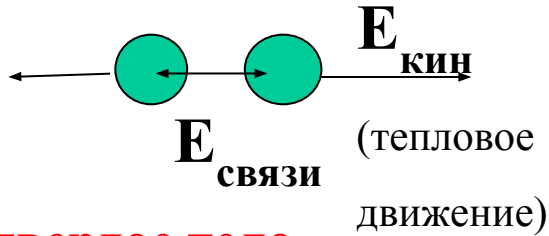


3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ЖИДКОСТЯХ

3.1 Агрегатные состояния



• **твердое тело**

$$E_{\text{кин}} < E_{\text{связи}}$$

(форма, объём тв. тела)

• **жидкость**

$$E_{\text{кин}} \approx E_{\text{связи}}$$

(расстояние между частицами сравнимо с их диаметрами $\rightarrow$ вклад межмолекул. взаимодей. в $E_{\text{связи}}$; объём жидкости)

• **газ**

$$E_{\text{кин}} > E_{\text{связи}}$$

(броуновское движение частиц, нет формы, объема)

Вещество	Фазовый переход					
	плавление $\leftrightarrow$ кристаллизация			испарение(кипение) $\leftrightarrow$ конденсация		
	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0_{\text{пл}}$	$\Delta S^0_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^0_{\text{исп}}$	$\Delta S^0_{\text{исп}}$
N_2	-210	0.721	11.4	-195.8	5.59	72.4
CH_4	-182.5	0.938	10.4	-164	8.18	75.0
H_2O	0	6.013	22.0	100	40.683	109.07
C_6H_6	5.5	9.837	35.3	80.1	30.76	87.1
$\text{S}(\beta)$	119.3	1.72	4.4	445	9.2	12.8
Si	1415	49.8	29.5	3300	356	99.6
AgCl	455	13.2	18.1	1557	184	100.5
NaCl	801	28.2	26.3	1490	138	78.3
MgF_2	1263	58	37.8	2270	274	107.7
Na	97.9	2.60	7.01	886	90.1	77.7
Ag	960.5	11.3	9.2	2167	251	102.9
W	3420	35.1	9.5	5680	770	129.3

Среднее расстояние (размеры пространства) между частицами

Газ

для
одной
частицы

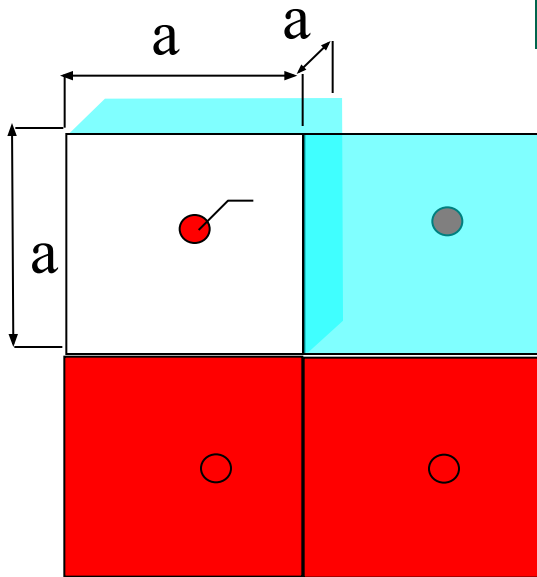
$$V_v = 22.4 \text{ л}$$

$$V = V_v / N_A$$

$$1 \text{ моль} \Rightarrow N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$$

$$a = \sqrt[3]{V} = 33 \text{ \AA}, \text{ ребро куба}$$

$$d_{N_2} \cong 3 \text{ \AA}$$

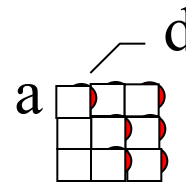


Кристалл (твёрдое в-во)

серебро $V_v = \frac{M}{\rho} = \frac{108}{10.50} = 10.3 \text{ см}^3$

$$a = 2.6 \text{ \AA}$$

$$d_{Ag} \cong 2.68 \text{ \AA}$$



Жидкость - бром (Br₂)

$$V_v = \frac{M}{\rho} = \frac{160}{3.12} = 51.2 \text{ см}^3$$

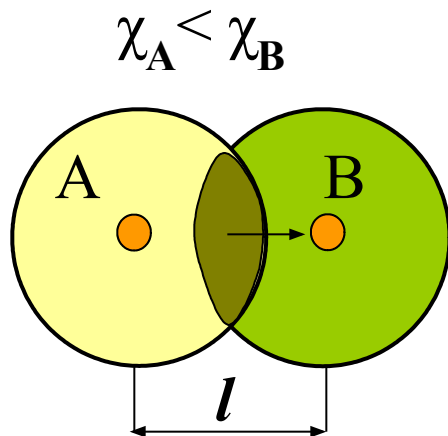
$$a = 4.4 \text{ \AA}$$

$$d_{Br_2} \sim 4.5 \text{ \AA}$$

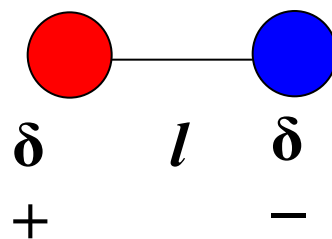
Межмолекулярное взаимодействие.

