1/8 ғана тнесіді.

Атомның орналасуы	Ұяшыққа кіретін көлем	Атомдар саны	Барлық ұяшыққа келетіні
Төбелерде	1/8	8	1
Қырлардың орталарында	1/4	12	3
Жақ ортасында	1/2	6	3
Ұяшық ортасында	1	1	1

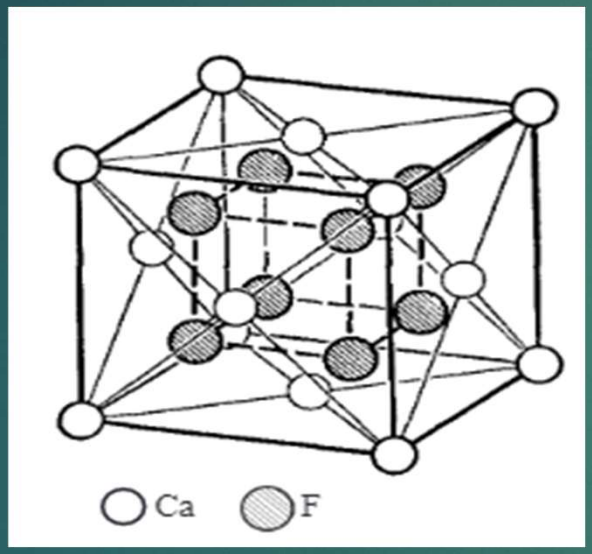


2- сурет. CsCI құрлымының элементарлы ұяшығы

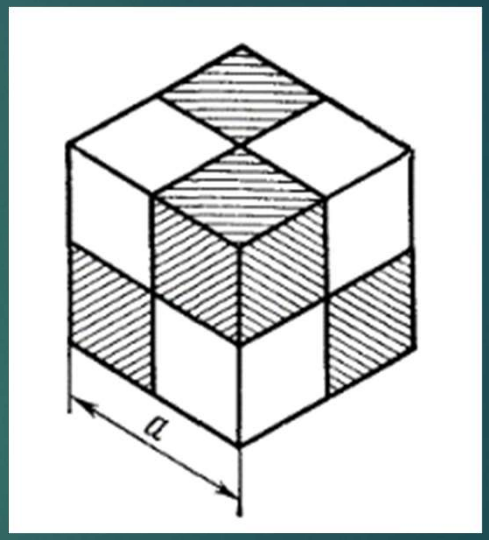
Ұяшықтың қырында орналасқан әрбір атомнан сол ұяшыққа тек 1/4 ғана тиесілі болады. Сонымен. NaCI -дың ұяшығына келетін жалпы атомдар санын есептейік. Сонымен. 1-суретте көрсетілген ұяшық үлесіне 27 атом емес. барлыты 8 атсм ғана тиесілі: натрийдің 4 атомы және 4 хлор атомы.

Құрылымдық бірліктер саны элементарлы ұяшық тұрғызу үшін сол хнмиялық қосылыстың неше атомын (молекулалар) алу керектігін көрсетеді. Мысалы. АВ типті кристалл үшін (NaCI) бір ұяшыққа А және В атомдарын 4 деп алу керек. Сәйкесінше. құрылымдық бірлік саны Z= 4. Z саны әрқашан 1-ден үлкен және бүтін мәндер кабыддайды. Заттың стехиометриялық формуласын табуға мысалдар келтірейік.CsCI құрытымында (2-сурет) CI-дын бір атомы ұяшық ортасында орналасады. Cs атомдары ұяшықтың 8 төбесінде орналасқан. яғни ұяшыққа 8*1/8 = 1 атом Cs келеді. Демек A:B = 1:1 стехиометриялық формула АВ (CsC1), Z = 2.

