

Министерство образования и науки РФ
Башкирский государственный университет
Химический факультет
Кафедра «Физическая химия и химическая экология»
Дисциплина «Общая химия. Строение вещества»

Лекция на тему:

Лекция 3.
Разновидности химических связей.



2016

Что такое волновая функция – Ψ ?

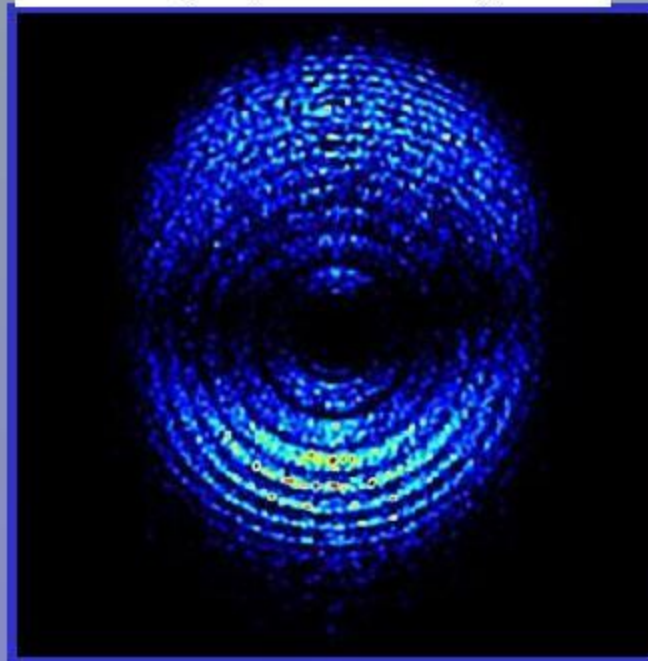
Волновая функция (функция состояния, пси-функция, амплитуда вероятности) — комплексная функция, используемая в квантовой механике для вероятностного описания состояния квантовомеханической системы. Вариант названия «амплитуда вероятности» связан со статистической интерпретацией волновой функции: вероятность нахождения частицы (или физической системы) в данном состоянии равна квадрату абсолютного значения амплитуды вероятности этого состояния.

Если волновая функция, например, электрона в атоме, задана в координатном представлении, то квадрат модуля волновой функции представляет собой плотность вероятности обнаружить электрон в той или иной точке пространства. Если эта же волновая функция задана в импульсном представлении, то квадрат её модуля представляет собой плотность вероятности обнаружить тот или иной импульс.

Для волновых функций справедлив принцип суперпозиции.

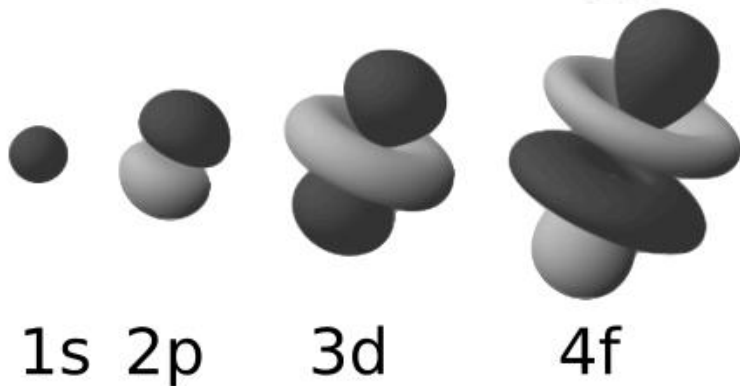
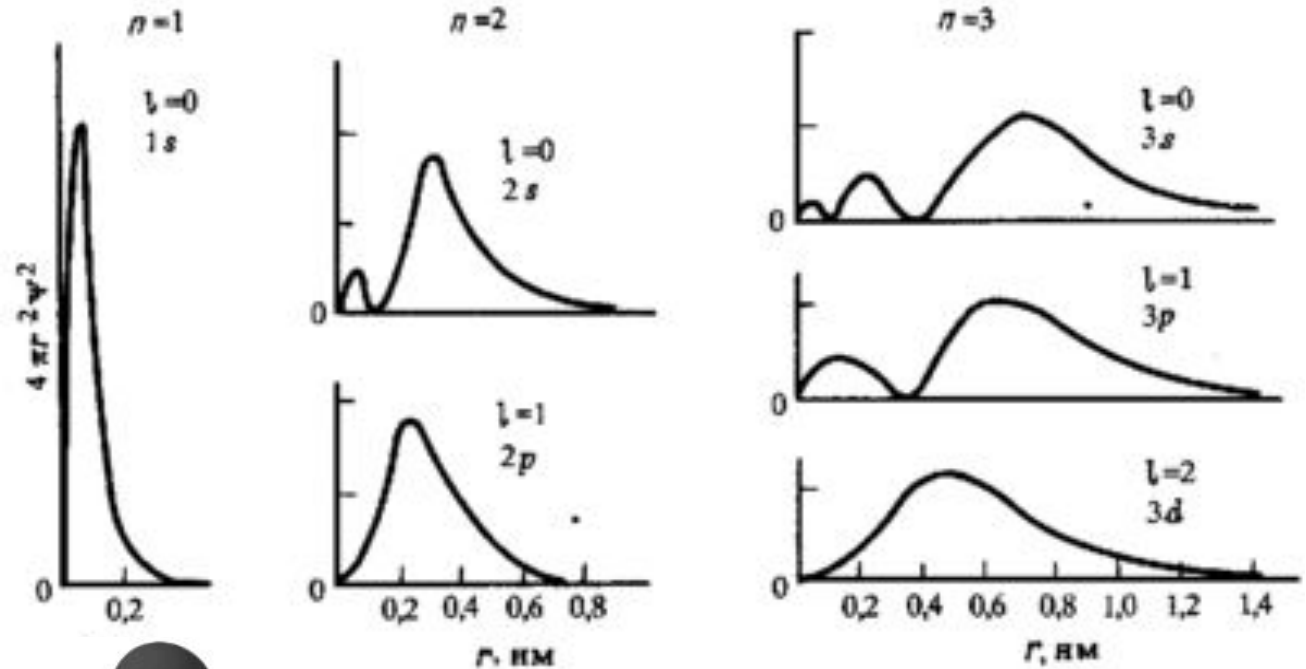
Электронное облако

- Электрон обладает одновременно **свойствами и частицы и волны**, поэтому можно определить только его вероятность нахождения в пространстве вокруг ядра.
- Пространство вокруг ядра, в котором заключено 90% электронного облака, называется **электронной или атомной орбиталью**.

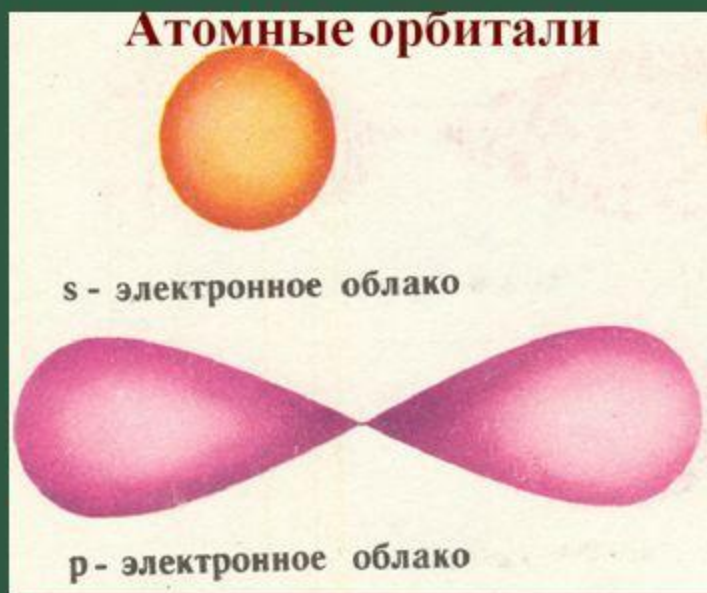


Что такое орбиталь?

Атомная орбиталь — одноэлектронная волновая функция —
одноэлектронная волновая функция, полученная решением уравнения
Шрёдингера для данного атома

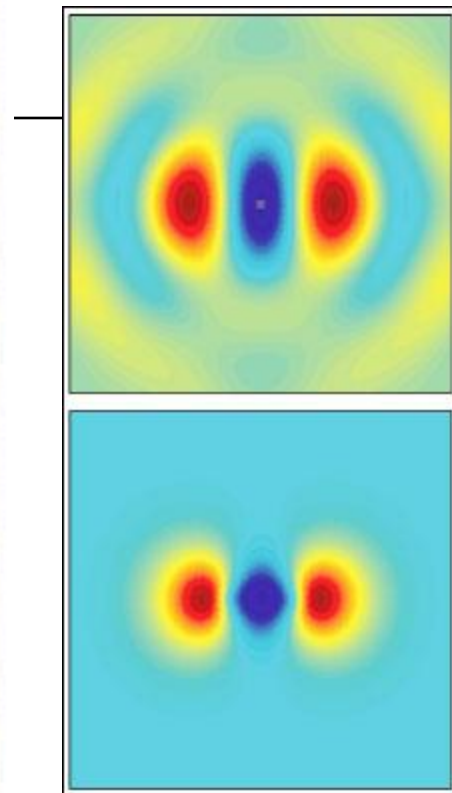
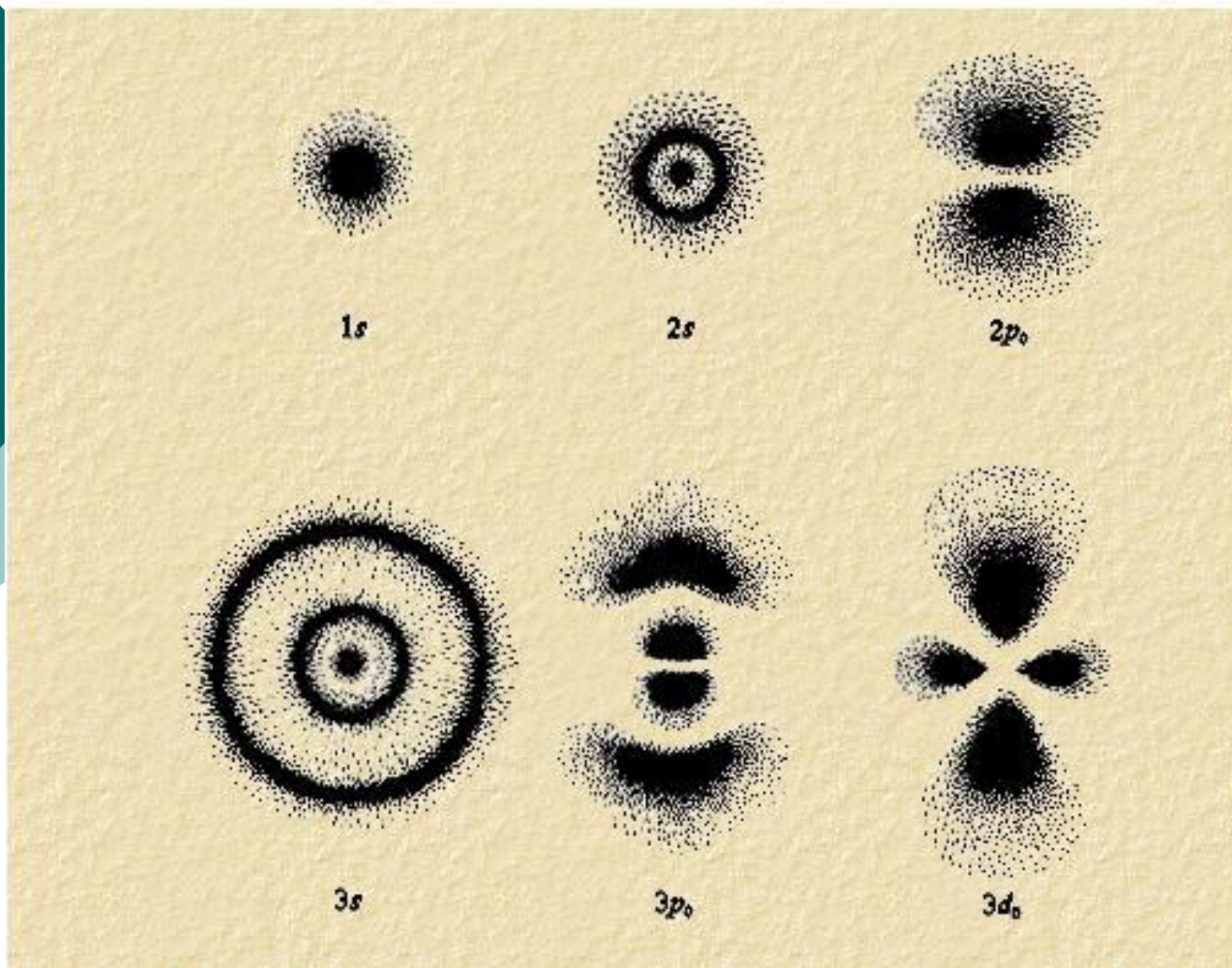


Атомная орбиталь – пространство вокруг ядра атома, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.



d- и f- орбитали имеют более сложную форму.

✓ На каждой орбитали может находиться не более двух электронов.

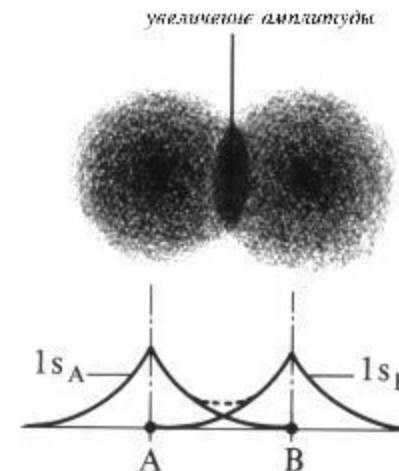


Атомные орбитали

Метод валентных связей

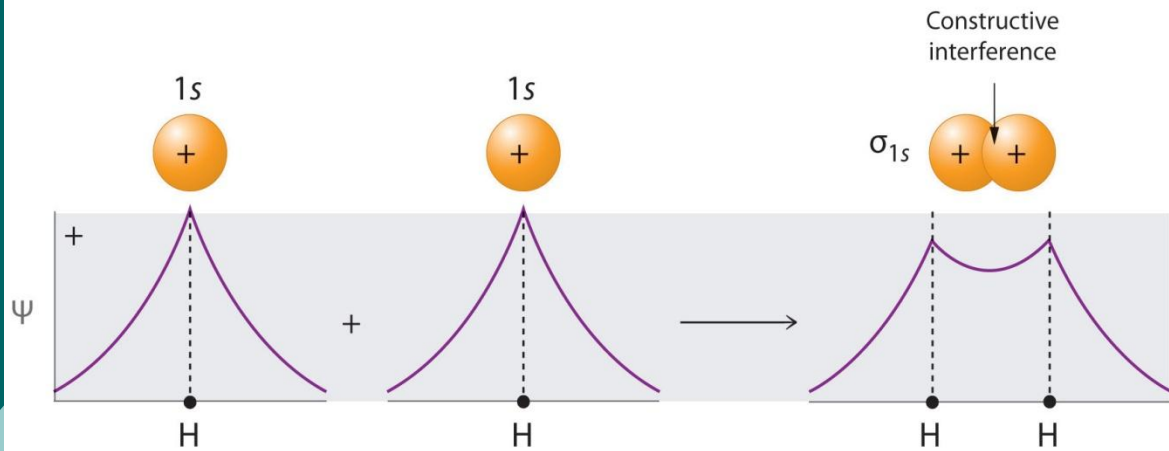
- Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0.$$

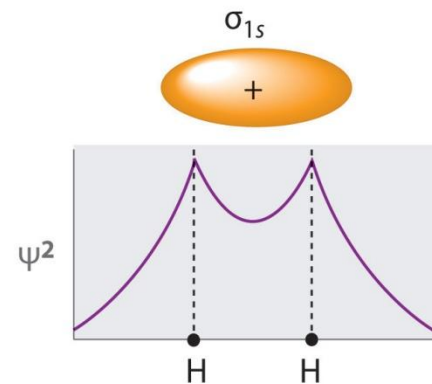


Основные положения метода валентных связей

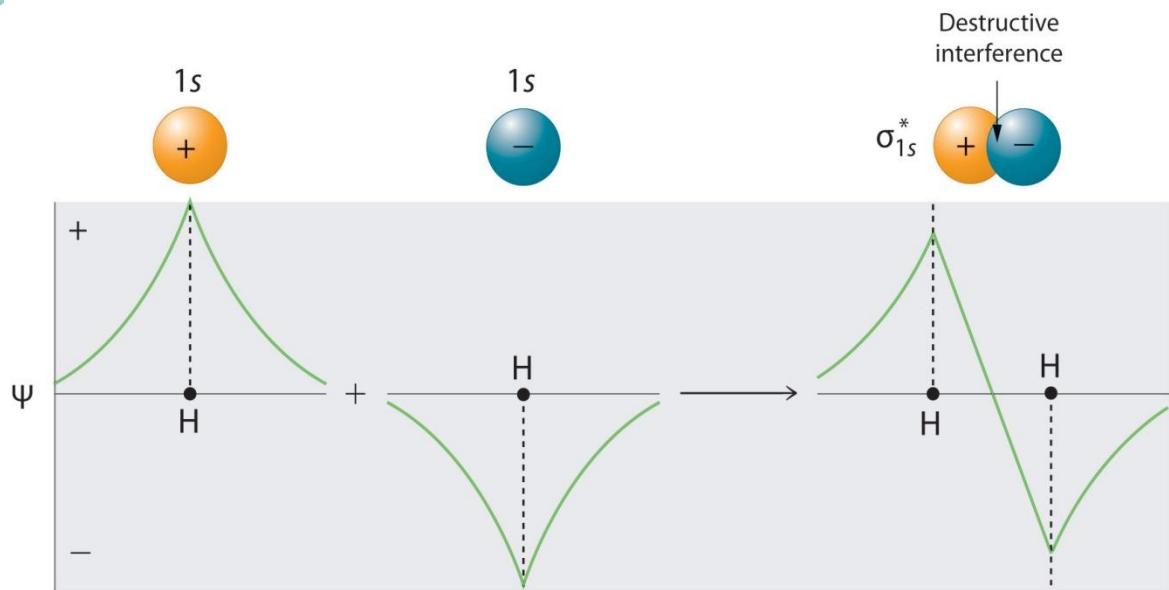
1. *Ковалентную химическую связь* образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. Например, при сближении двух атомов водорода происходит частичное перекрывание их электронных орбиталей и образуется общая пара электронов
- 2. При образовании ковалентной химической связи происходит перекрывание волновых функций электронов (электронных орбиталей), при этом связь будет тем прочнее, чем больше это перекрывание.
- 3. Ковалентная химическая связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания волновых функций электронов, образующих связь будет наибольшей.
- 4. *Валентность* атома в нормальном (невозбужденном) состоянии определяется:
 - числом неспаренных электронов, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов;