Полярность связи и дипольный момент молекулы

Полярность связи



Электрический
диполь



Дипольный момент

(мера полярности связи)

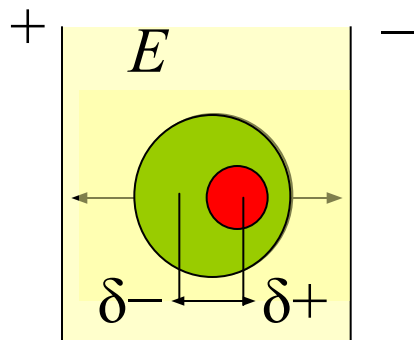
$$\mu = \delta \cdot l$$

[Кл·м], Дебай (D)

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

δ -заряд, l -длина диполя

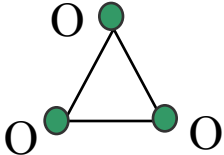
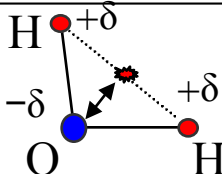
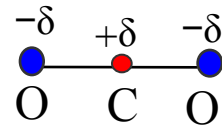
Поляризуемость неполярных молекул



$$\mu_{\text{и}} \propto \alpha \cdot E$$

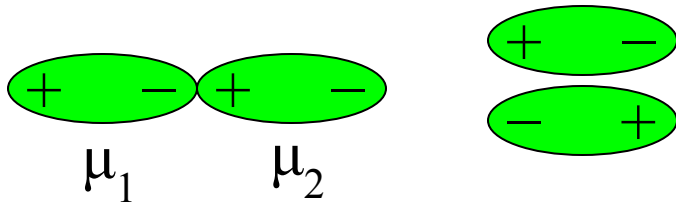
$\mu_{\text{и}}$ — индуцированный (наведенный) дип. момент
 α — коэффициент поляризуемости (поляризуемость)
 E — напряженность электрического поля

Дипольный момент молекул (зависит от их симметрии молекул)

Молекула	Дипольный момент связи, D	Дипольный момент молекулы, D	Строение молекулы
O_3	0	0	
H_2O	1,5	1,84	
CO_2	2,7	0	

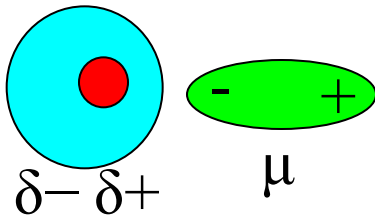
Силы Ван-дер-Ваальса [межмолекулярное взаимодействие - притяжение диполей (без обмена электронами)]

1. Ориентационный эффект (Кьезома) [взаимодействие(электростатическое притяжение) **пост.диполь – пост.диполь**] [полярные молекулы]



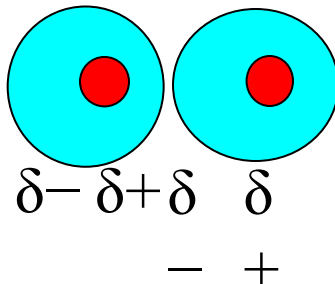
$$E_{\text{ор}} \propto -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^6 T}$$

2. Индукционный эффект (Дебая) [взаимодействие **постоянный диполь – наведенный(индуцированный) диполь**] [полярная – неполярная молекулы]



$$E_{\text{инд}} \propto -\frac{\mu^2 \cdot \alpha}{r^6}$$

3. Дисперсионный эффект (Лондона) [взаимодействие **мгновенных диполей**, за счет неравномерности электронн.плотности, колебания ядер] [неполярные молекулы]



$$E_{\text{дис}} \propto -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}$$

Относительный вклад каждой составляющей в энергию притяжения ($E_{\text{притяж}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}}$) при межмолекулярном взаимодействии для молекул с различным дипольным моментом μ

Молекула	Ориентационное	Индукционное	Дисперсионное	μ Кл·м	α м ³
	Вклад взаимодействия в энергию притяжения (%)			$\times 10^{30}$	
CO	< 0,01	0,1	99,9	0,33	1,926
HCl	14,4	4,2	81,4	3,47	2,561
NH ₃	44,9	5,3	49,7	4,94	2,145
H ₂ O	76,9	4,0	19,0	6,10	1,444

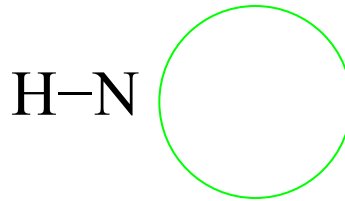
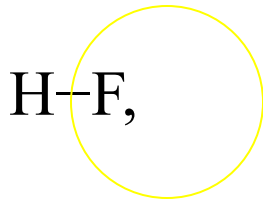
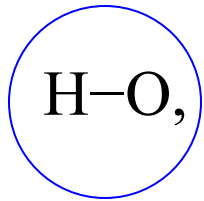
$$E = E_{\text{отталкив}} + E_{\text{притяж}} \quad \rightarrow \quad E_{\text{отталкив}} = Ar^{-n} \quad (n=12, A - \text{const})$$

$$E_{\text{притяж}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}} \quad \rightarrow \quad E_{\text{притяж}} = -Br^{-m} \quad (m=6, B - \text{const})$$