Флюорит құрамында CaF, (3-сурет) Са атомдары жақ орталық ұяшықтың түйіндерінде орналасады. А (Са) типті құрылымның бірлік саны - 4. Егер элементарлы кубты ұяшықты ойша 8 октантқа бөлсек, (4-сурет) онда флюорит құрылымында F атомдары әрбір октанттың ортасында орналасады. Яғыни В типті (F) құрылымдық бірлік саны 8-ге тен. Осыдан А.В = 1:2. Флюорит үшін Z= 4. бір элементарлы ұяшыққа 4 атом Са және 8 атом F сай келеді.



3- сурет. CaF. құрылымының элементарлы ұяшығы

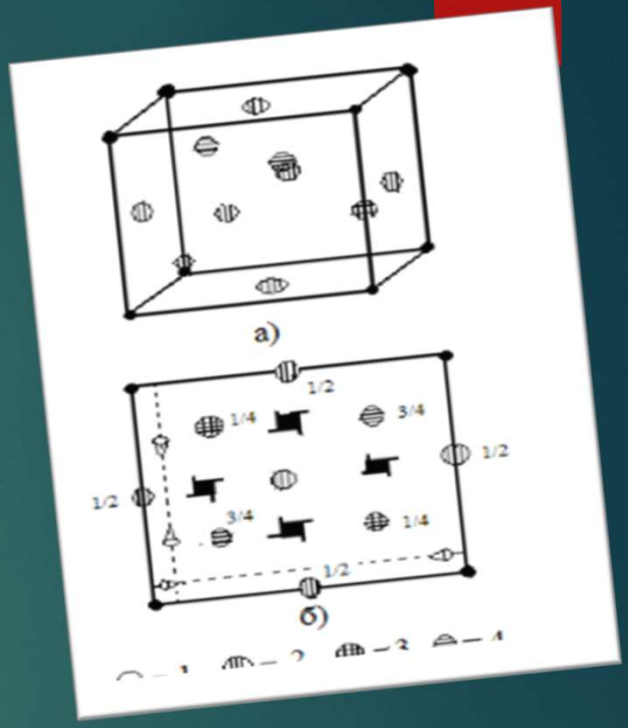


4-сурет. Элементарлы кубты 8 октантқа бөлу (а - ұяшық параметрі)

Алмаз құрамында (5-сурет) бір типті атомдар жак орталық ұяшықтың түйіндерінде және «орналастырылған» октанттардың төрт орталығында орналасады (4-сурет. мысалы тек штрихталған октанттар). Атмаздың элементтарлы ұяшығында көміртектін 8 атомы орналаскан. Яғыни 4 +4 . демек. құрылымнын бірик саны Z = 8.

Карапайым құрылымдарда қосылыстың химнялык формуласын дәлелдеу үшін координациялык санды пайдалануға болады Мысалы. натрий хлоридінің құрамында (КС. Na = 6. КС. С1 = 6) координапиялық сандар катынасы 6:6 = 1:1. демек_ АВ стехиометрпялык формуласын аламыз (NaCI).

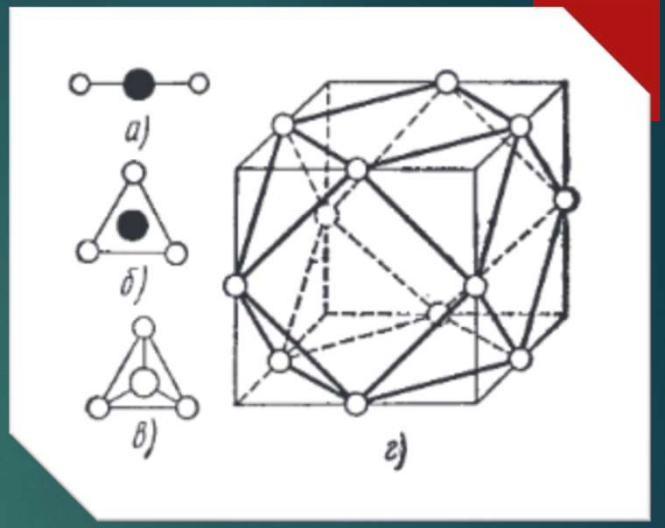
Флюорит құрамында КС. Са = 8. КС. F = 4 Координапиялык сандар катынасы 8:4 = 2:1. яғни стехиометриялык формуласы – AB_2; (CaF_2,).