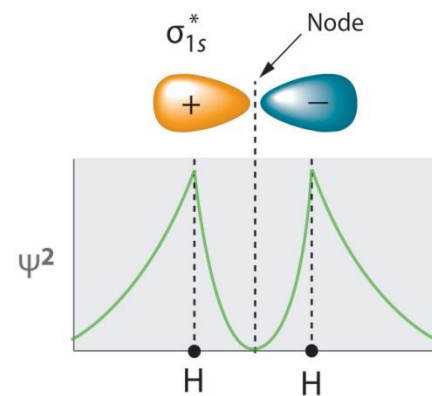
(a) Wave functions combined for σ_{1s}



(b) Bonding probability density



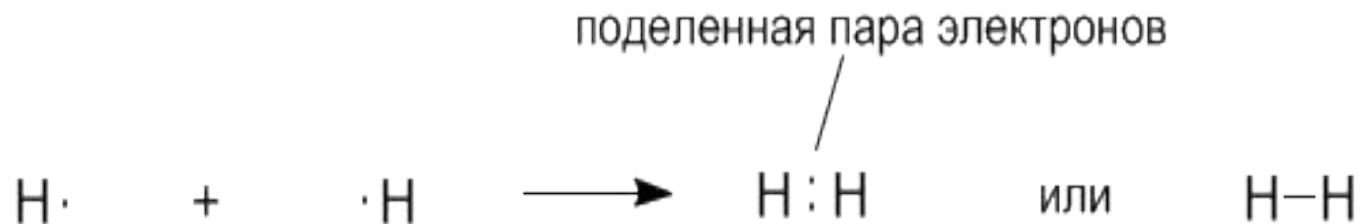
(c) Wave functions combined for σ_{1s}^*



(d) Antibonding probability density

Химическая ковалентная связь

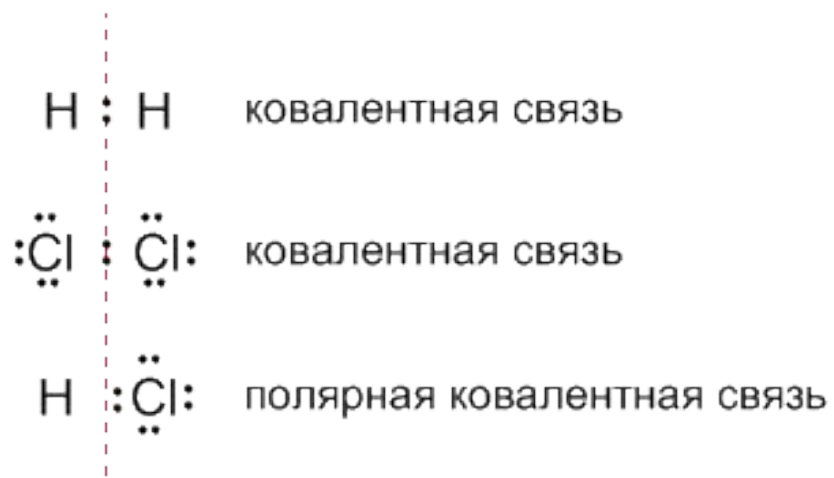
- Американский химик Дж. Льюис в 1916 году предложил обозначать электроны *точками* рядом с символами элементов. Одна точка обозначает один электрон. В этом случае образование молекулы водорода из атомов записывается так:
- Оказалось, что формулы Льюиса имеют глубокий химический смысл. Мы видим, что связь между атомами водорода обозначается парой электронов. Как предположил Льюис, именно *пара электронов* позволяет образовать ковалентную связь.



Только о небольшой части всех химических связей можно сказать, что они являются чисто ковалентными. В таких соединениях поделенная пара электронов всегда находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов. Это возможно тогда, когда между собой связаны *одинаковые* атомы. Например, из рассмотренных нами в этой главе молекул чисто ковалентными окажутся двухатомные молекулы водорода, кислорода, хлора, азота:

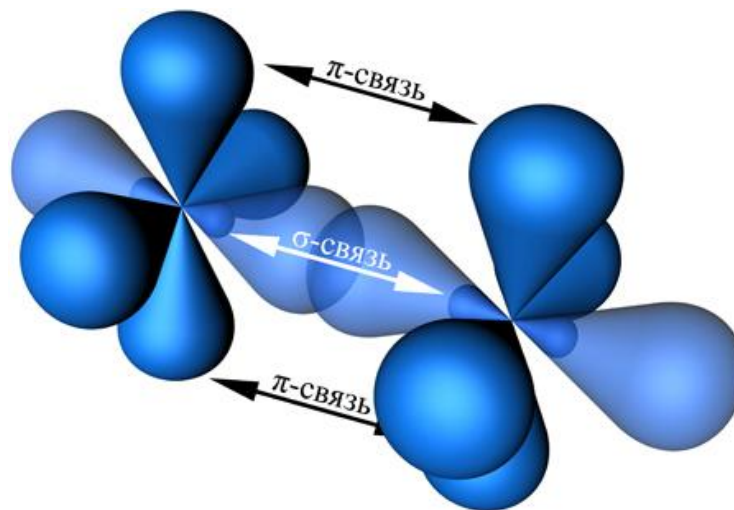
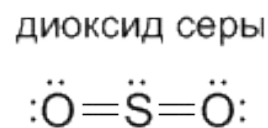
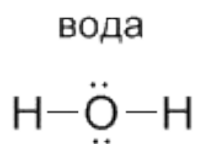
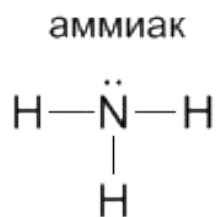


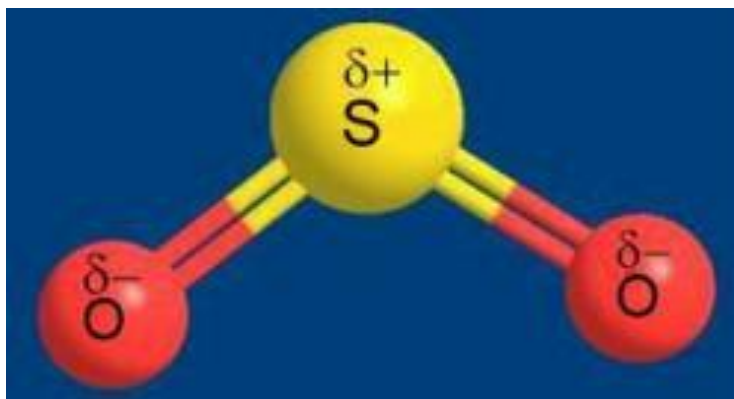
Когда между собой связываются разные атомы, поделенная пара химической связи всегда *смещена* к одному из атомов. К какому? Разумеется, к тому атому, который проявляет более сильные *акцепторные* свойства.



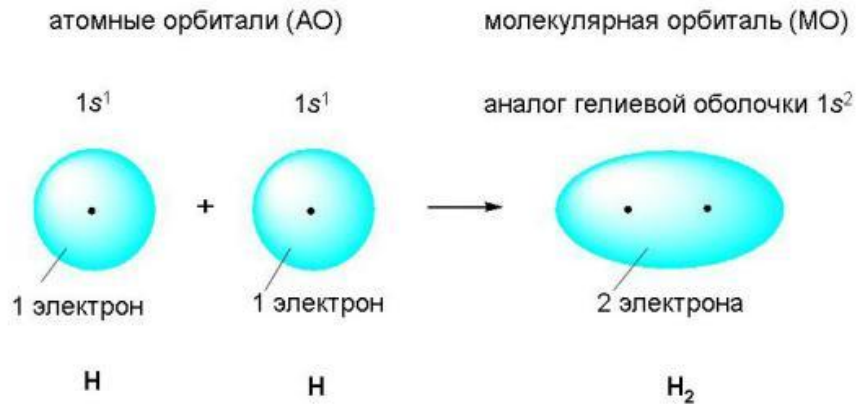
Под электроотрицательностью (ЭО) понимают относительную способность атомов притягивать электроны при связывании с другими атомами. Электроотрицательность характеризует способность атома к поляризации химических связей.

Молекулы многих соединений состоят из атомов разного вида и поэтому содержат полярные ковалентные связи. Например, полярные ковалентные связи присутствуют в соединениях:



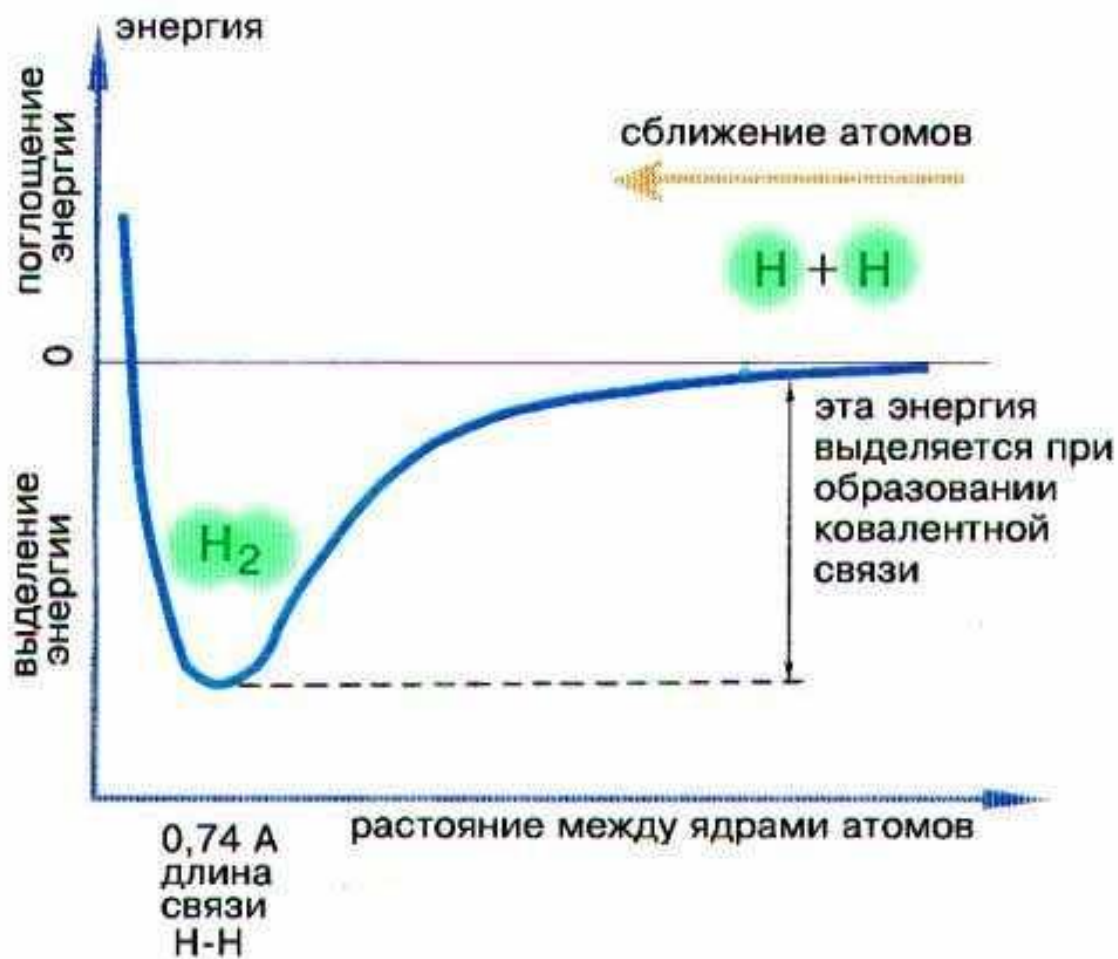


Для примера рассмотрим диоксид серы SO_2 . Кислород и сера имеют похожие валентные оболочки ($\dots 2s^2 2p^4$) и ($\dots 3s^2 3p^4$), но внешние электроны серы находятся дальше от ядра и притягиваются к ядру слабее, чем у кислорода. Из-за этого поделенные электронные пары в молекуле SO_2 смещены вдоль химических связей в сторону атомов кислорода, которые приобретают частичный отрицательный заряд. Такой частичный заряд обозначают греческой буквой "дельта". Атом серы приобретает частичный положительный заряд, а атомы кислорода – частичный отрицательный заряд.

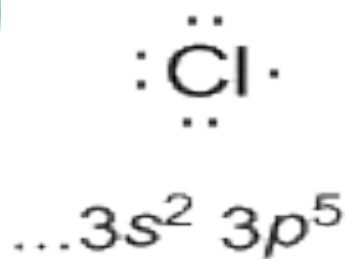


- **Льюис:** атомы образуют химические связи в результате обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию, подобную завершённой электронной конфигурации атомов благородных элементов.
- Два атома водорода, объединившись в молекулу, приобрели "завершённую" молекулярную оболочку, подобную завершённой электронной оболочке атома благородного газа гелия (1s²).

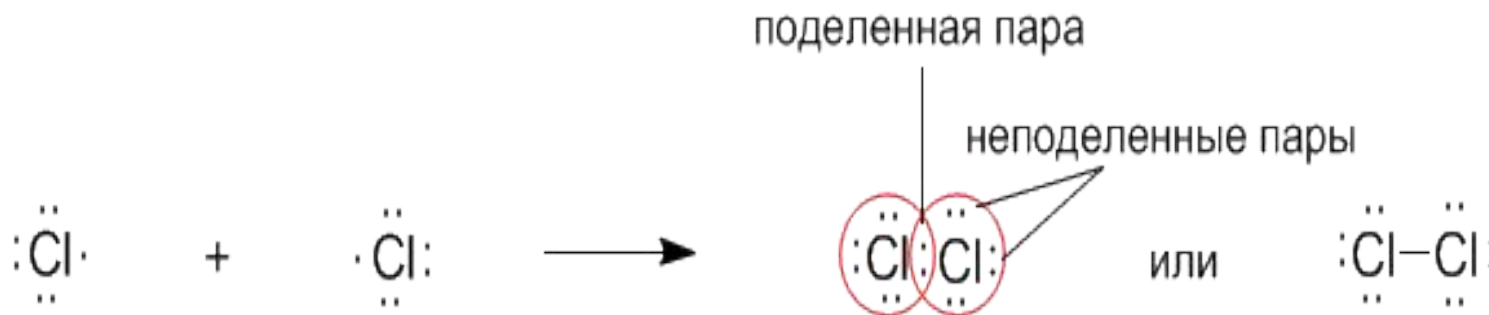
Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода.



Ковалентной связью называется связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар.



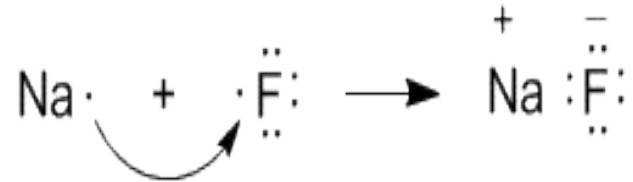
- Рассмотрим связывание двух атомов хлора ${}_{17}\text{Cl}$ (заряд ядра $Z = 17$) в двухатомную молекулу с позиций строения электронных оболочек хлора. Для этого запишем формулу Льюиса для атома хлора и конфигурацию его внешней электронной оболочки:



Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется *поделенной парой*. Остальные пары электронов называют *неподеленными парами*. Они заполняют оболочки и не принимают участие в связывании.