$E = Ar^{-12} - Br^{-6}$ – называют (12÷6) потенциал Леннард-Джонса, где E – энергия межмол.взаимод., $E_{\text{отталкив}}$ – энергия отталкивания межмолек. взаимодей.(при очень малых расстояниях $r \rightarrow 0$), $E_{\text{ор}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дис}}$ – составляющие энергии притяжения $E_{\text{притяж}}$ межмолекул.взаимодействия

Водородная связь

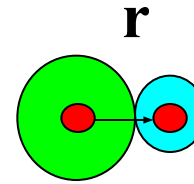
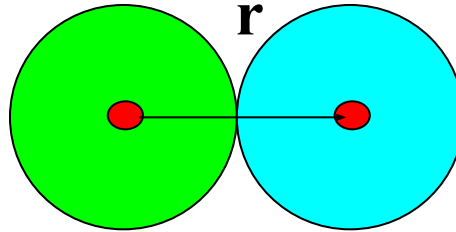
- Особый тип межмолекулярного взаимодействия



$$E \propto -\frac{\delta^2}{r^6}$$

1. $r \ll$

небольшой размер атомов,
больше энергия связи E

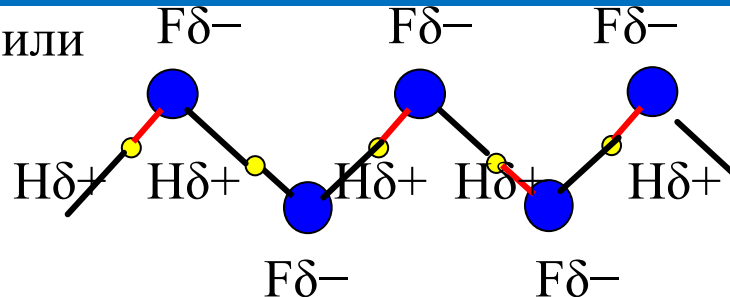
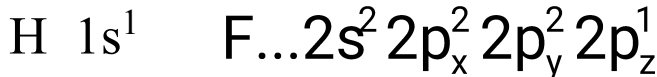


2. $\delta \gg$ для $\chi_{O,F,N}$ — **max** избыточный заряд δ на атомах — большая поляризация связи (сильное диполь-дипольное ориентационное взаимодействие), большая E водородн. связи

3. частично ковалентная составляющая E связи по донорно-акцепторному механизму — энергия водород.связи больше энергии межмолек.взаимод.

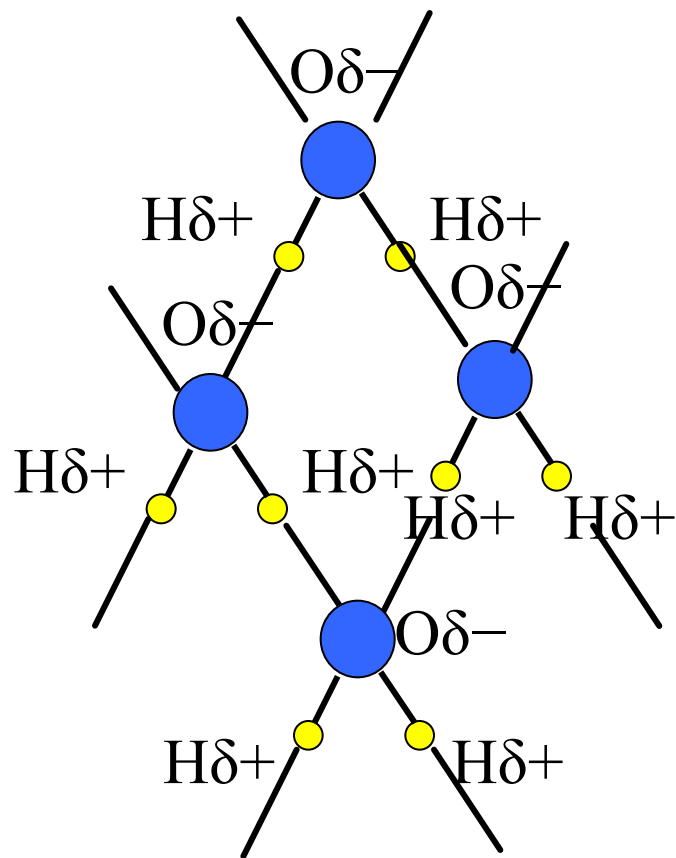
• Энергия водородн.связи ~100 кДж/моль (силы Ван-дер-Ваальса ~10-20 кДж/моль)

Пример: HF образование ассоциатов или цепей



Молекула воды H_2O -

[4 водородн.связи: две между атомом **О**(донор) и атомами **Н** двух соседних молекул воды, ещё две – за счет двух атомов **Н** (акцепторы)]-упорядоченная структура в кристалл.состоянии