5- сурет. Алмаз құрлымының элементарлы ұяшығы(а)
Және оның (001) жазықтығына проекциясы(б)

Координациялық сандар және көпжақтар

Координациялық сан - кристалдық тордағы әрбір атомның (ионның) айналасында бірдей қашықтықта орналасқан ең жакын атомдардың (иондардың) саны. Кристалдық тордағы металдар үшін координацпялык сан - 8 және 12. ал кешенді косылыстардағы координациялык сан 1-ден 12-ге дейін болады. Егер іргелес орналаскан атомдардың (иондардың) арасын өзара түзумен қосса. онда координациялык көпжак деп аталатын фигура шығады

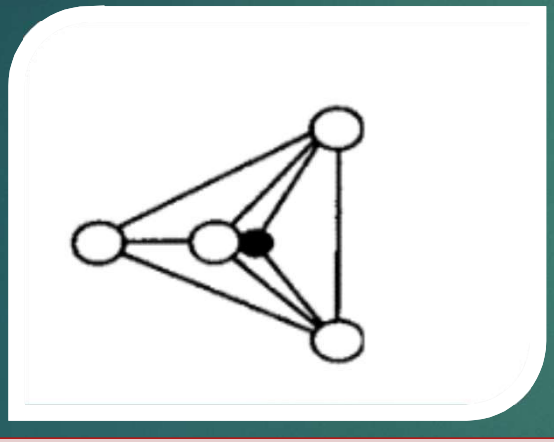


6-сурет. Қарапайым координациялық көпжактар: а - гантель К.С =2; б - үшбурыш. К.С.=3: в - тетраэдр, К.С.=4: г - куб; КС.=6

Көпжақ - бірнеше (шектеулі) жазық көпбұрыштан құрылған геометриялық бет. Көпжак құрамындағы көпбүрыштың әрбір кабырғасы оған іргелес екінші көпбүрыштың да қабырғасы болып саналады. Жазык кепбұрыштарды көпжактың жактары деп. екі көпбұрыштың ортақ қабырғасын көпжактын қырлары деп. ал көпбұрыштардың төбелерін көпжактын төбелері деп атайды Координаицялық көпжақ тұрғызылатын атом көпжак ортасында орналасады (6-сурет).

Координциялық көпжак кристалдың сырткы формасымен байланысты емес және оған сәйкес келмейді Металдар үшін координациялық сан 12-ге тен Жартылай өткізгіш крнсталдарда оның мәні - 4 немесе 6.

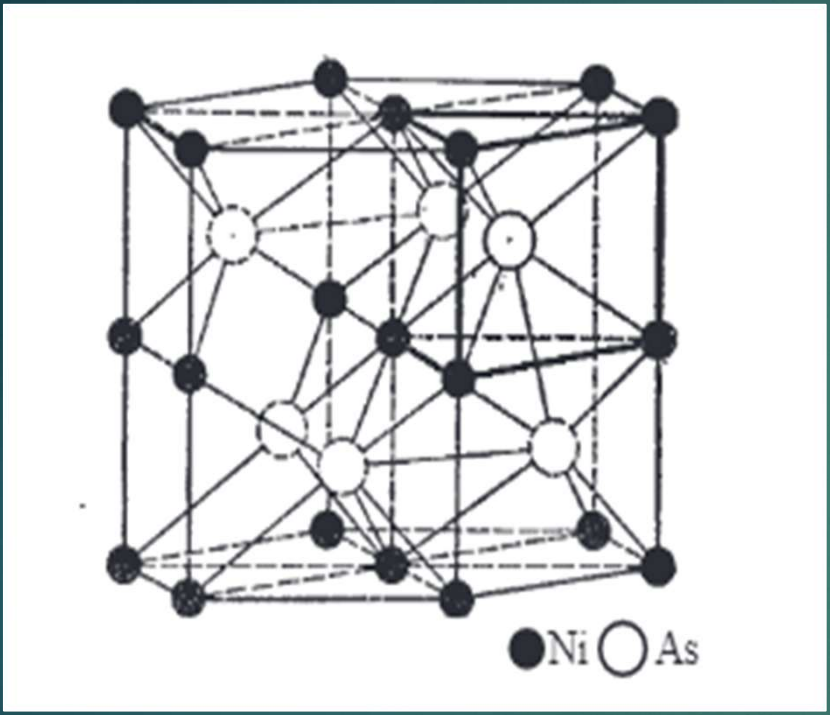
Алмаз құрылымында жакын орналасқан көрші атомдар саны - 4. яғнп координациялық сан 4-ке тең Ал координациялық көпжак –тетраэдр(7- сурет)



