

Лекция 2

Тема Лекции: Силы связи в твердых телах

к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы

Цель лекции:

Ознакомление с природой химической связи и её типами, показать, как различие в типе связи определяет физические свойства твёрдых тел и особенности их кристаллических структур

Основные вопросы:

1.Валентность. Химическая связь.
2.Типы химической связи.
3.Химическая связь в твёрдых телах.
4.Кристаллические структуры.

1. Валентность

Валентность – способность атома присоединять определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи.

Количественной мерой валентности атома А служит число атомов водорода или кислорода, которые атом А присоединяет, образуя гидрид АНх или оксид АхОу (Н-одновалентный, О - двухвалентный).

В различных соединениях атомы одного и того же элемента могут проявлять различную валентность. Так, сера двухвалентна в H_2S и CuS, четырехвалентна в SO_2 и SF_4, шестивалентна в SO_3 и SF_6.

.

В рамках электронной теории химической связи валентность атома определяется числом его не спаренных электронов, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов.

Электроны внутренних оболочек атома не участвуют в образовании химических связей.

Максимальную валентность элемента считают равной числу электронов во внешней электронной оболочке атома.

2. Химическая связь. Типы химической связи

Химическая связь - это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы,

атомы и молекулы в кристаллы.

Основным условием образования химической связи является понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов:

$E_{AB} < E_A + E_B$ при образовании вещества AB из A и B.

Химическая связь возникает в результате перекрытия электронных оболочек атомов и уменьшением полной энергии системы.

Главные отличительные черты химической связи:

- понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов;
- перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей атомов при их сближении на расстоянии связи.

Природа химической связи полностью определяется кулоновскими взаимодействиями ядер и электронов. Правильное описание распределения электрического заряда возможно только в рамках законов квантовой механики.

В адиабатическом приближении (быстрое движение электронов независимо от медленных ядерных движений) достаточно строго можно описать образование химической связи.

Задача сводится к действию кулоновских сил притяжения между положительно заряженными атомными ядрами и **электронным облаком**, сконцентрированном в межъядерном пространстве.

Заряд этого облака стремится приблизить ядра друг к другу (**связывающая область**), тогда как электронный заряд вне межъядерного пространства (**несвязывающая область**) стремится ядра раздвинуть.

Так же действуют и ядерные силы отталкивания.

При этом электронный заряд распределяется в обеих областях так, чтобы силы, стремящиеся сблизить и оттолкнуть ядра, по величине были одинаковыми.

Это достигается при некотором равновесном расстоянии, соответствующем **длине связи**

По степени смещения центра тяжести электронного облака химические связи делят на:

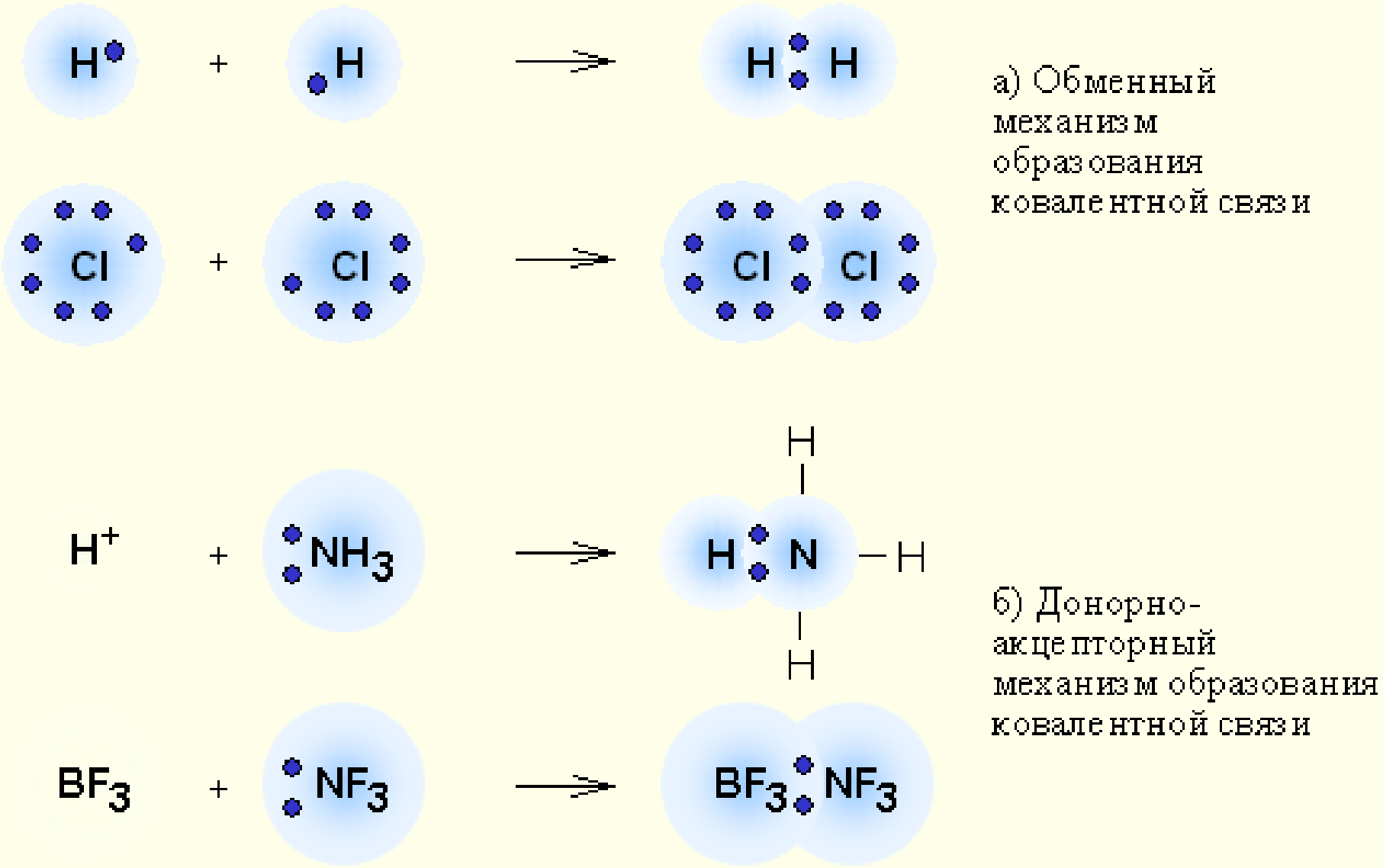
неполярные (центр тяжести равноудалён от обоих атомных центров);