Длина связи $\text{O} - \text{H}$ 0,99 А

Длина связи $\text{O} \cdots \text{H}$ 1,77 А

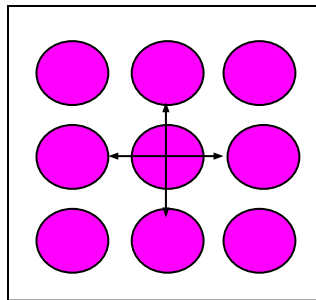
Угол связи $104,5^\circ$

3.3 Твердые тела. Химическая связь в твердом теле. $E_{\text{кин}} <$

$E_{\text{связи}}$ (частицы в фиксирован. положениях в пространстве, вокруг которых они совершают колебат.и вращат. движения)

по характеру
распределения
частиц в
пространстве:

Кристаллические(периодичность)

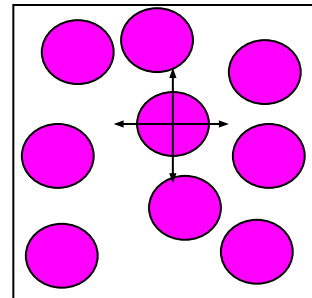


$\Sigma E_i - \min$ (плотн.
упаковка частиц);
твердое $\rightarrow$ жидкое
- скачек $T_{\text{пл}}, \Delta H_{\text{пл}},$
 $\Delta S_{\text{пл}}$

• монокристаллы

• поликристаллы

Аморфные(хаотичность)



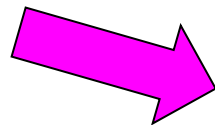
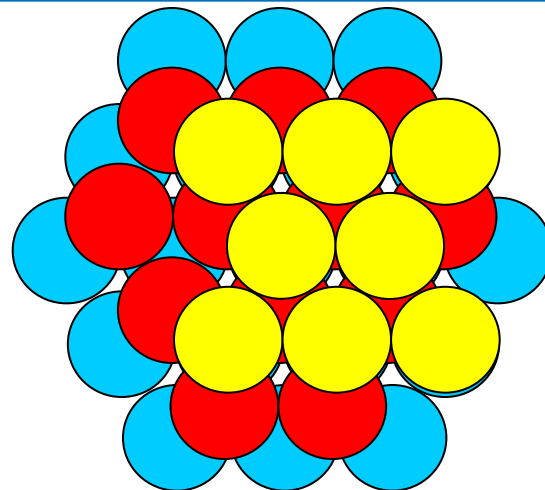
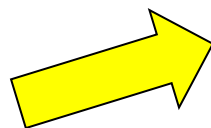
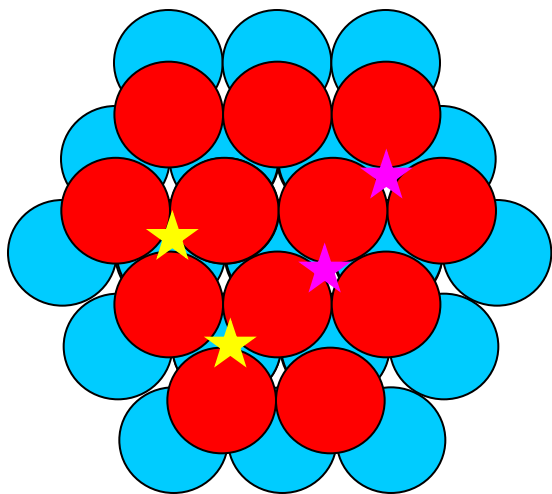
$\Sigma E_i > E_{\min}$
твердое $\rightarrow$ жидкое
- плавно

• стекла

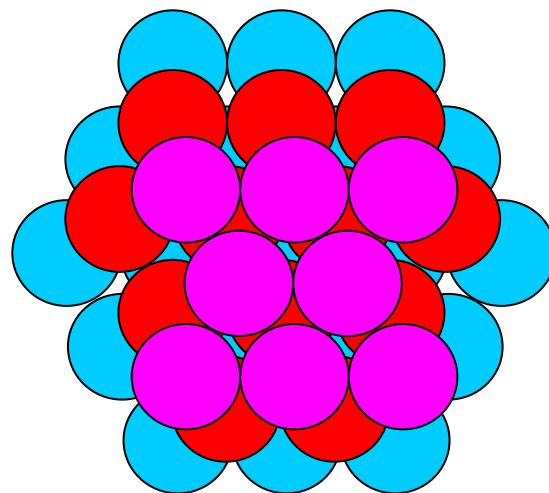
• мелкодисперсные
порошки

Типы плотнейшей упаковки кристаллов - упаковка твердых шаров – каждый шар окружен шестью соседними)
($\Sigma E_i - \min$ - минимум энергии кристаллов)

Слои: 1-2-1-2...(↑) - ГПУ
(гексагональная плотная упаковка)



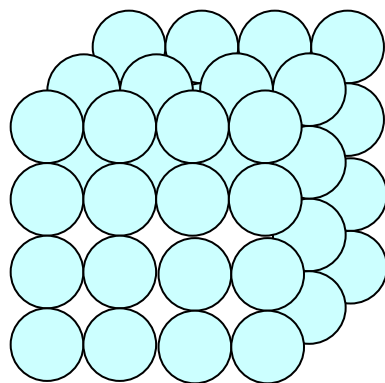
Слои: 1-2-3-1-2-3...(↑) - КПУ
(кубическая плотная упаковка)