Ионная связь

- Na: $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^1$
- F: $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$
- Ne: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$
- В электронных формулах нам важны только электронные конфигурации *внешних* уровней (они подчеркнуты). Запишем реакцию с помощью формул Льюиса:

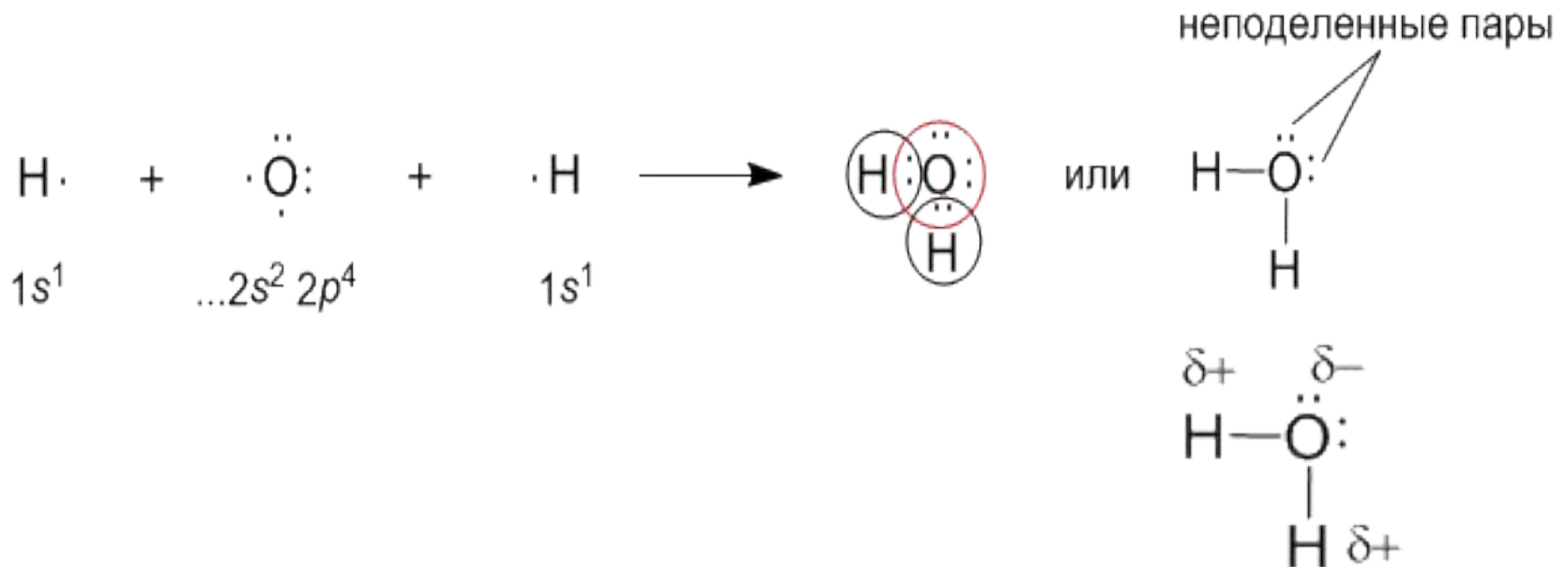


В отличие от предыдущего случая в дополнение к ковалентной составляющей химической связи в молекуле $\text{Na}^+:\text{F}^-$ добавляется еще и электростатическое притяжение между ионами натрия и фтора и этот факт делает связь прочнее.

Полярная ковалентная связь

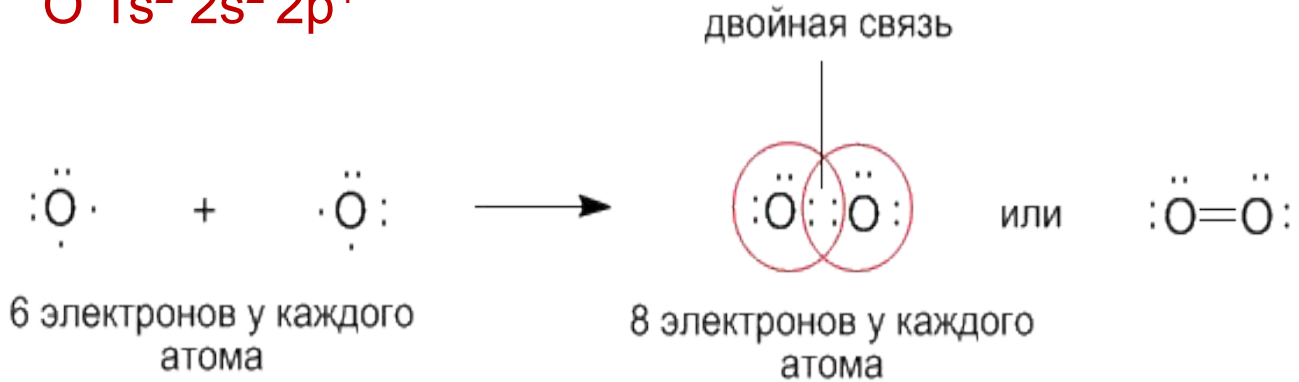
Этот вид связи занимает промежуточное положение между чисто ковалентной связью и ионной связью. Так же, как и ионная, она может возникнуть между двумя атомами разных видов.

Электронные формулы для внешних оболочек водорода ($1s^1$) и кислорода ($\dots 2s^2 2p^4$).

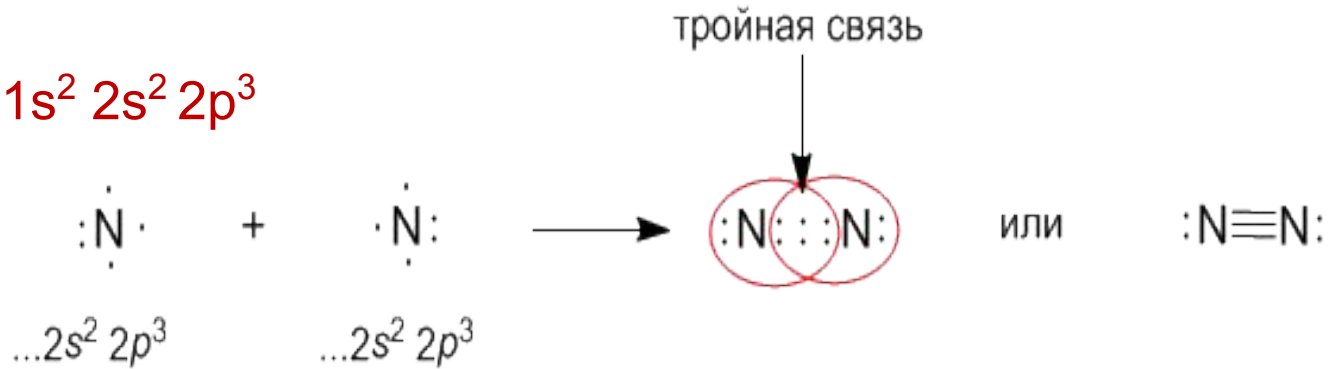


Двойные и тройные связи

O $1s^2 2s^2 2p^4$



N $1s^2 2s^2 2p^3$



Правило Джиллеспи: геометрическая структура молекулы определяется взаимным расталкиванием валентных электронных пар (связывающих и неподеленных), причем они стремятся расталкиваться на максимальный угол (т.е. расположиться как можно дальше друг от друга).

2 валентные пары – линейная структура, угол 180° . (**карбен**)

3 валентные пары – плоский треугольник. угол 120° . (**графит**)

4 валентные пары – тетраэдр, 109.5° . (**алмаз, кремний**)

5 валентных пар – тригональная бипирамида.

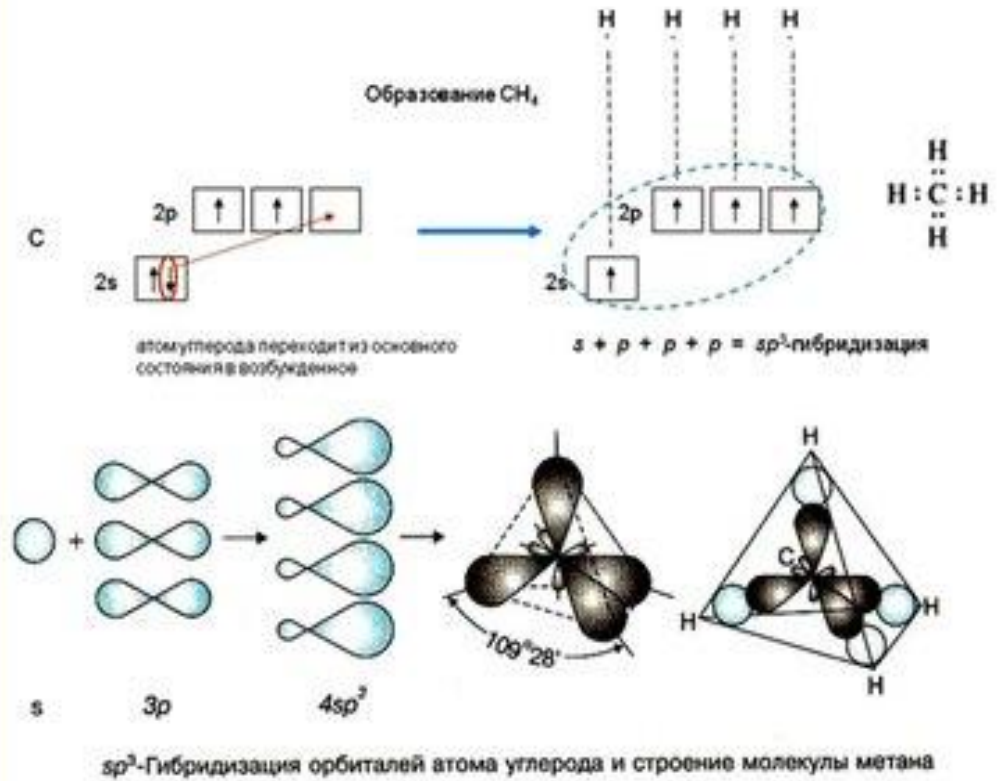
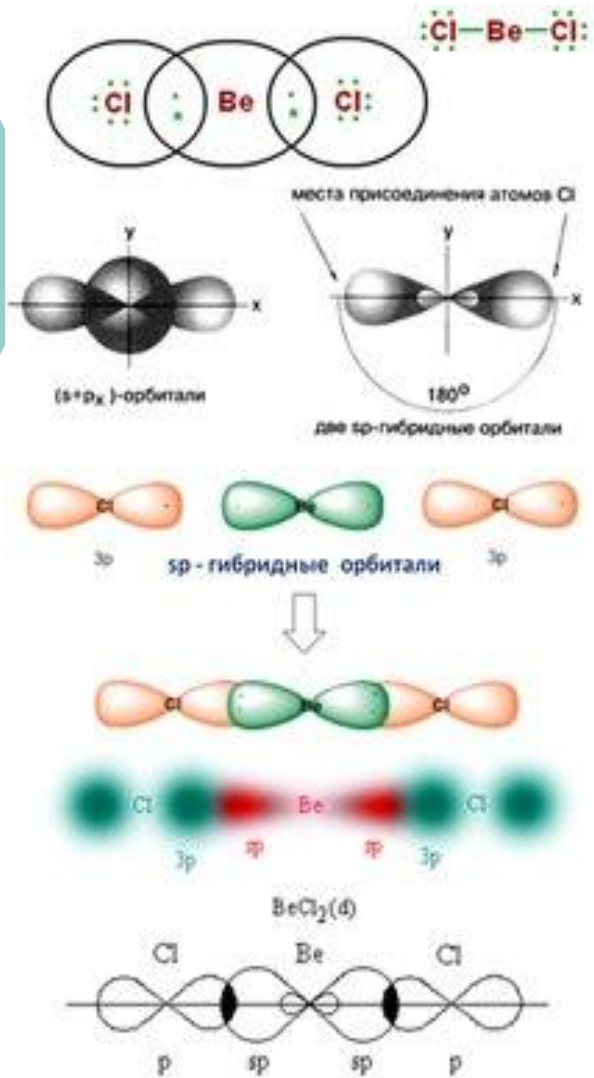
6 валентных пар – октаэдр,

7 валентных пар - пентагональная бипирамида.

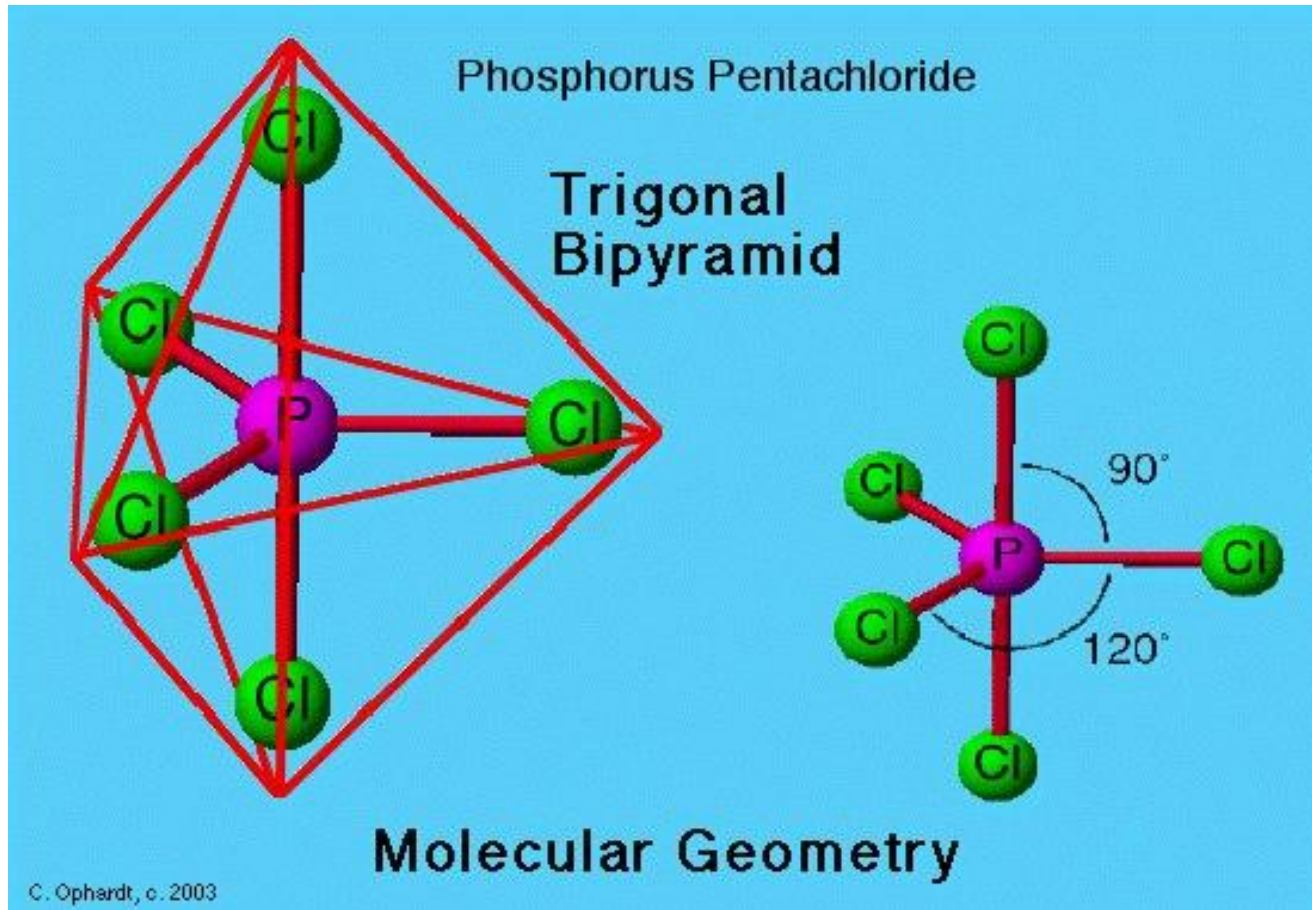
Отсюда:

В молекуле BeCl_2 есть две связи $\text{Be}-\text{Cl}$, у берилия в молекуле 2 валентные пары, sp -гибридизация, $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$, линейная форма молекулы, угол между связями (угол $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$) равен 180° .

В молекуле CH_4 есть 4 связи $\text{C}-\text{H}$, у углерода в молекуле 4 валентные пары, sp^3 -гибридизация, тетраэдр, угол между связями (угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}$) равен 109.5° .

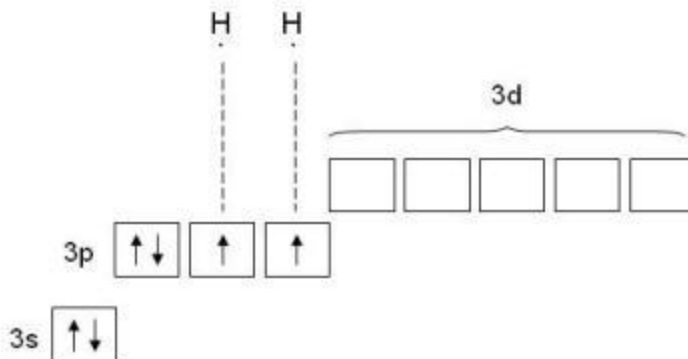


5 валентных пар – тригональная бипирамида.



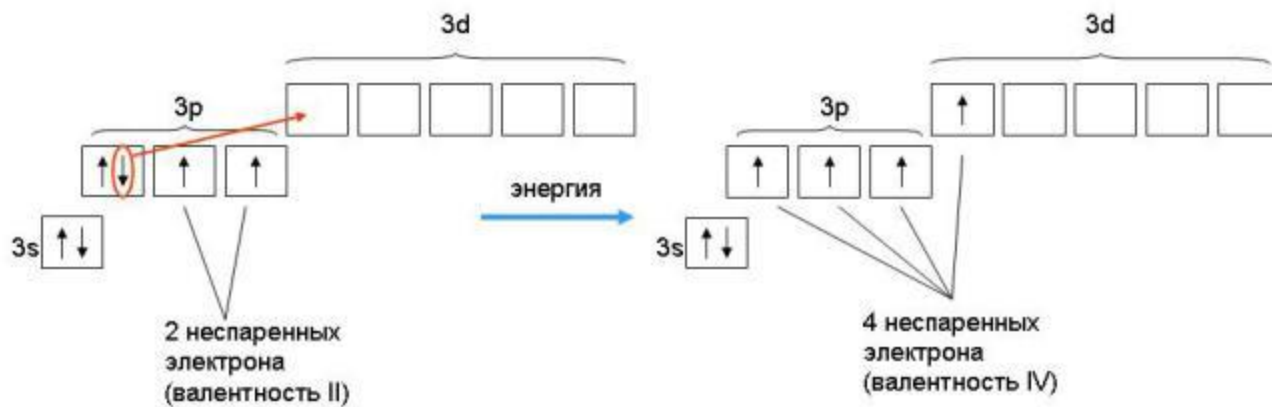
Элементы с переменной валентностью.