полярные (смещён к одному из атомных центров).

Ковалентная связь – наиболее общий вид химической связи. Она возникает:

за счет обобществления электронной пары посредством обменного механизма, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону;

- за счёт передачи электронной пары в общее пользование одним атомом (донором) другому атому (акцептору) (рис.).



а) Обменный механизм образования ковалентной связи

б) Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Рис.

Примером неполярной ковалентной связи являются гомоядерные молекулы: H–H, Cl–Cl.

При образовании гетероатомной ковалентной связи электронная пара смещена к более электроотрицательному атому, что делает такую связь полярной.

Ионная связь – частный случай ковалентной. Электронная пара полностью принадлежит более электроотрицательному атому -аниону.

Связь в этом случае обусловлена притяжением положительных и отрицательных ионов.

В ионном кристалле нет молекул, каждый ион окружен определенным числом ионов другого знака.

Металическая связь обусловлена взаимодействием валентных электронов в металлах с остовом положительно заряженных ионов кристаллической решетки.

Количественно металлическая связь описывается только в рамках квантовой механики.

На качественном уровне образование металлической связи можно понять исходя из представлений о ковалентной связи.

При сближении двух атомов металла, например, Li образуется ковалентная связь, при этом происходит расщепление каждого энергетического уровня валентного электрона на два.

При образовании кристаллической решетки из N атомов Li, электронные оболочки соседних атомов перекрываются и каждый энергетический уровень валентного электрона расщепляется на N уровней.

Расстояния между уровнями из-за большой величины N настолько малы, что их совокупность образует непрерывную зону энергетических уровней, имеющей конечную ширину.

В связи с тем, что каждый атом участвует в образовании большего числа связей, то минимум энергии системы (или максимум энергии связи) достигается при расстояниях больших, чем в случае двуцентровой связи в молекуле.

Так, расстояние между атомами Li в молекуле Li_2 (ковалентная связь) равно 0,267 нм, в металле Li-0,304 нм.

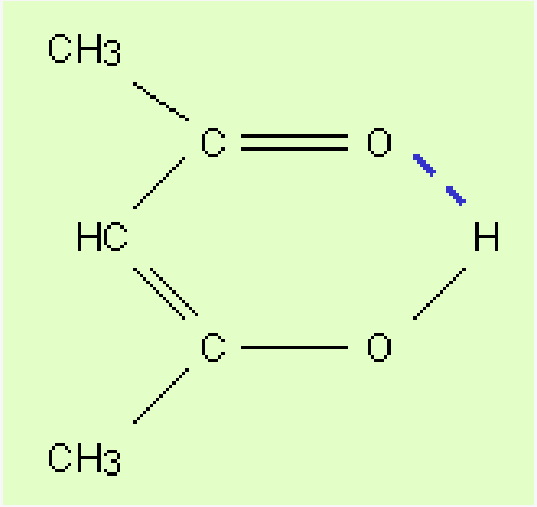
Каждый атом Li в металле имеет 8 ближайших соседей.

Энергия связи в расчете на один атом Li в результате увеличения числа ближайших соседей увеличивается с $0{,}96\ 10^{-19}$ Дж для Li_2 до $2{,}9\ 10^{-19}$ Дж для кристаллич. Li, почти в 3 раза.