3.4 Кристаллы

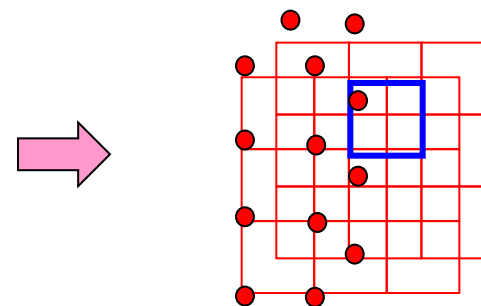
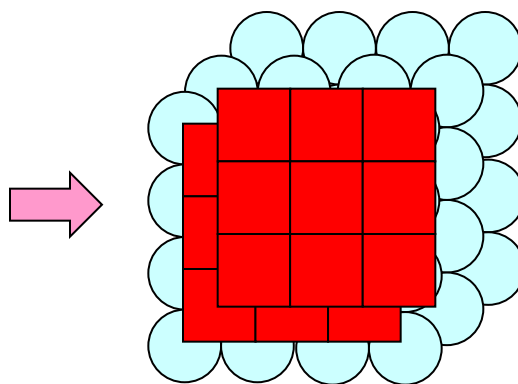
(тела, которые вследствие строго определенного внутр.строения имеют самопроизвольно образующуюся форму, ограниченную плоскими гранями)

Кристалл –
плотнейшая упаковка шаров

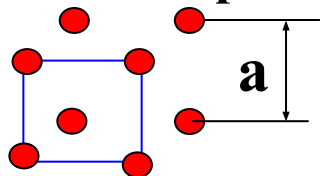


$$\Sigma E_i - \min$$

Кристаллическая решетка (линии через центры частиц)



Элементарная ячейка-миним.фрагмент кристалл.решетки(структурн.единица кристалла - параллелепипед). Её характеризуют:



a, b, c - постоянные решетки (размеры ячейки),

α, β, γ - углы между ребрами

● - **узел решетки** (пересечение линий) в котором располагаются частицы, образующие решетку

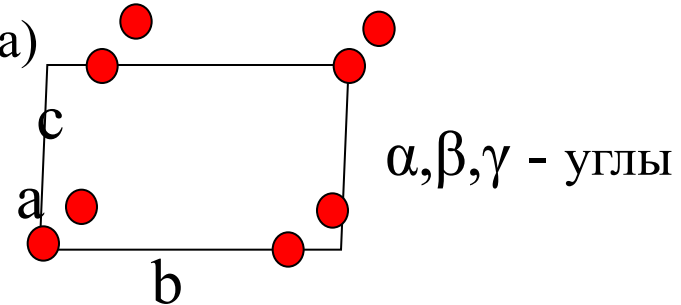
Элементарные ячейки- структурные единицы кристалла (различные варианты параллелепипедов)

• 7 классов (сингоний) ячеек, которым соответствуют кристалл. решетки

1. триклинная (самая несимметр. решетка)
($a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)

.....

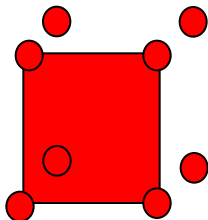
7. кубическая (самая симметричная)
($a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)



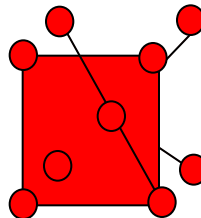
• 14 типов элементарных ячеек

• Координационное число (КЧ) - число ближайших соседних частиц (6, 8, 12)