Сера располагает свои 16 электронов на 1-м, 2-м и 3-м уровнях: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ валентные... $3s^2 3p^4$



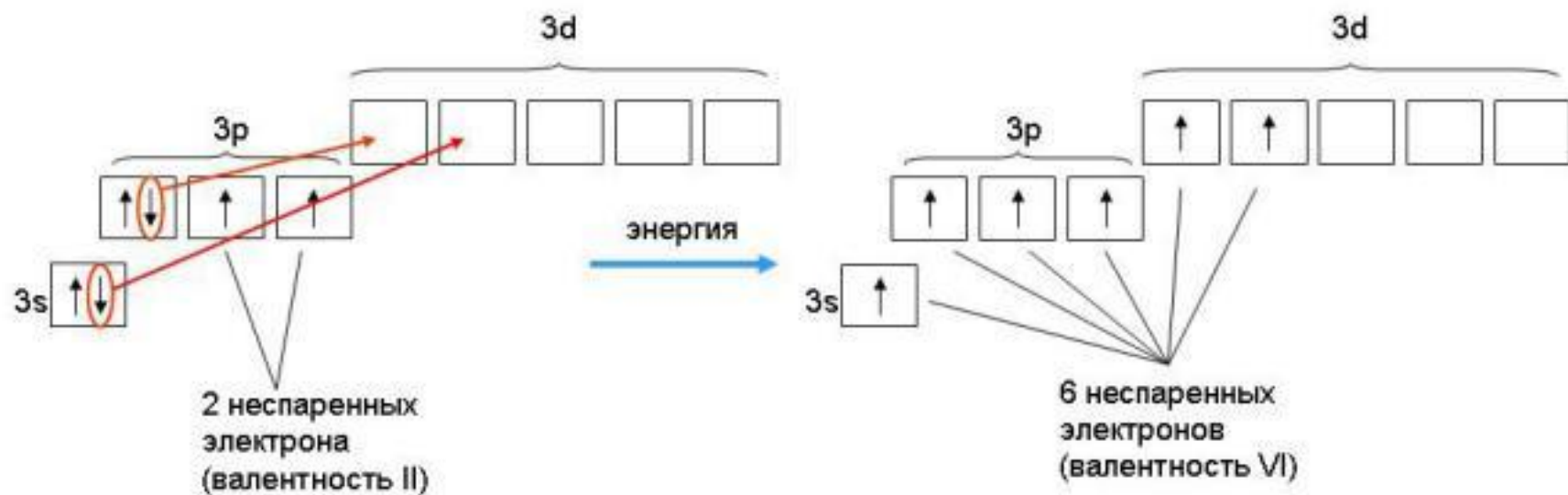
В основном (не возбужденном) состоянии сера **двухвалентна**. В реакции с атомами водорода она образует соединение H_2S потому, что у нее на двух p-орбиталях (из трех имеющихся) находится по одному электрону, и остается место для спаривания еще с двумя "чужими" электронами водородных атомов.

Однако, в отличие от атомов водорода или кислорода, у которых валентные электроны находятся на 1-м и 2-м уровнях (где нет d-подуровней), валентная оболочка серы имеет пустой 3d-подуровень. Этот 3d-подуровень находится достаточно близко по энергии к внешнему 3p-подуровню атома серы. При поглощении даже небольшой порции энергии один из 3p-электронов может переходить на 3d-подуровень. Затрата энергии при этом с лихвой покрывается выигрышем при образовании дополнительных ковалентных связей.



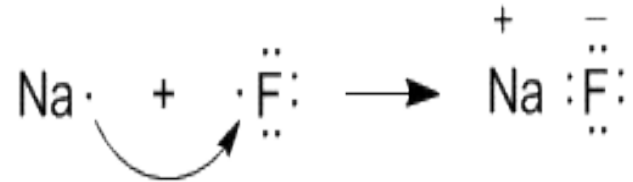
Переход атома серы из основного состояния с валентностью II в первое возбужденное состояние с валентностью IV.

Переход атома серы во второе возбужденное состояние с валентностью VI.

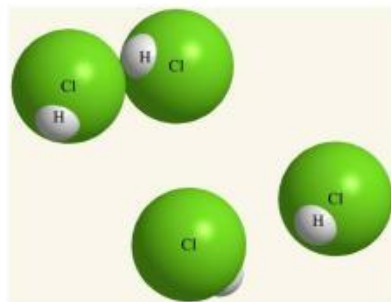


Ионная связь

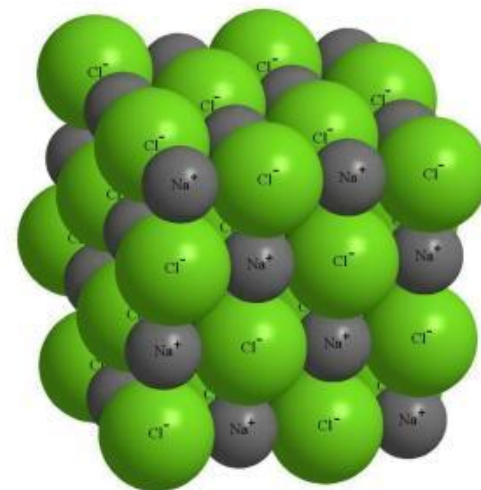
- Na: $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1}$
- F: $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^5}$
- Ne: $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^6}$
- В электронных формулах нам важны только электронные конфигурации *внешних* уровней (они подчеркнуты). Запишем реакцию с помощью формул Льюиса:



В отличие от предыдущего случая в дополнение к ковалентной составляющей химической связи в молекуле $\text{Na}^+:\text{F}^-$ добавляется еще и электростатическое притяжение между ионами натрия и фтора и этот факт делает связь прочнее.



HCl



NaCl

ЭЛЕМЕНТ	X	ЭЛЕМЕНТ	X
Cs	0,79	H	2,20
K	0,82	C	2,55
Na	0,93	S	2,58
Li	0,98	I	2,66
Ca	1,00	Br	2,96
Mg	1,31	N	3,04
Be	1,57	Cl	3,16
Si	1,90	O	3,44
B	2,04	F	3,98
P	2,19		

Для чисто ковалентной связи такая разница всегда равна нулю, например:
а) связь F—F в молекуле фтора F₂: $\Delta X = (3,98 - 3,98) = 0$ (ковалентная связь);
б) связь O=O в молекуле кислорода O₂: $\Delta X = (3,44 - 3,44) = 0$ (ковалентная связь).

Если величина ΔX меньше, чем **0,4** – такую связь тоже условно называют ковалентной.

При разности электроотрицательностей от **0,4 до 2,0** связь называют полярной ковалентной, например:

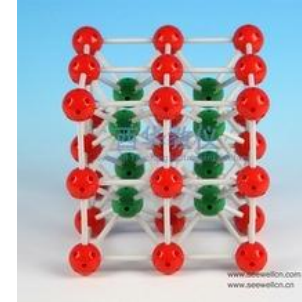
в) связь H—F в молекуле фтороводорода HF: $\Delta X = (3,98 - 2,20) = 1,78$ (полярная ковалентная связь);

г) связь C—Cl в молекуле CCl₄: $\Delta X = (3,16 - 2,55) = 0,61$ (полярная ковалентная связь);

д) связь S=O в молекуле SO₂: $\Delta X = (3,44 - 2,58) = 0,86$ (полярная ковалентная связь).

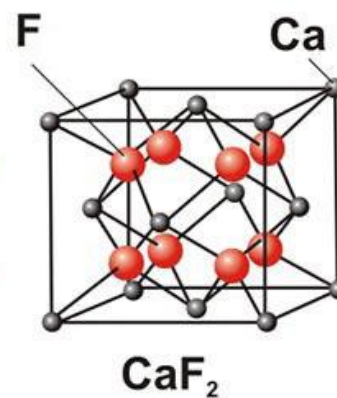
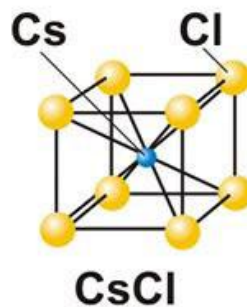
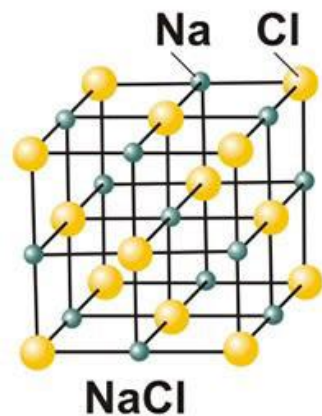


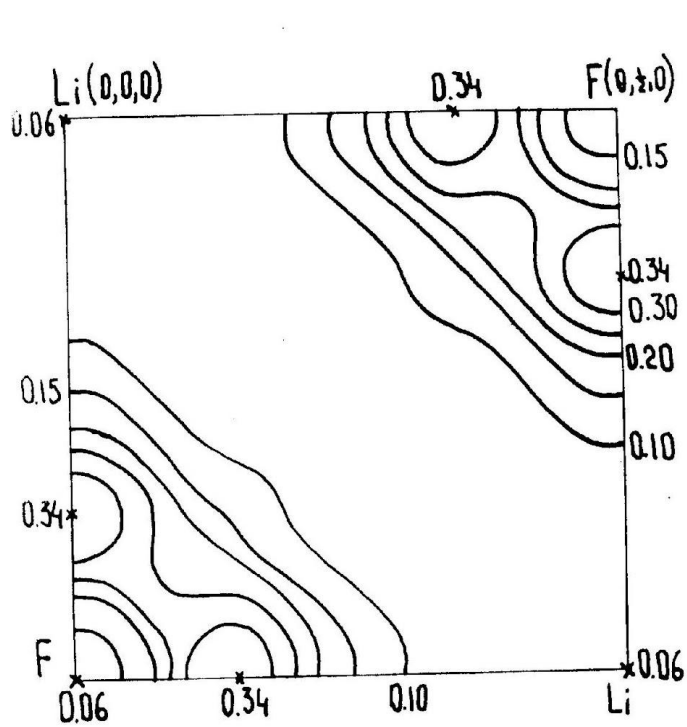
Ионные соединения



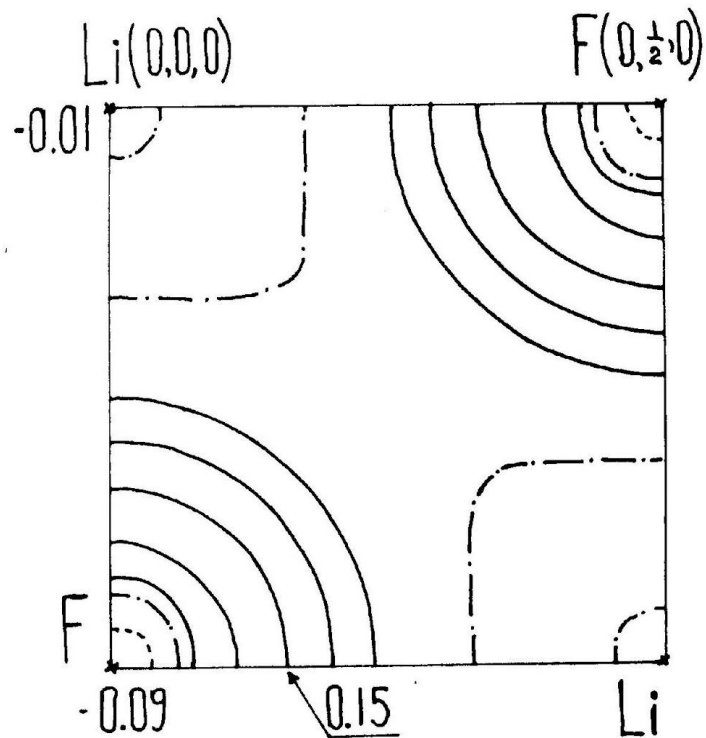
Чем больше разность электроотрицательностей, тем больше доля *ионности* связи. Условно принято, что связи с разностью электроотрицательностей больше 2,0 считаются ионными. Например:

- е) связь Na—Cl в соединении NaCl: $\Delta X = (3,16 - 0,93) = 2,23$ (ионная связь);
- ж) связь Na—F в соединении NaF: $\Delta X = (3,98 - 0,93) = 3,05$ (ионная связь);
- з) связь K—O в соединении K_2O : $\Delta X = (3,44 - 0,82) = 2,62$ (ионная связь).



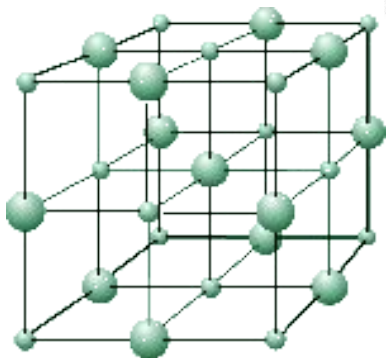


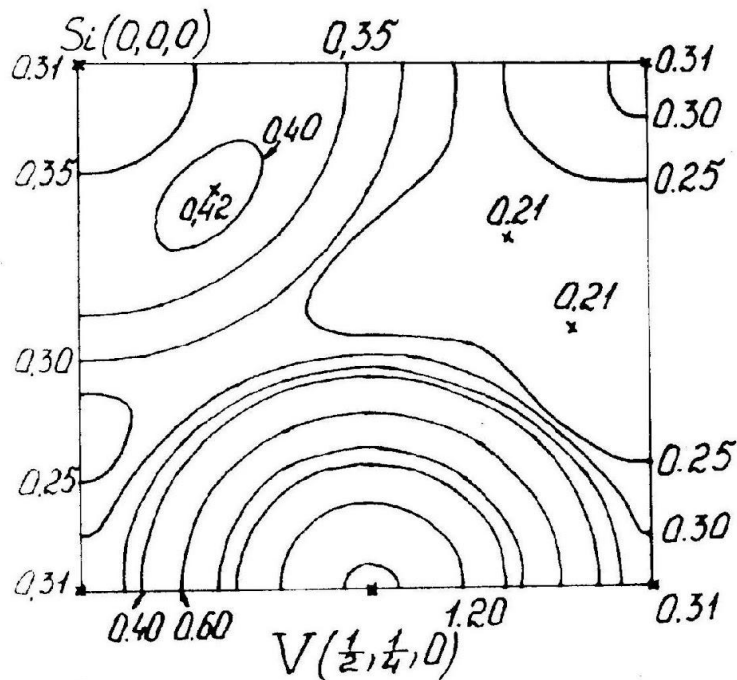
а



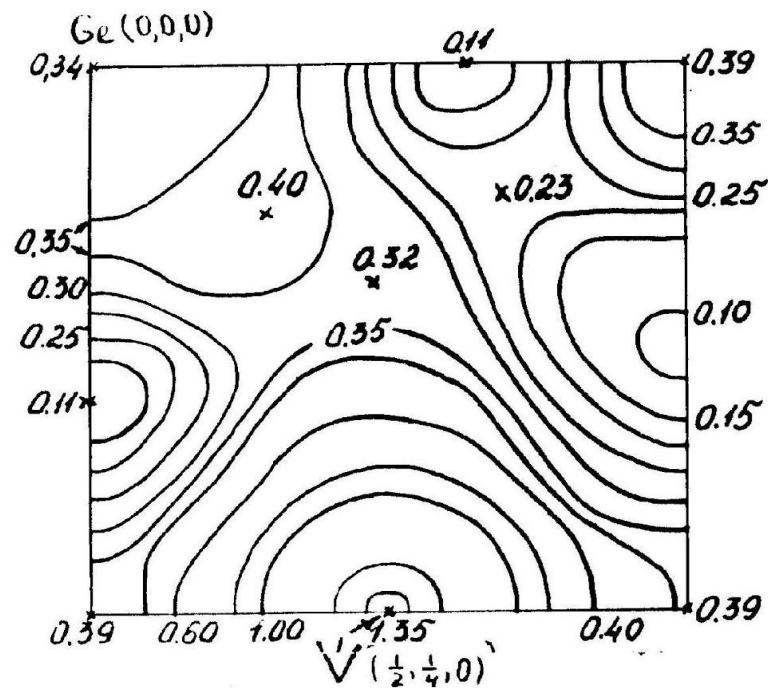
б

рис. 3.8 Распределение валентных электронов в соединении LiF , полученное из эксперимента (а) и рассчитаное (б) как разность сферически симметричных электронных плотностей систем Li^+F^- и Li^+F , центрированных также как и в реальной структуре.





а



б

4.6 Распределение валентной электронной плотности в плоскости /001/ для V_3Si (а) и V_3Ge (б), полученное наложением сферически симметричных атомных плотностей валентных оболочек соответствующих атомов, расположенных также как и в реальной структуре.

Теория молекулярных орбиталей

1. В этой теории квантовомеханические зависимости для атома распространены на более сложную систему - молекулу. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохранивших индивидуальность атомов. В молекуле (как и в атоме) имеются дискретные энергетические состояния отдельных электронов (молекулярные орбитали) с их самосогласованным движением в поле друг друга и всех ядер молекулы.