Водородная связь образуется в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому.

Атом водорода, обладающий положительным зарядом, способен взаимодействовать с другим электроотрицательными атомами, например, с F, O, N. Энергия такого взаимодействия составляет 20–100 кДж·моль–1.

Водородные связи могут быть внутри- и межмолекулярными (рис).



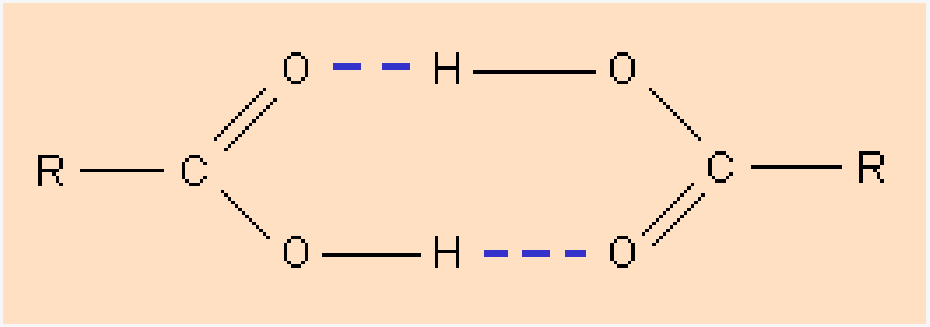


Рис. Образование внутримолекулярной водородной связи

Рис. Образование межмолекулярной водородной связи

Ван-дер-ваальсова связь

- это наиболее слабая электромагнитная связь, она является наиболее универсальный видом межмолекулярной связи.

Данная связь обусловлена:

дисперсионными силами (индуцированный диполь – индуцированный диполь в молекулах);

индукционным взаимодействием (постоянный диполь – индуцированный диполь);

ориентационным взаимодействием (постоянный диполь – постоянный диполь).

Энергия ван-дер-ваальсовой связи меньше водородной и составляет 2–20 кДж·моль$^{-1}$.

3. Химическая связь в твердых телах

Свойства твердых веществ определяются природой частиц, занимающих узлы кристаллической решетки и типом взаимодействия между ними.

Атомные и молекулярные кристаллы.

Силы между атомами и молекулами в этих решетках являются слабыми ван-дер-ваальсовыми, такие вещества плавятся при довольно низких температурах.

Вещества, которые при комнатной температуре находятся в жидком и газообразном состоянии, являются молекулярными кристаллами.

Ионные кристаллы имеют температуру плавления выше, чем атомные и молекулярные, поскольку электростатические силы, действующие между ионами, намного превышают слабые ван-дер-ваальсовы силы.

Ионные соединения более твердые и хрупкие.

Ионные кристаллы, содержащие многоатомные ионы, имеют более низкие температуры плавления, $NaNO_3$ tпл = 306,5 °C , для NaCl tпл. = 801 °C.

Ковалентные кристаллы.

Решетка в них построена из атомов, соединенных более сильной ковалентной связью. Эти кристаллы обладают высокой твердостью, температурой плавления и низкими тепло- и электропроводностью.

Металлические кристаллы.

В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, в межузлиях – валентные электроны (электронный газ).

Наибольшую температуру плавления из металлов имеют d-элементы.

Это объясняется наличием в кристаллах этих элементов ковалентной связи, образованной неспаренными d-электронами, и металлической, образованной s-электронами.

Выводы лекции: Химическая связь в твёрдых телах возникает из-за перераспределения валентных электронов при сближении атомов. Её тип зависит от электронного строения атомов, их валентности и разности электроотрицательностей. Различают четыре основных типа связи:

Ионная — за счёт перехода электронов и электростатического притяжения ионов (NaCl, MgO);
Ковалентная — за счёт общих электронных пар, направленная и насыщаемая (алмаз, Si, Ge);
Металлическая — за счёт взаимодействия положительных ионов с коллективизированным «электронным газом» (Cu, Al, Fe);
Ван-дер-ваальсова — слабое межмолекулярное взаимодействие (инертные газы, молекулярные кристаллы). К ней примыкает водородная связь.

В реальных веществах связь чаще всего смешанная, и один из типов в ней преобладает.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1.Что такое валентность и как она связана с химической связью?
2.Какие основные типы химических связей существуют?
3.Чем отличается ковалентная связь от ионной и металлической?
4.Как тип связи определяет свойства твёрдого тела?
5.Приведите примеры веществ с различными типами кристаллических структур.

Список литературных источников:

1.Соколова Т. Н. Физика конденсированного состояния. — М.: Лань, 2020.
2.Китаев В. П. Физика твёрдого тела. — М.: Физматлит, 2021.
3.Капустин А. П. Кристаллография, минералогия и физика твёрдого тела. — М.: МИСиС, 2020.
4.Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. — Wiley, 2022.
5.Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid State Physics. — Cengage, 2019.