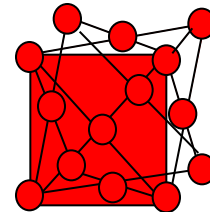
Кубические элементарные ячейки



ПК (простейшая
кубическая) КЧ=6



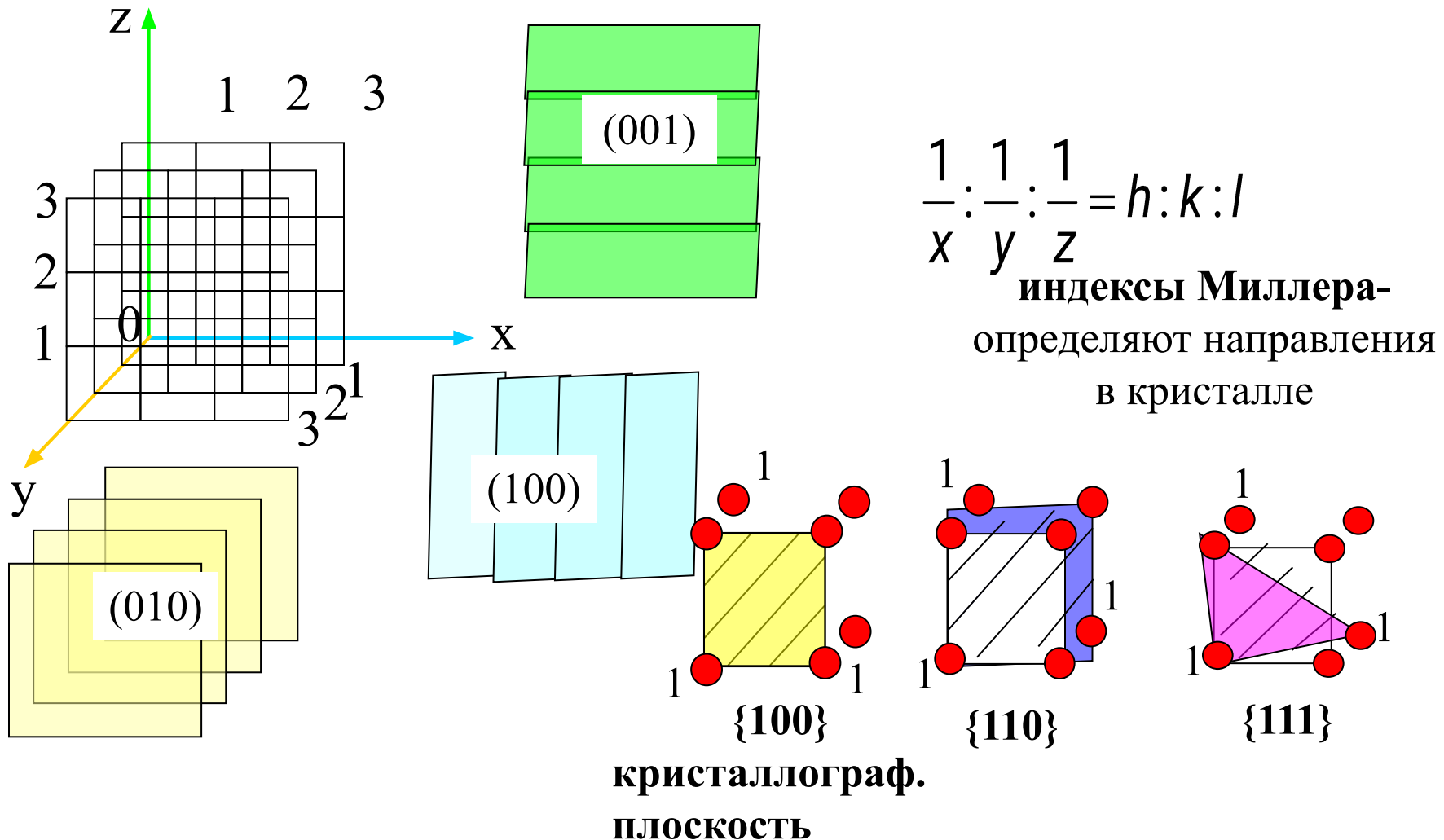
ОЦК (объемно-
центрированная) КЧ=8



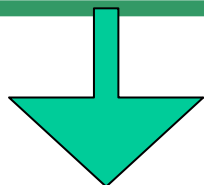
ГЦК (гранецентри-
рованная) КЧ=12

Анизотропия свойств; полиморфизм (аллотропические модификации) монокристалла

- зависимость физико-химических свойств кристалла от выбранного в нем направления [кристаллографической ориентации(плоскости)]; - существование различных типов кристалл. решеток одного и того же вещества при различных внешних условиях (Т, Р)



3.5 Типы кристаллов



**Ковалентные
(атом-ные)**

молекулярные

ионные

металлические

**Типы химической
связи в кристаллах**

**ковалентная
химическая связь**

**силы
Ван-дер-Ваальса,
водородные связи**

**ионная
химическая связь**

**металлическая
химическая связь**

**Расположение
частиц (атомов,
молекул или ионов)
в кристалле**

**в направлении
перекрывания
валентных АО**

**законы плотнейшей
упаковки
 $\Sigma E_i - \min$**

Ковалентные (атомные) кристаллы

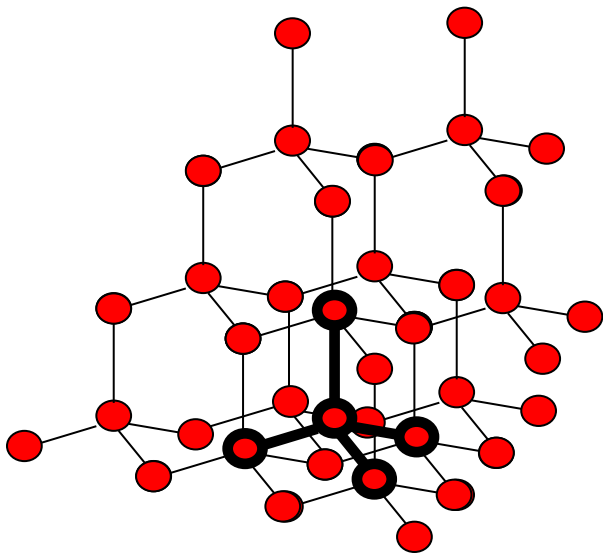
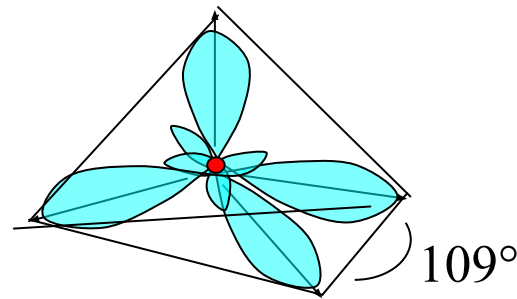
(образуют атомы с одинаковой или близкой электроотрицательностью за счет ковалентной связи; число связей атома (соседей атома) определяется его валентностью); расположение соседей – направленностью валентных АО