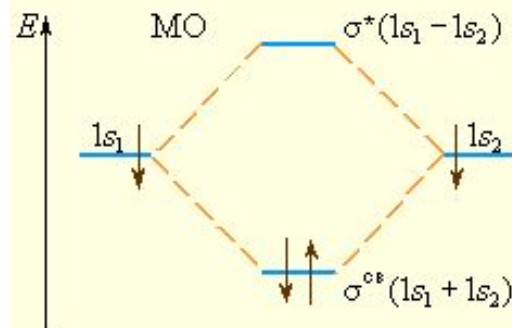
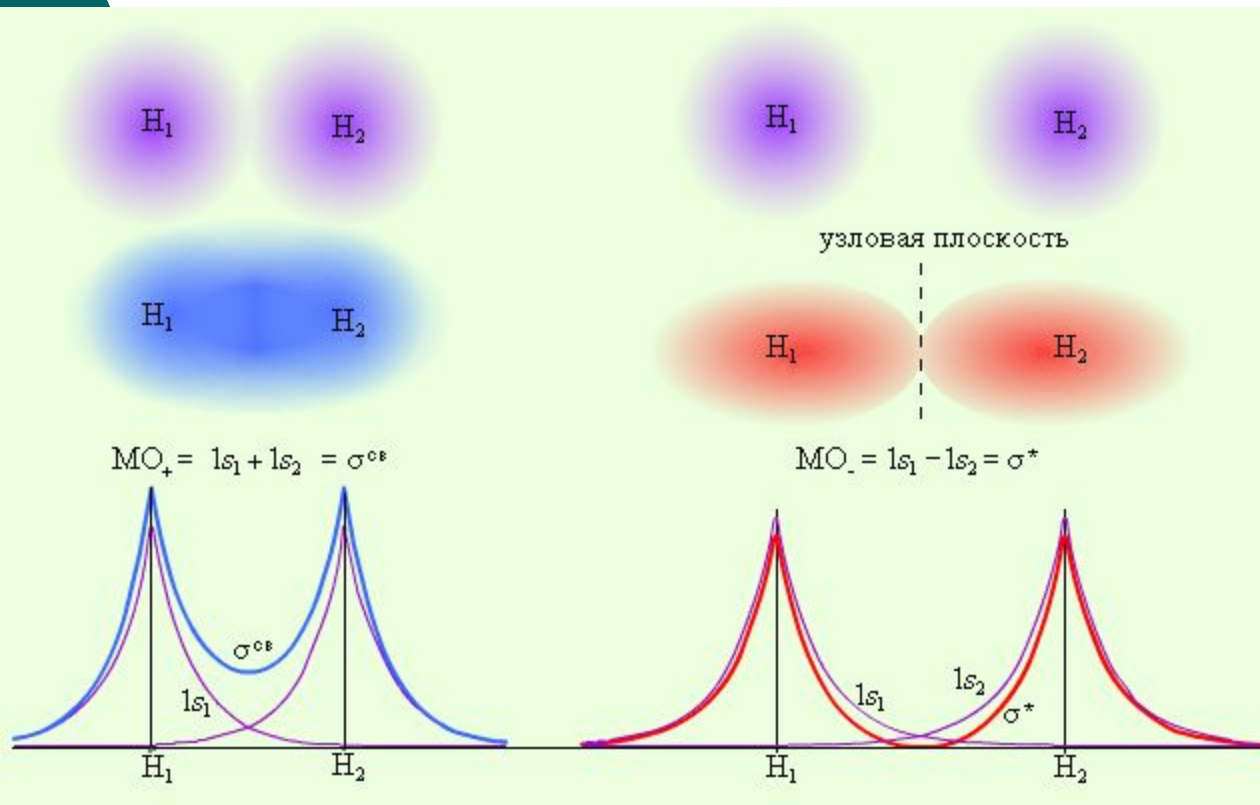
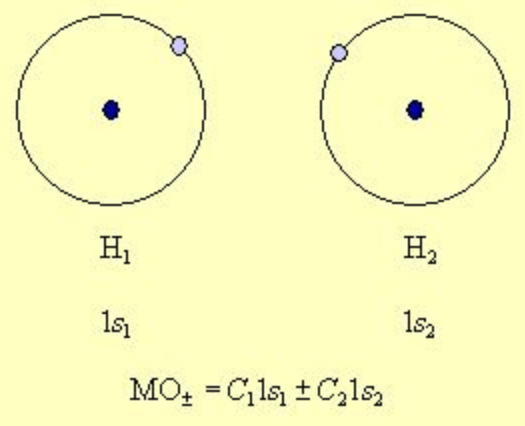
2. Предполагается, что все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталям. Предполагается, что все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталям. Состояние электрона в атоме описывается одноэлектронной волновой функцией. Предполагается, что все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталям. Состояние электрона в атоме описывается одноэлектронной волновой функцией ψ , являющейся решением уравнения Шрёдингера. Предполагается, что все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталям. Состояние электрона в атоме описывается одноэлектронной волновой функцией ψ , являющейся решением уравнения Шрёдингера. Волновая функция ψ , зависящая от четырёх квантовых чисел, имеющая конкретный математический вид и удовлетворяющая условию нормировки и однозначности называется молекулярной орбиталью (МО) (по аналогии с атомной). Каждая орбиталь характеризуется своим набором квантовых чисел, отражающих свойства электронов в данном энергетическом состоянии. В отличие от одноцентровых орбиталей атомов, орбитали молекул многоцентровые, то есть молекулы имеют общие орбитали для двух или более атомных ядер. Каждая молекулярная орбиталь

3. По аналогии с атомными s-, p-, d-, f- орбиталями молекулярные орбитали обозначают греческими буквами σ -, π -, δ -, γ -. МО образуются при комбинировании атомных орбиталей при достаточном сближении. Совокупность МО молекулы с указанием её типа и количеством электронов на ней даёт электронную конфигурацию молекулы. Существует 3 типа молекулярных орбиталей: связывающие, разрыхляющие и несвязывающие. Электроны на связывающих молекулярных орбиталях упрочняют связь, на разрыхляющих как бы дестабилизируют (расшатывают). Молекула является устойчивой лишь в том случае, если число электронов на связывающих орбиталях превышает число электронов на разрыхляющих. Электроны, находящиеся на несвязывающих молекулярных орбиталях, участия в образовании химической связи не принимают. Из n исходных атомных орбиталей возникает n МО.

4. Так, при образовании двухатомной молекулы H_2 из атомов H из s-орбиталей двух атомов H возникают две двухцентровые МО — одна энергетически более выгодная (связывающая σ_s^{CB}), другая менее выгодная (разрыхляющая $\sigma_s^{разр}$), чем исходные атомные орбитали. На связывающей МО электрон большую часть времени пребывает между ядрами (повышается электронная плотность), способствуя их химическому связыванию. На разрыхляющей же МО электрон большую часть времени находится за ядрами, вызывая отталкивание ядер друг от друга.

Характер распределения электронов по МО определяет порядок (кратность) связи, её энергию. Характер распределения электронов по МО определяет порядок (кратность) связи, её энергию, межъядерные расстояния (длина связи). Характер распределения электронов по МО определяет порядок (кратность) связи, её энергию, межъядерные расстояния (длина связи), магнитные свойства молекул и др. Заполнение молекулярных орбиталей подчиняется тем же правилам, что и заполнение атомных: принципу энергетической выгоды, принципу Паули. Характер распределения электронов по МО определяет порядок (кратность) связи, её энергию, межъядерные расстояния (длина связи), магнитные свойства молекул и др. Заполнение молекулярных орбиталей

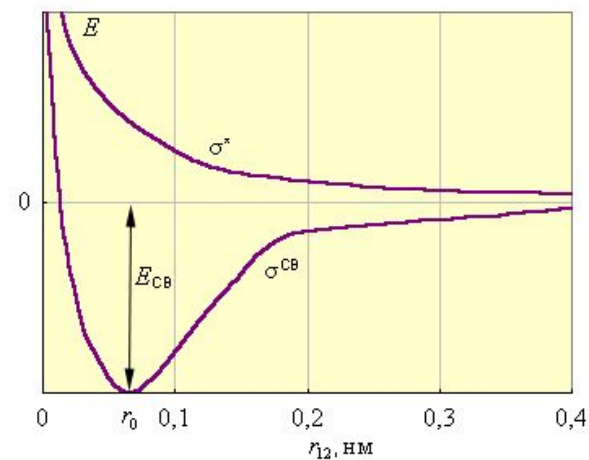
Метод молекулярных орбиталей (ММО) молекула водорода



Распределение электронной плотности в молекуле H_2

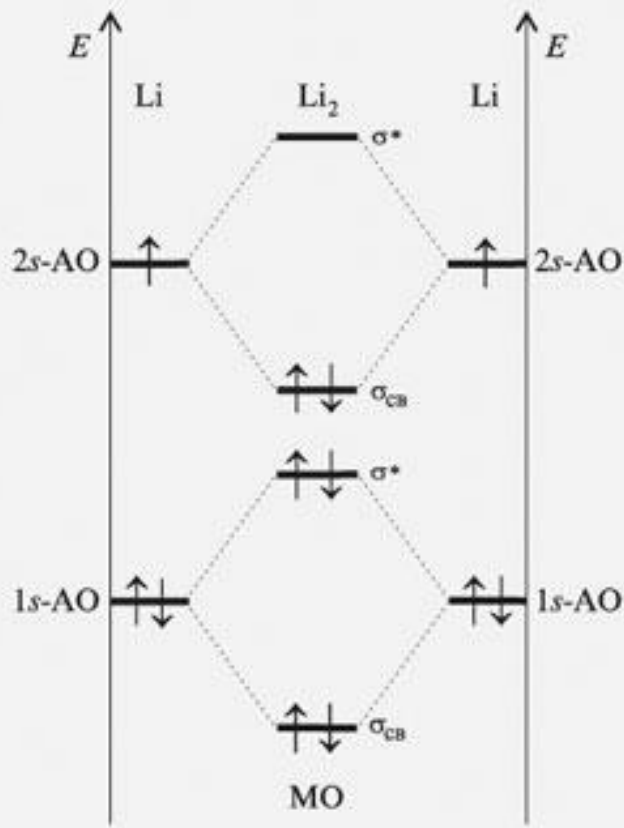
Метод молекулярных орбиталей исходит из того, что каждую молекулярную орбиталь представляют в виде алгебраической суммы (линейной комбинации) атомных орбиталей.

Например, в молекуле водорода в образовании МО могут участвовать только s атомные орбитали двух атомов водорода, которые дают две МО, представляющие собой сумму и разность атомных орбиталей $1s_1$ и $1s_2$ — $MO_{\pm} = C_1 1s_1 \pm C_2 1s_2$.



Молекулярные параметры	Молекулы и молекулярные ионы			
	H ₂ ⁺	H ₂	He ₂ ⁺	He ₂
МО	H ₂ ⁺	H ₂	He ₂ ⁺	He ₂
σ*	-	-	-	-+
σ_{св}	-	-+	-+	-+
$E_{св}$, кДж·моль⁻¹	256	435	230	0
Длина связи, r^0, нм	0,106	0,075	0,108	—
Порядок связи	0,5	1	0,5	0

Таблица Энергия, длина и порядок связи в молекулах элементов 1 периода

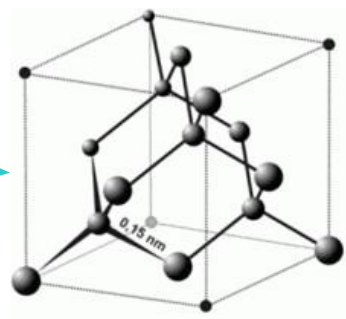
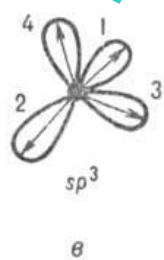
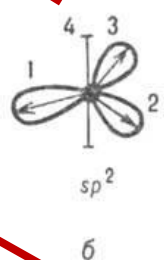
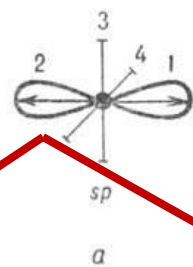
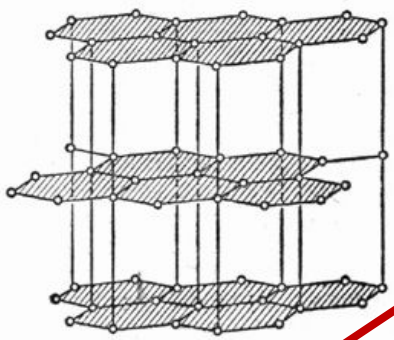
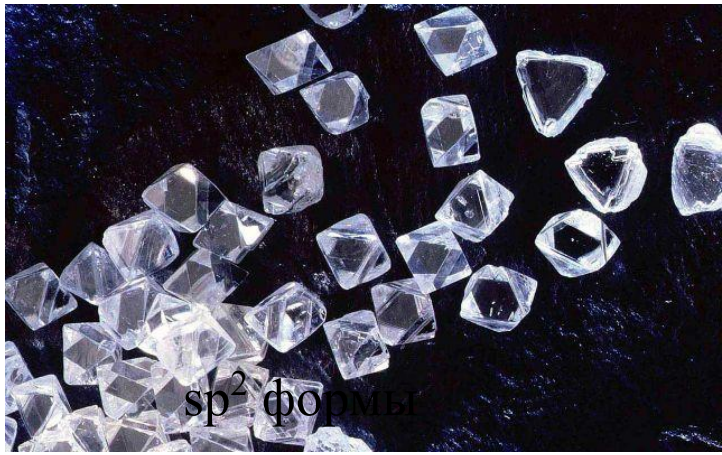
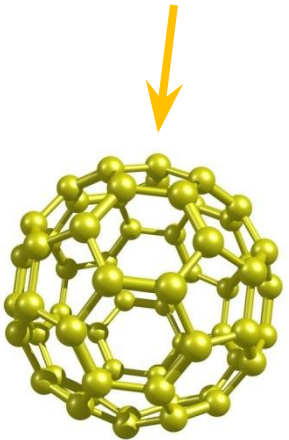


Перекрывание одинаковых $1s$ -орбиталей атомов лития даст две молекулярные орбитали (связывающую и разрыхляющую), которые согласно принципу минимума энергии будут полностью заселены четырьмя электронами. Выигрыш в энергии, получаемый в результате перехода двух электронов на связывающую молекулярную орбиталь, не способен компенсировать ее потери при переходе двух других электронов на разрыхляющую молекулярную орбиталь. Вот почему вклад в образование химической связи между атомами лития вносят лишь электроны внешнего (валентного) электронного слоя. Перекрывание валентных $2s$ -орбиталей атомов лития приведет также к образованию одной σ -связывающей и одной σ^* -разрыхляющей молекулярных орбиталей. Два внешних электрона займут связывающую орбиталь, обеспечивая общий выигрыш в энергии (кратность связи равна 1).

Аллотропные формы углерода

sp² формы (графит, нанотрубки, фуллерен)

sp³ форма алмаз

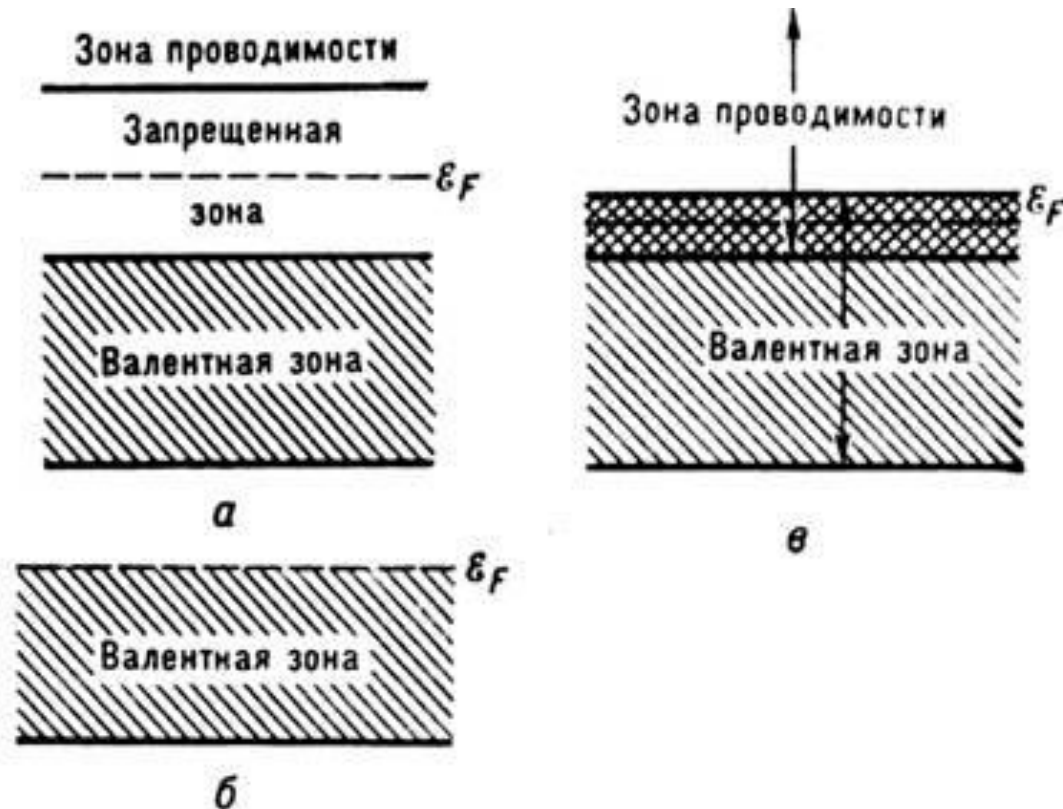


sp - форма Карбин Состоит из углеродных фрагментов с тройной $-C\equiv C-C\equiv C-$, или двойной кумулированной $=C=C=C=C=$ связью. Может быть линейным или образовывать циклические структуры.