7- сурет. Алмаздың құрлымы

Ас тұзының құрылымын қарасақ (1-сурет), әрбір С1 ионы октаэдр төбелерінде орналасқан алты Na ионымен қоршалған Координациялық сан 6-ға тең. координашіялық көпжак - октаэдр.

NiAs құрылымында координациялық сан - 6 Бірак координпацпялық көпжак басқа. никельдікі октаэдр7 мышьяктікі тригональді призма (8-сурет).



8-сурет. NiAs құрылымы

CsCI структурасында хлор ионын қоршаған цезий иондары және цезий иондарын коршаған хлор нонцары куб төбелерінде орналасқан (2-сурет). Координациялық саны - 8. координнациялық көпжақ - куб.

CaF_2, флюорит структурасында кальцин ионы сегіз фтор ионымен. ал фтор ионы төрт кальций ионымен қоршалған. Координациялық сан $C_{aF} = 8$

координнациялық көпжақ - куб: Fca = 4, координациялық көпжақ - тетраэдр (3-сурет).

Құрылымдардағы байланыстар түрлері

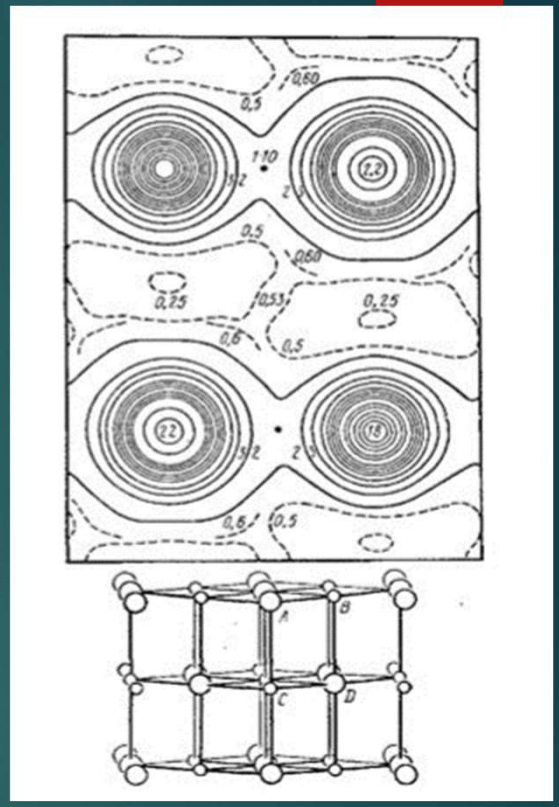
Кристалл құрылымындағы бөлшектер арасындағы қосылыстарды төрт шекті түрге бапуге болады: металдық. ван-дер- ваальстік. иондық. ковалентті. Қосылыстардын әрбір гүрі құры- лым геометриясына. кристалдардың физикалық және химиялық қасиеттерыне белгілі талап қояды. Кристалдық байланыстардың көпшілігінде шартты түрде аралас косылыстар деп сипатталатын бірнеше типті байланыстар болады. Қыскаша. Косылыстардың шекті түрлерінің ерекшеліктеріне тоқгала кетелік.