Пример: углерод - $C\ 2s^2 2p^2$

1) алмаз - sp^3 Гибридизация АО

(тетраэдр)

4 связи — за счет 4-х $4sp^3$ ГАО



Изоэлектронные C атомы
Si, Ge ($ns^2 np^2$)

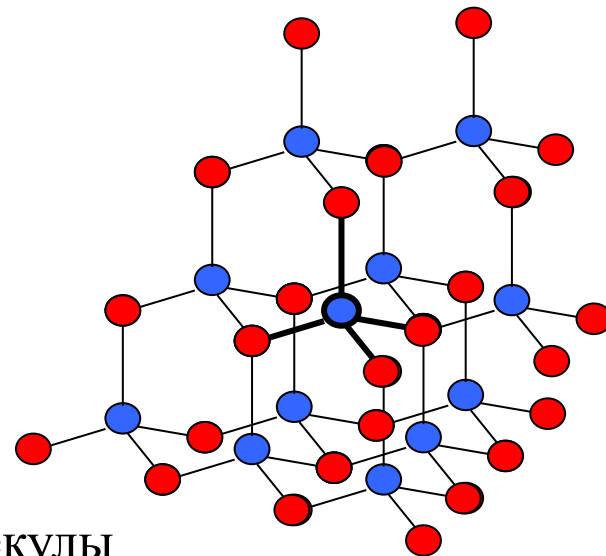
- аналогичные
алмазоподобные решетки

Карборунд
(карбид
кремния)

C $2s^2 2p^2$
Si $3s^2 3p^2$

Изоэлектронные молекулы
**нитрид бора (4-я связь по
дон.акцепт.механизму**

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



арсенид галлия

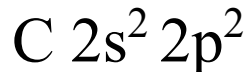
Ga $4s^2 4p^1$
As $4s^2 4p^3$

ковалентные кристаллы

2) графит - sp^2 – гибридизация

(плоский правильный треугольник) →

гексагональная сетка в плоскости



3 связи—за счет трёх sp^2

ГАО

+ 1 связь - p АО

Кристалл графита –набор

связанных плоскостей;

пространственные наноструктуры

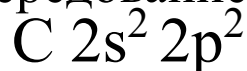
графита - цилиндры

(нанотрубки), сферы (фуллерены),

3) карбин - sp – гибридизация (линейная)

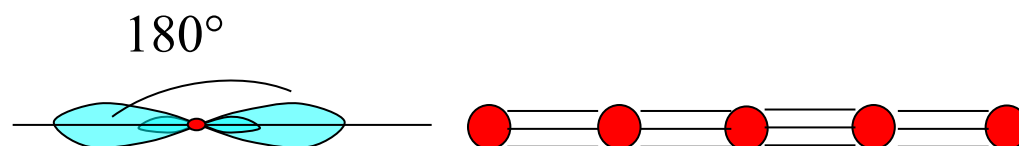
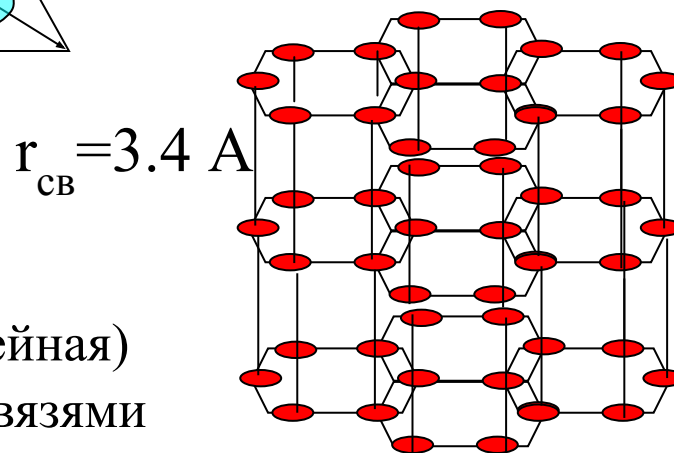
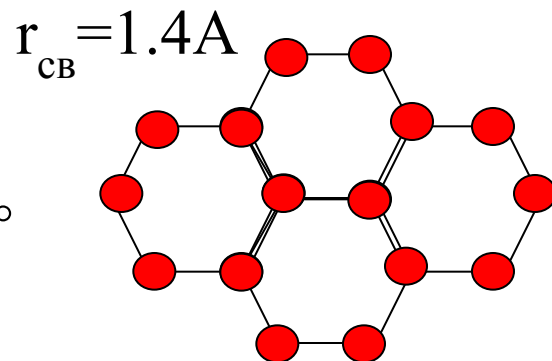
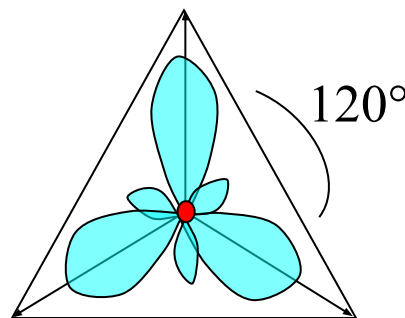
Углерод в линейных цепочках с двойными связями