Лекция 4

Химическая связь в кристаллах. Основы зонной теории. Связь в металлах, полупроводниках и ионных кристаллах



ДИЭЛЕКТРИКИ



Флюорит CaF_2



Магнетит Fe_3O_4



Гематит
Оксид железа (III)



Каолин
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Лимонит
 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



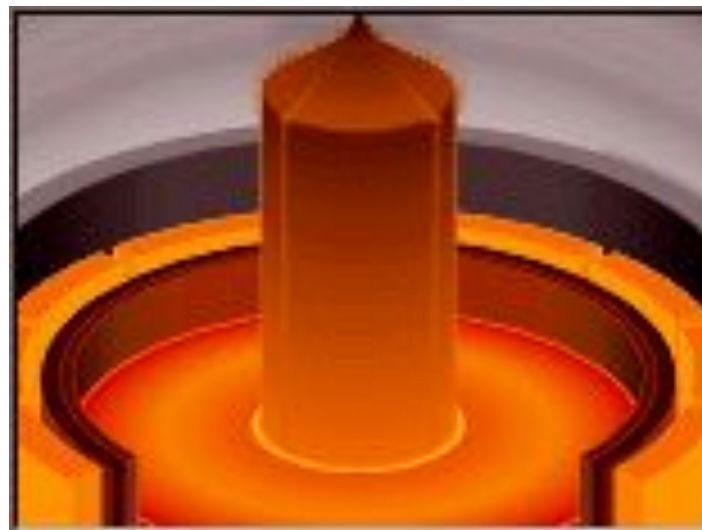
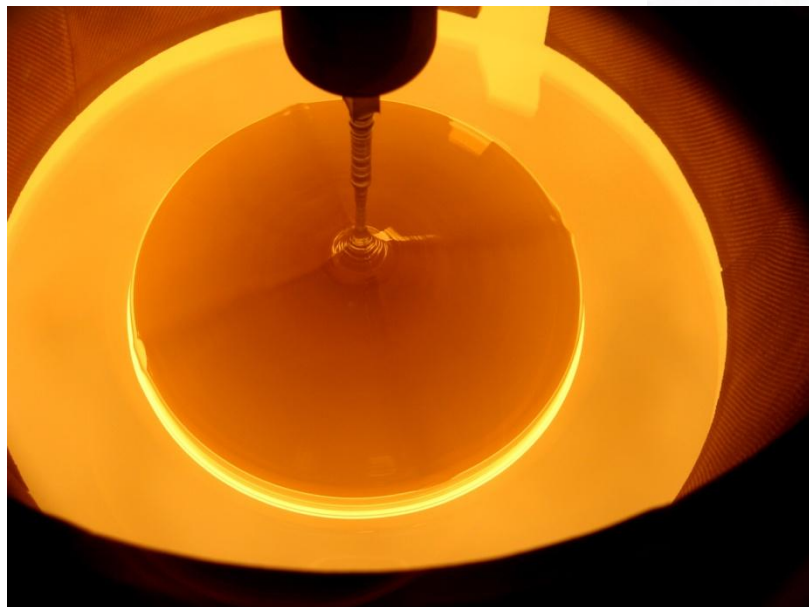
CaF_2 флюорит



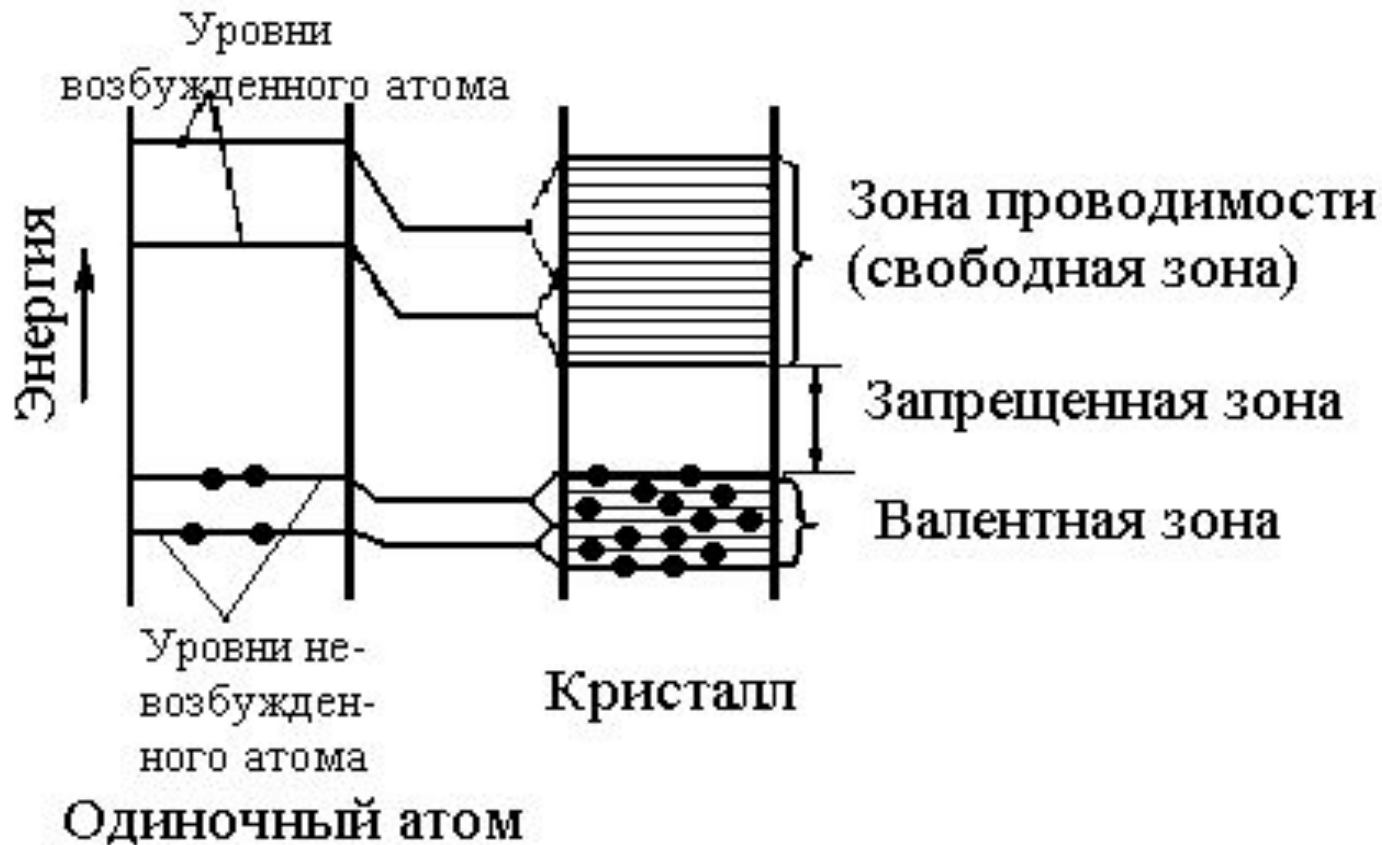
МЕТАЛЛЫ



ПОЛУПРОВОДНИКИ

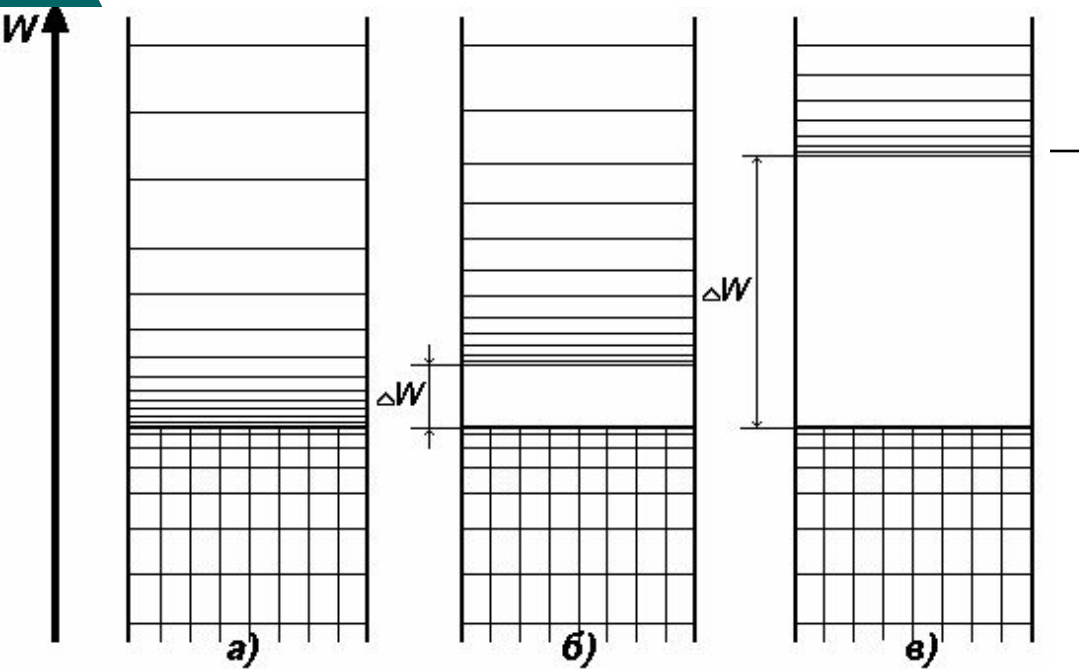


Преобразование уровней атомов в уровни кристаллов

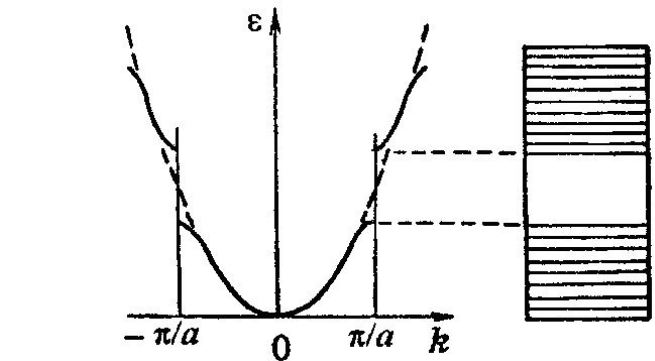
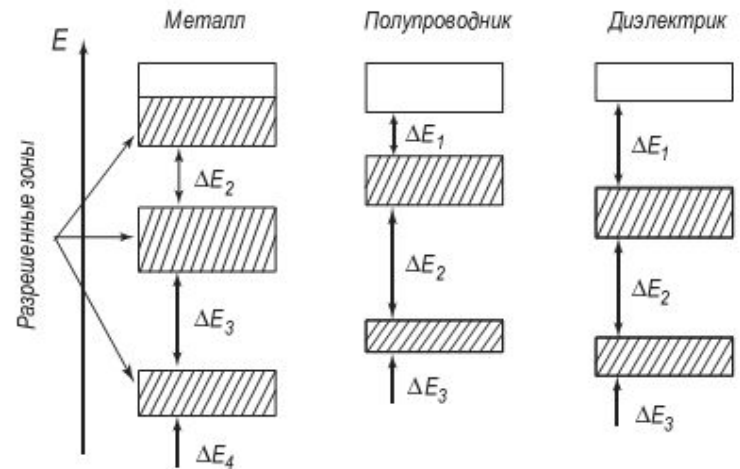


При образовании связи между двумя атомами из двух атомных орбиталей образуются две молекулярных: связывающая и разрыхляющая с разными энергиями. Здесь возможны *два различных варианта*: когда при сближении атомов возникает металлическое состояние и когда возникает полупроводниковое или диэлектрическое состояние.

Зонная теория кристаллов



Энергетические диаграммы при температуре, близкой к абсолютному нулю:
 а-проводников; б-полупроводников; в-диэлектриков

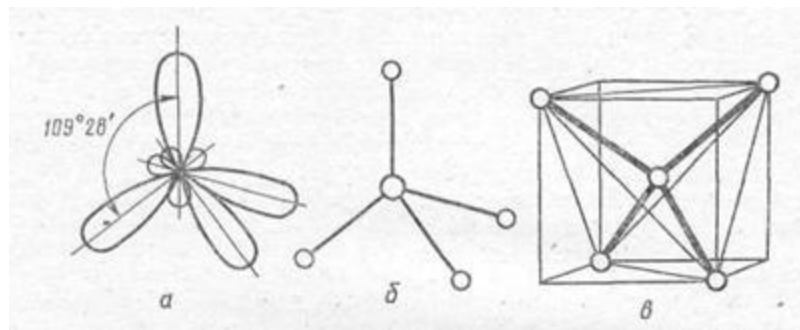


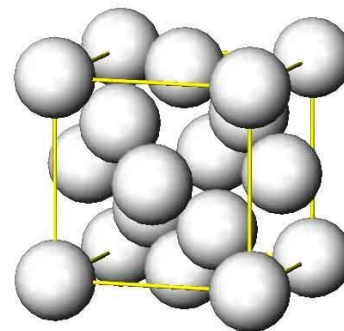
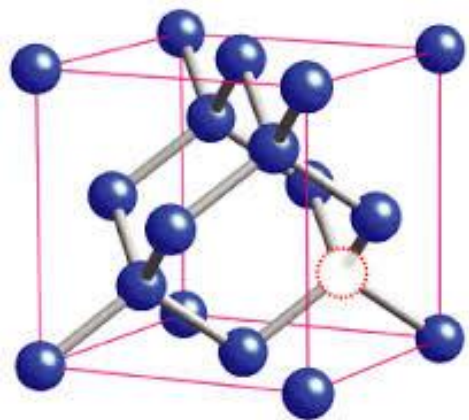
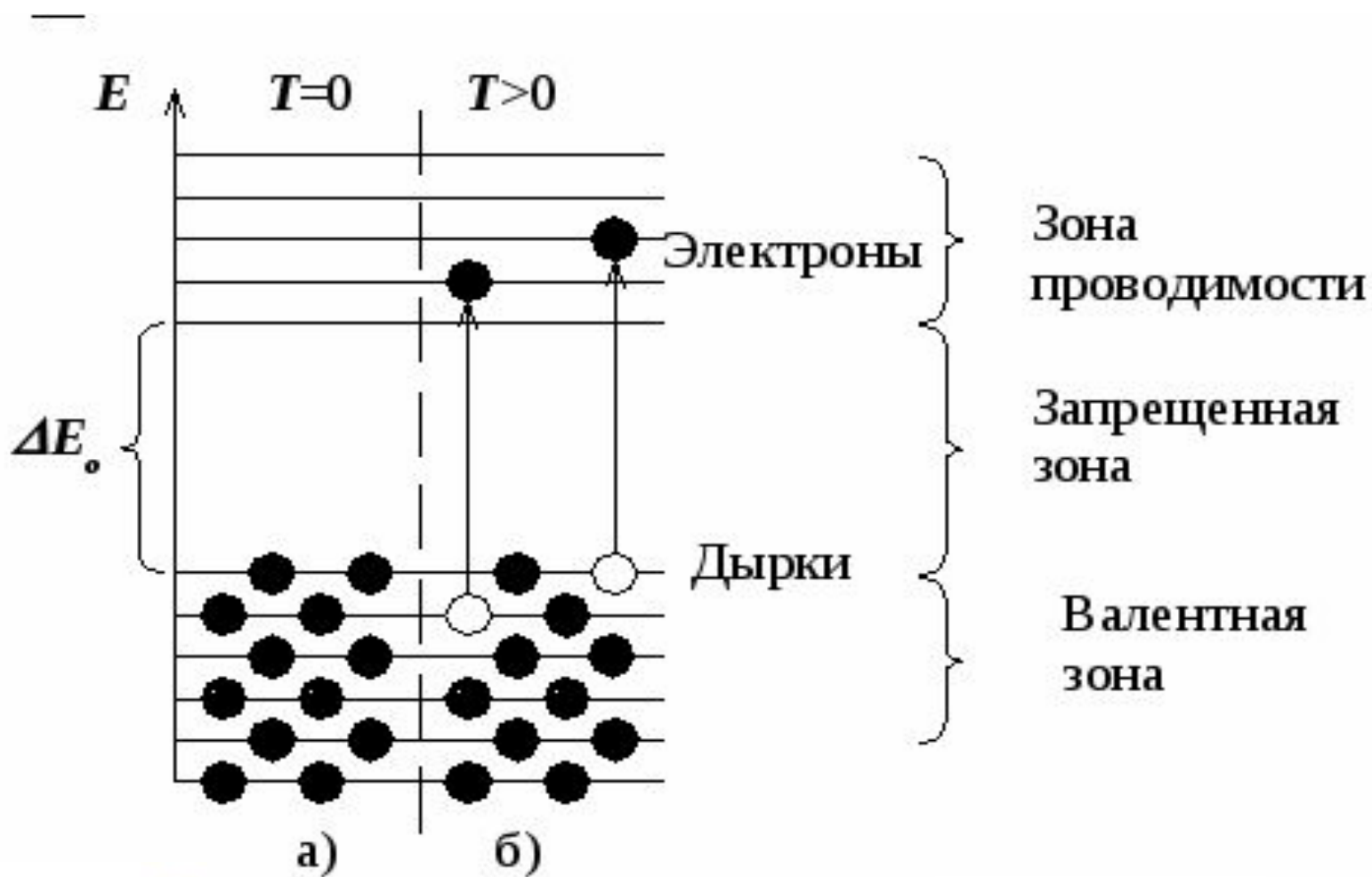
2-я зона | 1-я зона | 2-я зона
 Бриллюэна


Полупроводниковое (и диэлектрическое) состояние обеспечивается

направленными ковалентными связями.