Металдық банланыс. Ол (мысалқ мыста) еркін алектрондар мен оң зарядгалған атом ядроларының байланысынан жүзеге асады. Металдық кристалды еркін электрондардан тұратын теріс зарядтадған «газға» жүктелген оң зарядты атом ядроларының торы ретінде елестетуге болады. Әр атомды бірнеше еркін электрондар болуы мүмкін. сонда да электрондар ортақтастырылады. Метаддық байланыс сфералық симметриялы болып келеді. Ол үшін жоғары координациялық сандар, бөлшектер тығыз орналасуы. жоғары электр- өткізгіштік пен жышуөткізгіштік (бос элекірондарға негізделген).

Ван-дер-ваальстік банланыс. Бұл оайланыс (мысалы, аргоңда) молекулалық кристалдар үшін сипатты. Бұлар координациялық саңдары аз, балқу температурасы, балқу және булану жылулары төмен, сыйымдылығы жоғары жұмсак құрылымдар. Молекулалық кристалдар - диэлектриктер, әдетте алыс жаткан ультыракүлгін аумактарына дейін электромагнитті толқындар үшін түссіз болып келеді. Молекудалық кристаддарға қатты күйдегі асыл газдар, O H,., HCI. CH4 секілді каныккан молекулалардан тұратын крисгалдар және органикалық кристалдар жатады.

Иондык банланыс

Ол (мысалы, хлорлы натрий) атомда электрондардын жетіспеуінен немесе артык болуынан түзілетін оң және теріс иондар арасындағы электростатнкалык әсерлесу күштерінен пайда болады. Бул байланыс бағытталуы металдарға қарағанда байкаларлық болғанымен. аз бағыттадған больгп саналады. Оларға жоғары координпациялык сандар, нығыздяуыш орамдарға ұмтылу тән. Иондык крисгалдарға диэлектриктердің көпшілігі жатады. Бөлме температурасында иондардың эдектрөткізгіштігі металдардың электрөткізгіштігімен садыстырғанда 20 есеге аз болады. Температураның жоғарылауы кезінде электрөткізгіпітік те артады. Метатдармен салыстырғанда ионды кристалдардың электрөткізгіштігі негізінен иондардың козғалысынан туындайды, бұл салмак ауысымымен байланысты. себебі электронды өткізгіпггік кезінде масса ауысымы болмайды. Иондық кристалдар электроматнитті толқындар үшін тордағы иондардын тербелу жилігіне сәйкес келетін негізгі немесе шекті жұту жиілігі деп аталатын біршама ақырғы жиілікке дейінгі кең ауқымды мөлдір болып келеді.



9-сурет. NaCI иондық кристалында эдекгронды тығыздыктың таралуы Жазықтыққа (110) түсірілген проекпия

Ковалентті байланыс Бұл байланыс (мысалы. алмазда) біріккен элетірондардың көмегімен калыптасады: карамакарсы спинге ие екі сырткы электрон бір уакытта екі атомға тиесілі болады

Ковалентті байтаныс - жартылай өткізгіш кристалдар белгісі.

Ковалентті кристалдың электрөткізгішті кең аралыкта өзгеріп отырады: жақсы окшаулағыштардан жақсы еткізгшігерге дейін.

Барлык ковалентті байданыстар «8-N ережесіне» бағынады: әрбір атом (8-N) көршілес жакын атомдармен байланыскан. мұн-дағы N - берілген атом тиесілі топтың реттік нөмері. Сонымен. көміртегі. кремний. германий және күлгін калайы периодтық жүйенің 4-тобында орнала отырып. алмас типті коватентті кристалдар түзеді: әрбір атом көрші атомдарымен төрт (8-4) байланыспен қосылган. тетраэдр кабырғаларының бағытгары бойымен.

Ионды байланыстың түзілуі атомның асыл газдардағыдай сырткы қабатында электрон саны толық тұрақты қабықша гүзуге ұмтылуымен түсіндіріледі. Мысалы. Na атомы (Менделеев жүйесі бойынша №11) эдектрон саны 2 - 8 екі толык кабыкшаға ие және бір электрон берілуге умтылатын жоғары деңгейде орналасады. ал C1 атомы сырткы қабыкшасында 7 электронға ие. оған аргондағыдай конфигурацияны иелену үшін бір атом жетіспейді.