Практически все атомарные *полупроводники* имеют решетку типа алмаза, в которой каждая пара атомов имеет ковалентную σ -связь, образованную в результате sp^3 -гибридизации. На каждой sp^3 -орбитали, связывающей соседние атомы, находится два электрона, так что все связывающие орбитали полностью заполнены. Заметим, что в модели локализованных связей между парами соседних атомов образование кристаллической решетки не должно приводить к расщеплению энергетических уровней связывающих орбиталей. В действительности, в кристаллической решетке образуется единая система перекрывающихся sp^3 -орбиталей, так как электронная плотность пары электронов на σ -связях сосредоточена не только в области пространства между атомами, но отлична от нуля и вне этих областей. В результате перекрытия волновых функций энергетические уровни связывающих и разрыхляющих орбиталей в кристалле расщепляются на узкие не перекрывающиеся зоны: полностью заполненную связывающую зону и расположенную выше по энергии - свободную разрыхляющую. Эти зоны разделены энергетической щелью.







При отличных от нуля температурах под действием энергии теплового движения атомов ковалентные связи могут разрываться, и освободившиеся электроны перебрасываются в верхнюю зону на разрыхляющие орбитали, на которых электронные состояния не являются локализованными. Таким образом, происходит делокализация связанных электронов и образование определенного числа, в зависимости от температуры и ширины запрещенной зоны, коллективизированных электронов. Коллективизированные электроны могут перемещаться в кристаллической решетке, образуя зону проводимости с соответствующим законом дисперсии. Однако теперь, также как в случае переходных металлов, движение этих электронов в решетке описывается не плоскими бегущими волнами, а более сложными волновыми функциями, учитывающими волновые функции связанных электронных состояний.

полупроводники

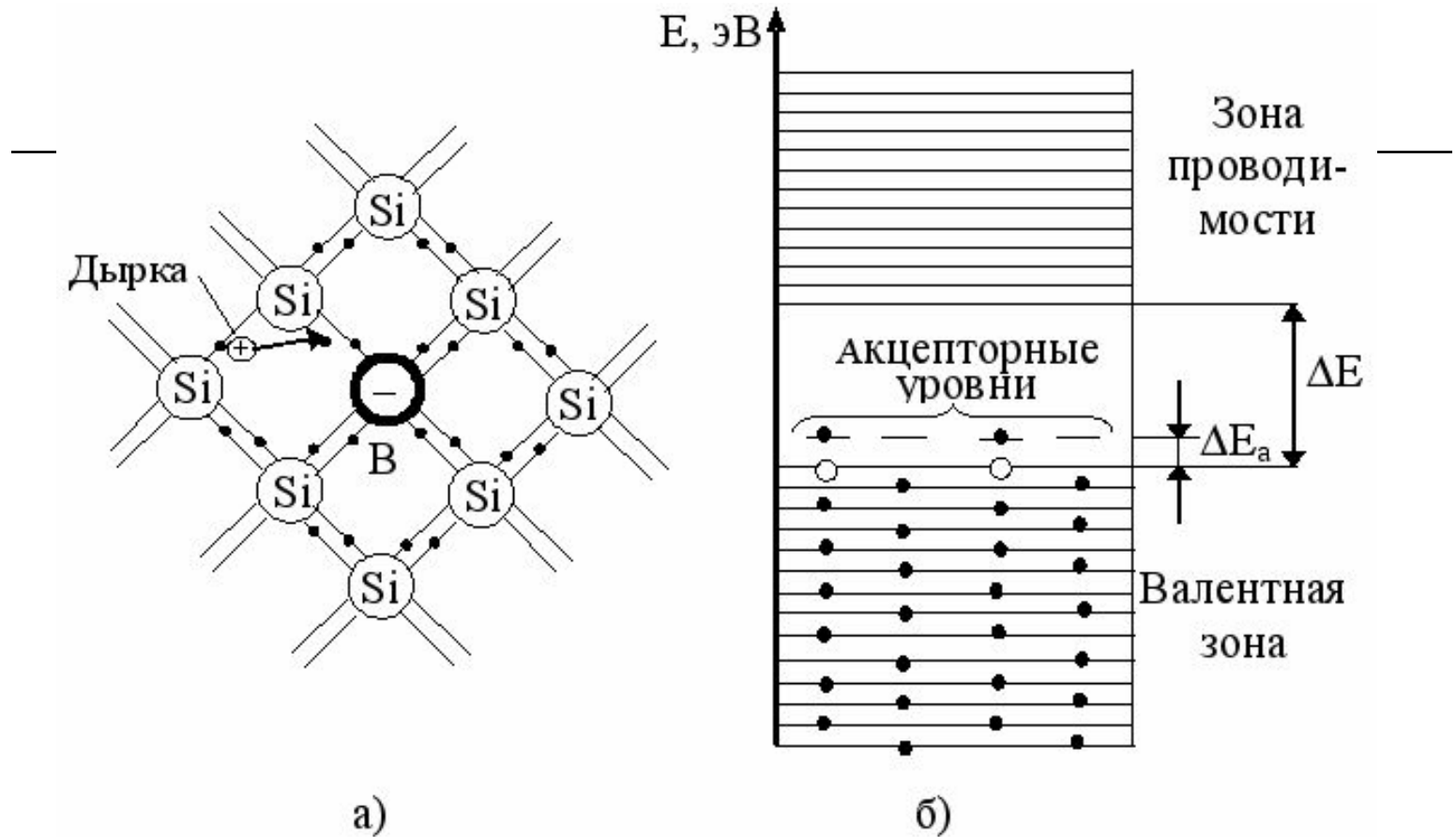
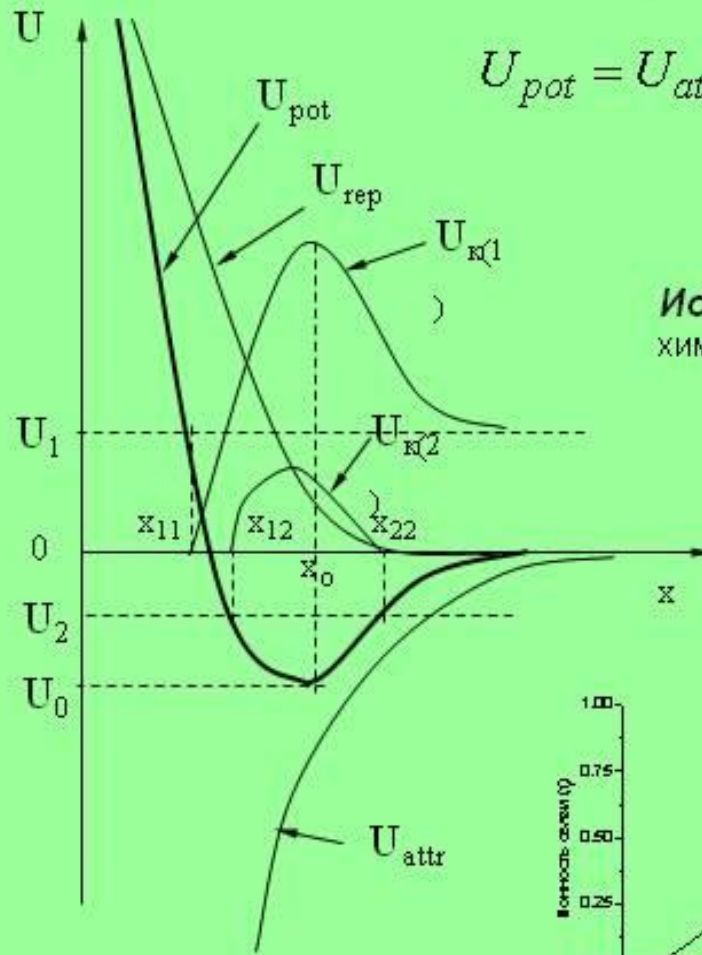


Рис. 8. Модель появления дырок в кремнии Si с акцепторной примесью бора В: а – на плоской схеме кристаллической решетки, б – на энергетической диаграмме

Ионные кристаллы



$$U_{pot} = U_{attr.} + U_{rep} = -\frac{a}{x^m} + \frac{b}{x^n}$$

$$U_{kin(1)} = U_1 - U_{pot} = \frac{mv^2}{2} \geq 0$$

Ионные кристаллы обладают преимущественно ионной химической связью.

$$U = -\frac{Az_1z_2}{r} + B \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$$

В структуре NaCl

$$A = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots = 1.74756$$

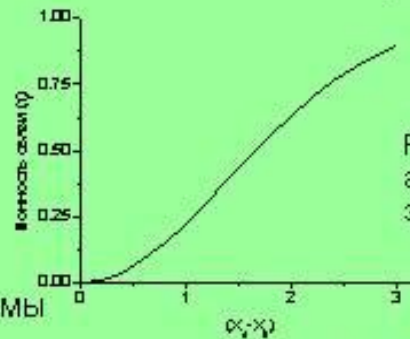
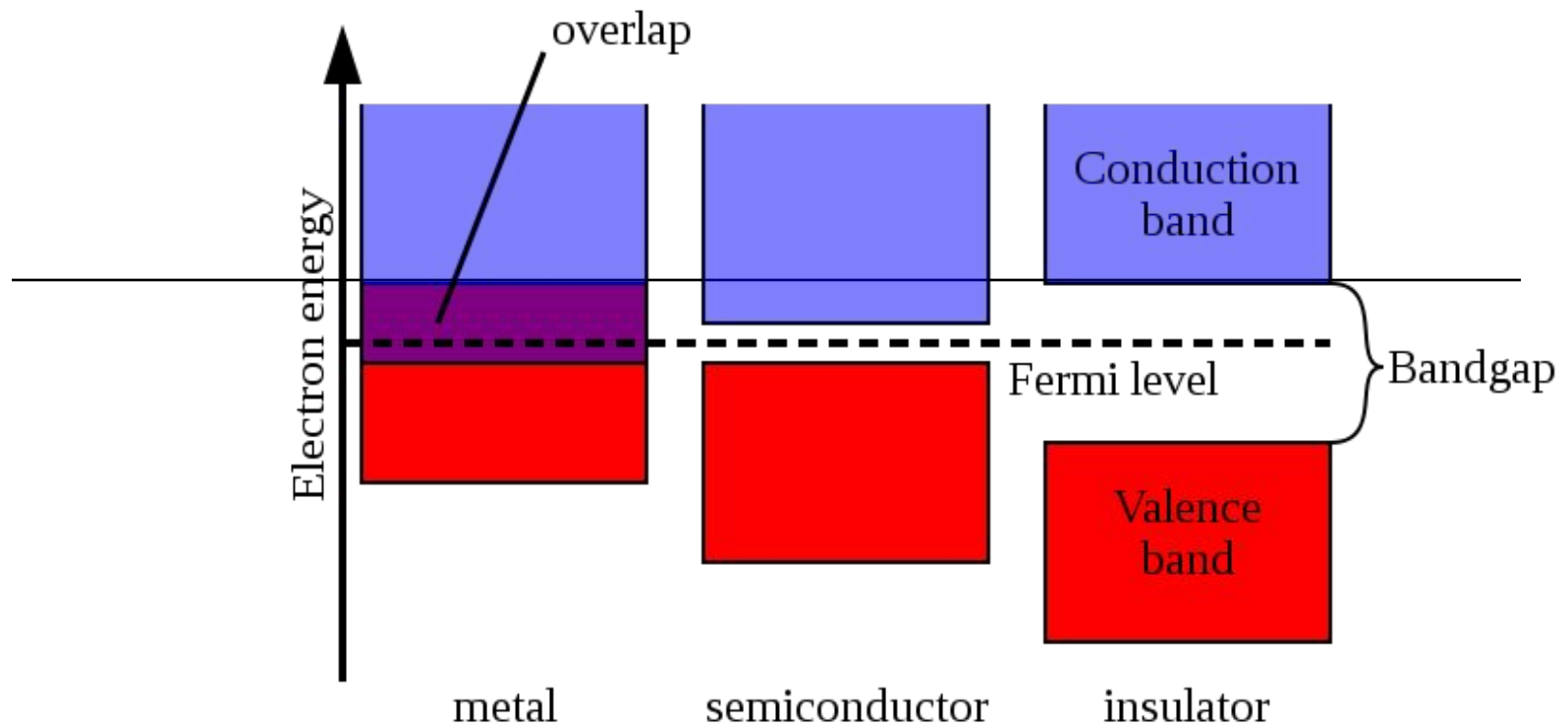


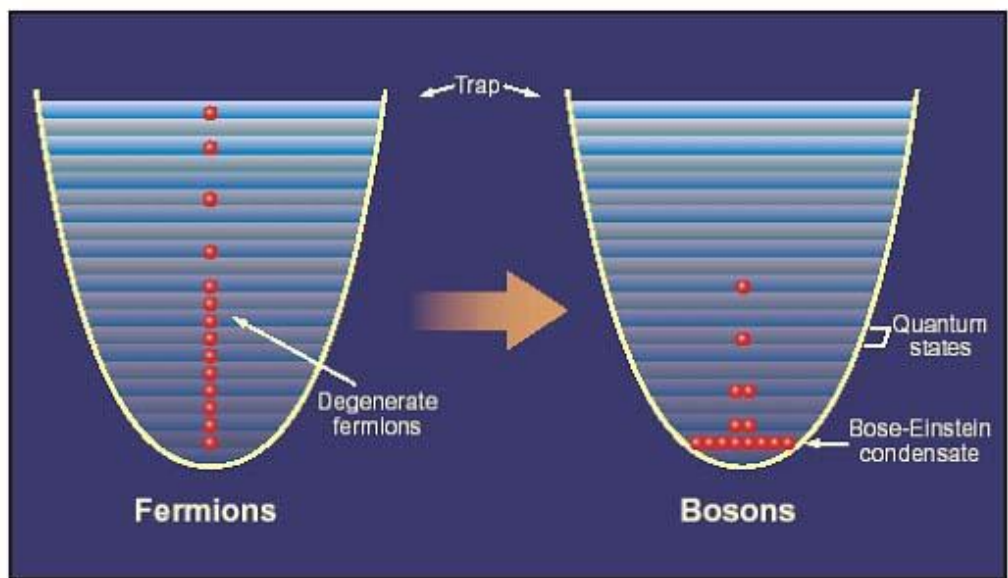
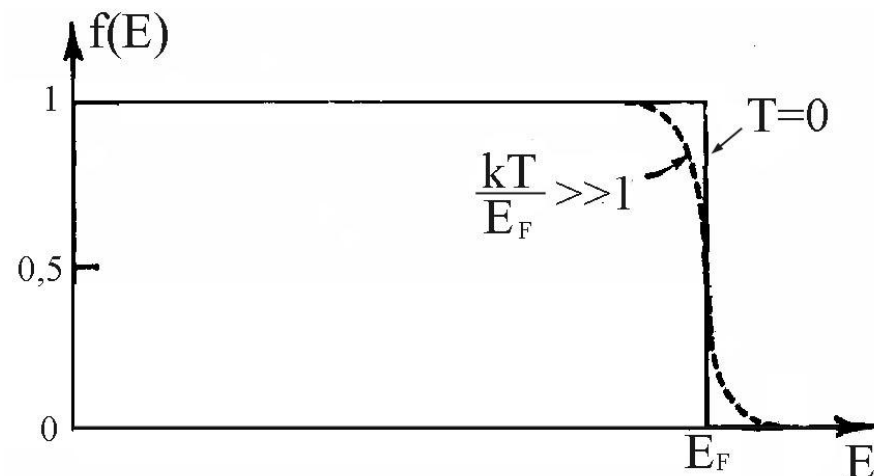
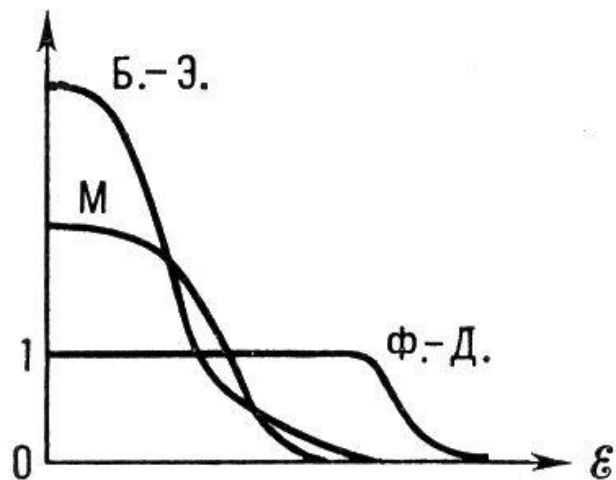
Рис. 2. Зависимость степени ионности связи атомов А и В в кристалл от разности их электроотрицательностей.

Рис.1. Энергетическое состояние системы двух взаимодействующих частиц.



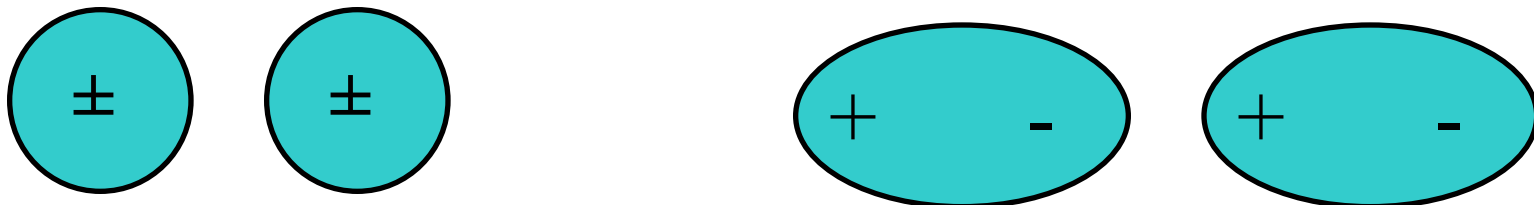
Металлическое состояние может возникнуть только в результате перекрытия атомных орбиталей и образования многоцентровых орбиталей, приводящих к полной или частичной коллективизации валентных электронов. Таким образом, металл, если исходить из концепции первоначально связанных атомных электронных орбиталей, можно представить как *систему положительно заряженных ионов, объединенных в одну гигантскую молекулу с единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей.*

Распределения Ферми-Дирака, Бозе-Эйнштейна и Максвелла

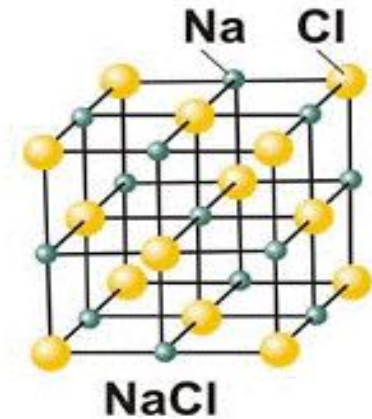
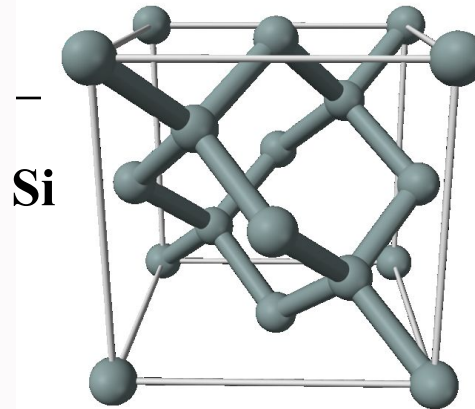
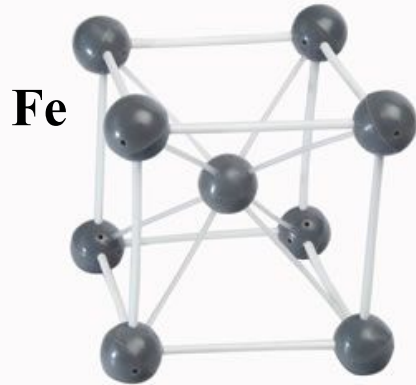


Молекулярные кристаллы – твердые тела, в узлах кристаллической решетки которых располагаются либо одинаковые молекулы с насыщенными связями (H_2 , Cl_2 , ...), либо атомы инертных газов (Ar , Ne , ...). Частицы удерживаются слабыми силами Ван-дер-Ваальса, энергия связи $U_0 \approx -0,02-0,15$ эВ, вследствие чего кристаллы имеют очень низкие температуры плавления.

Схема образования (возникновение диполей вследствие флуктуации электронных облаков)

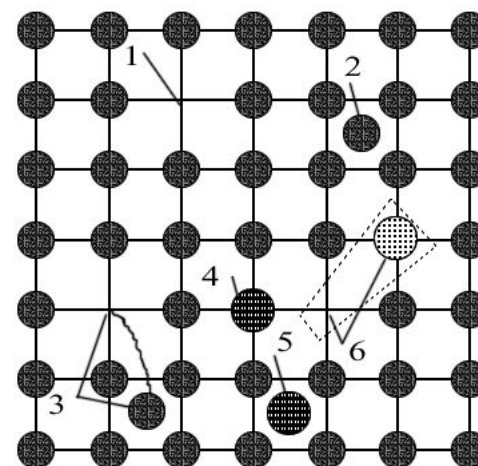
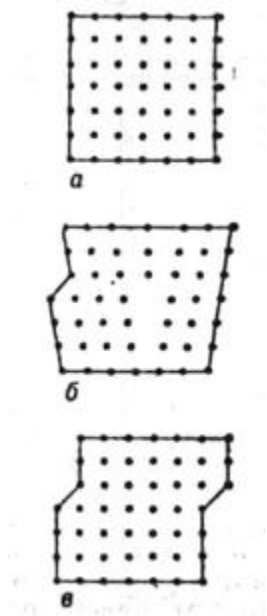


Дефекты кристаллической решетки



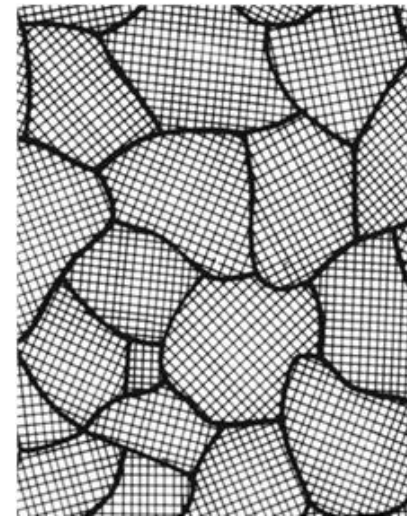
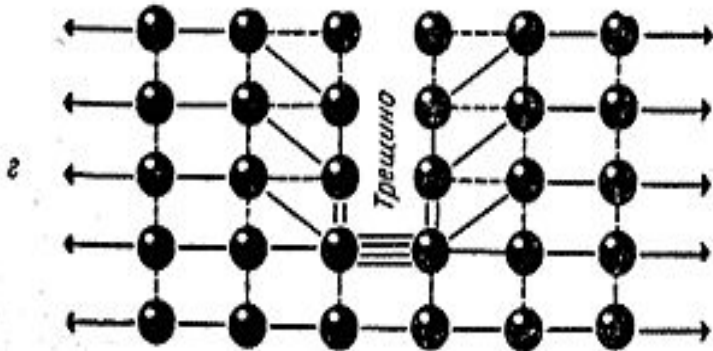
Характер изменений (упругая или пластическая деформация, или же разрушение при заданной температуре зависит от химической природы вещества

Дефекты в кристаллах



Согласно современной теории прочности прочность реальных твердых тел определяется двумя факторами:

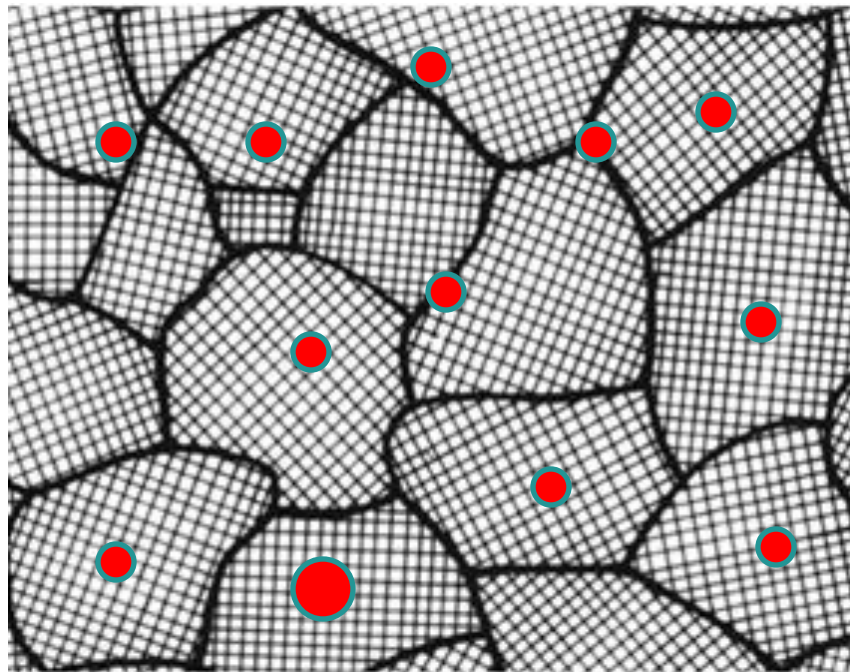
1. **Структурная неоднородность** – в реальном кристаллическом твердом теле всегда существуют области с ослабленными межатомными связями. Это могут быть границы зерен, стыки и др. При приложении внешних напряжений в этих областях возникают области – концентраторы напряжений в которых могут возникнуть напряжения близкие к пределу прочности при внешних напряжениях существенно ее меньших.



Блочная структура кристалла

2. Динамическая гетерогенность .

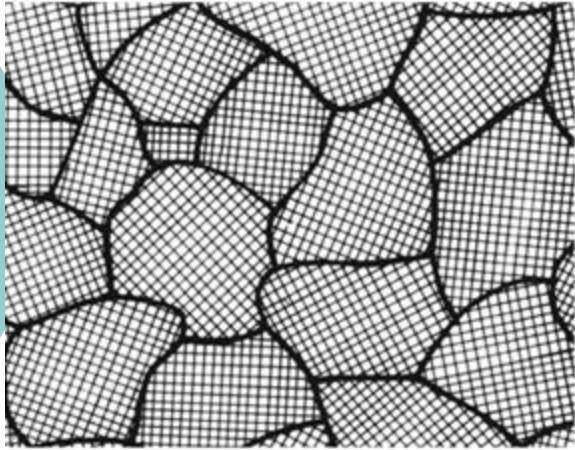
кроме структурной неоднородности твердым телам присуща также и динамическая гетерогенность обусловленная наличием термических флуктуаций.



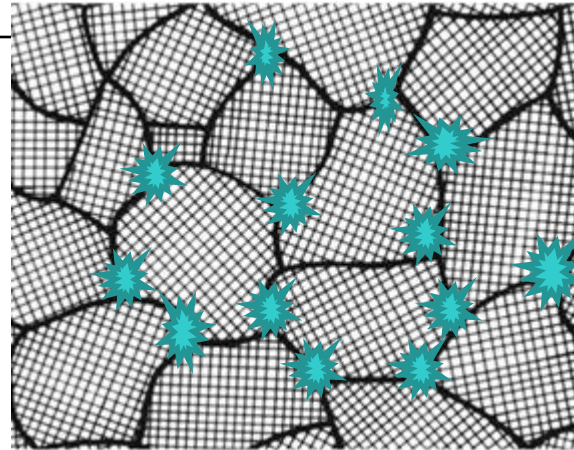
В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974), 560 с.

флуктуационный разрыв межатомных связей в реальных твёрдых телах

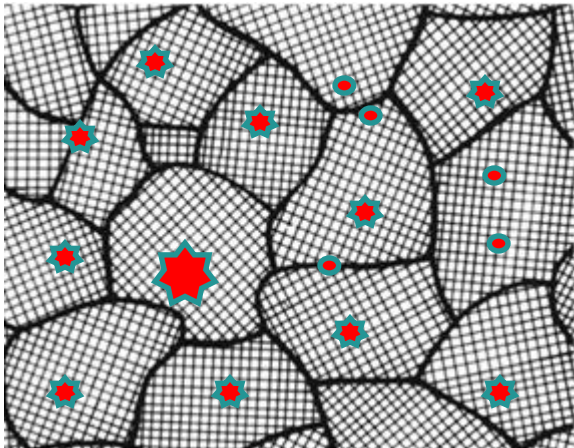
$T \approx 0$ $P = 0$



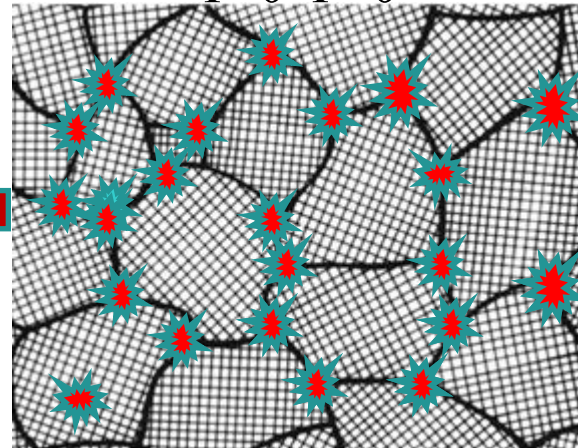
$T \approx 0$ $P > 0$



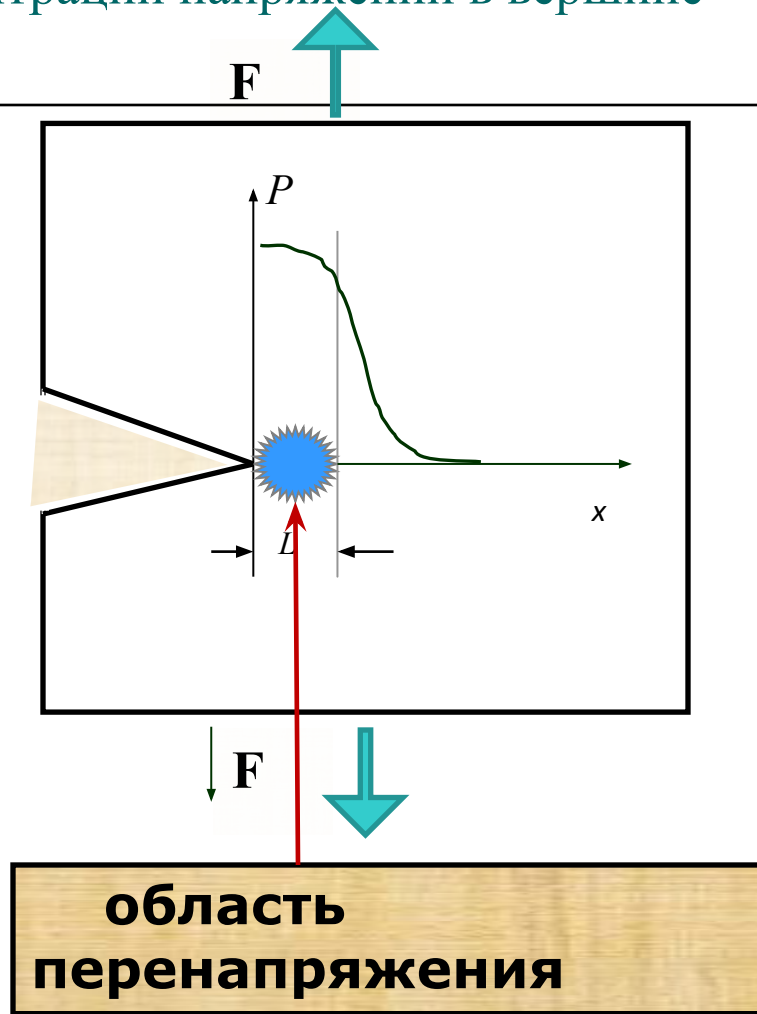
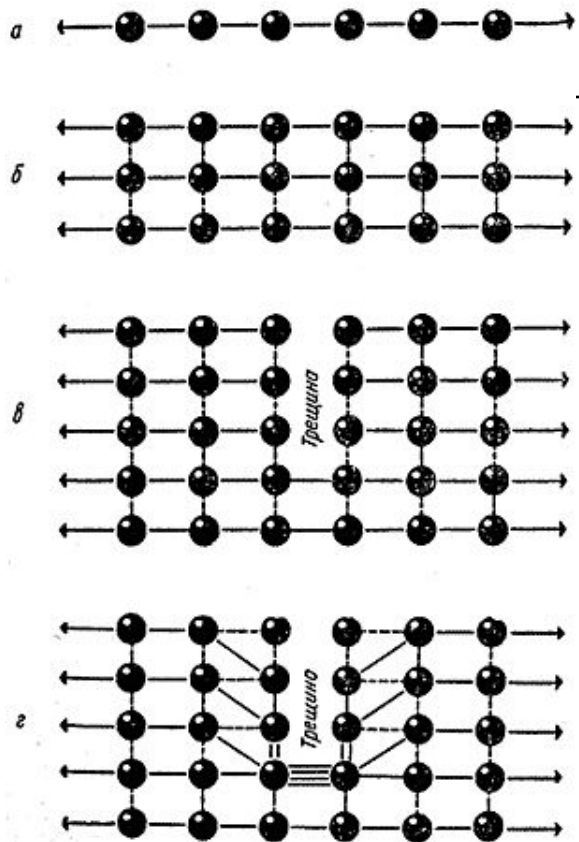
$T > 0$ $P = 0$



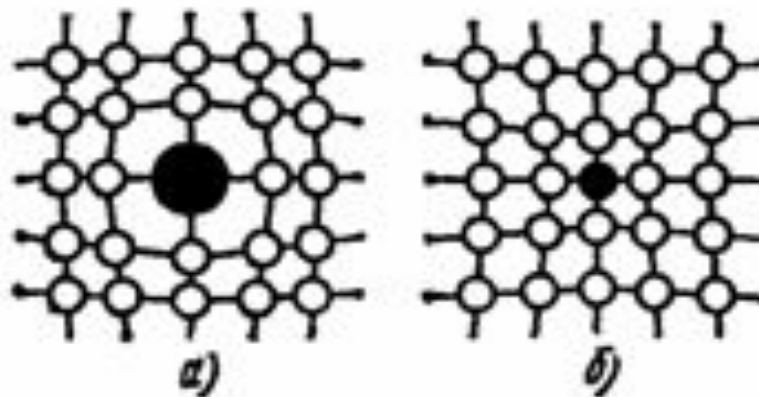
$T > 0$ $P > 0$



Механизм Возникновение концентрации напряжений в вершине



Дефекты решетки



Искажения кристаллической решетки

в твердых растворах замещения:

а – атом растворенного компонента больше атома растворителя

б – атом растворенного компонента меньше атома растворителя