Сондықтан иондық кристалда қосылу жүреді:

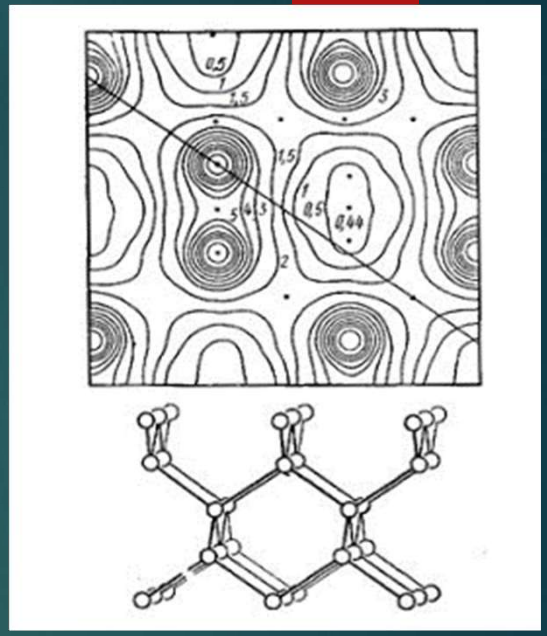
$$Na + Cl = Na^+ + Cl^-$$

және NaC1 иондық крнсталы түзіледі.

Атомның сырткы электрондарын беру қабілеті оның сырткы элекгронын алу үшін атомға хабар беретін I энергияның иондану потенциалымен сипапатады. Электронды қосу кабілеттігі Е электронына. яғни қосылу энергнясына жакындык дәрежесімен өлшенеді. Әр текті атомдардың өзара әсерлесуі кезінде электрондарын беру немесе алу кабілеті қалыптасқан бұл төмендегі өрнекпен аныкталатын және х *электртерістік* деп аталатын шаманы сипаттайды:

$$x = ½(I - E).$$

Егер атомдардын электртерістігі тең немесе өте жакын болса. онда ол атомдар арасында байланыс ковалентті болады ал атомдардың электртерістігі айтарлыктай алшак болса. байланыстар күшті полярлы. яғни иондық болып саналады Байланыстың коваленттілік немесе иондылық дәрежесі *электрондық тыгыздыкпен* сипатталады. Таза иондық косылыстарда электрондык тығыздык максимумдары ион центрлерімен сәйкес келеді (9-сурет). ал таза ковалентті кристалдарда электрондык тығыздык атомдар арасында симметриялы түрде екі «біріккен» электрон үшін атомдар арасындағы байланыстан алыс кез келген бағытта бірдей таратылатындай етіп жүзеге асады (10-сурет).



10-сурет. Ковалентті крнсталда электрондык тығыпдыктың таралуы, алмаз. Жазықтыкқа (111) түсірілген проекция

Бақылау сұрақтары:

1. Ұяшықтағы атомдар санын есептеу жолдарын көрсетіңіз.
2. Заттың стехиометриялық формуласын анықтауды негіздеңіз.
3. Кристалдардағы химиялық байланыс түрлері, олардың құрылымға әсерін бағалаңыз.

Әдебиеттер:

1. Пущаровский Д.Ю. Структура и свойства кристаллов. М.: ГЕОС, 2022. – 260 с
2. Современные методы кристаллохимического прогноза: учебно-методическое пособие / Н.Н Еремин., Е.И. Марченко, Т.А. Еремина. – М.: «КДУ», 2024. – 114 с.
3. Пущаровский Д.Ю. Минералогическая кристаллография. – М.: Геокарт, 2020 г. - 342 с.
4. Абдулкаримова Р.Г., Кудьярова Ж.Б. Кристаллохимия, Алматы. - 2015. – 158 с.
5. Сборник задач и упражнений по кристаллохимии: учебное пособие / Т.А. Еремина, Е.И. Марченко, О.А. Гурбанова [и др.]. – М.: «КДУ», 2025. – 102 с.