или чередование одинарных и тройных связей



2 связи - $2sp$ ГАО +

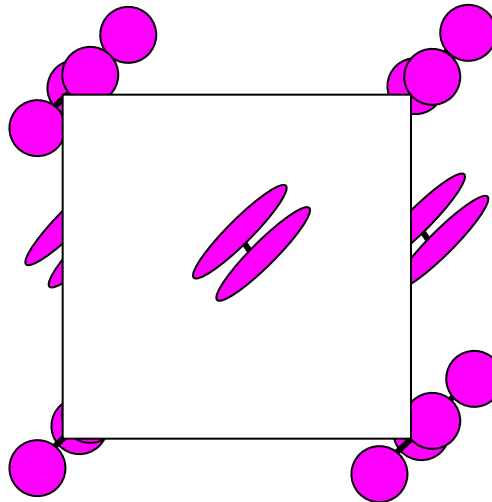
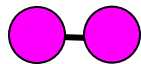
2 связи – p АО



Молекулярные кристаллы

(молекулы в узлах кристаллической решетки)

молекула I_2
 $r_{\text{св}} = 2.67 \text{ \AA}$
 σ -связь



кристалл I_2
 $r_{I-I} = 2.67 \text{ \AA}$ - σ -связь

силы Ван-дер-Ваальса

$$r_{I_2-I_2} = 3.60 \text{ \AA}$$

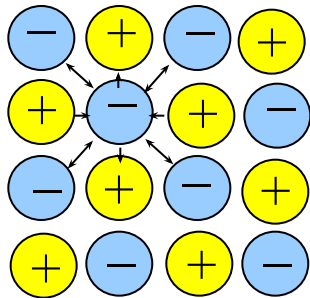
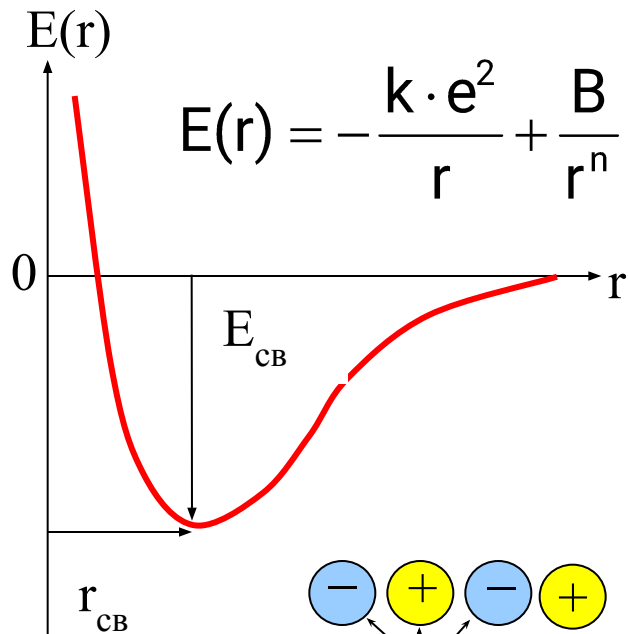
$$r_{I_2-I_2} = 4.40 \text{ \AA}$$

(в зависимости от
направления в кристалл.
решетке)

**У кристаллов низкая $T_{\text{пл}}$,
твёрдость,
неэлектропроводны**

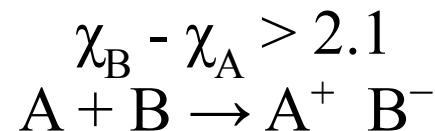
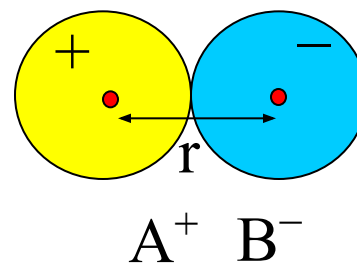
Ионные кристаллы. Ионный тип и энергия хим.связи

$$E_{\text{пр}} = -\frac{k \cdot e^2}{r} \quad \text{Кулон} \quad E_{\text{от}} = \frac{B}{r^n} \quad \text{Борн}$$



A - постоянная Маделунга

n - коэффициент борновского отталкивания



при $r = r_{\text{CB}} \quad E = E_{\text{CB}}$

$$\frac{dE}{dr} = \frac{k \cdot e^2}{r^2} - \frac{n \cdot B}{r^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{k \cdot e^2 \cdot r_{\text{CB}}^{n-1}}{n}$$

$$E_{\text{CB}} = -\frac{k \cdot e^2}{r_{\text{CB}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Уравнение Борна

$$E_{\text{CB}} = -\frac{A \cdot N_a \cdot k \cdot e^2}{r_{\text{CB}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Энергия ионной кристаллической решетки

(больше, чем в молекул.кристаллах и сравнима с энергией ковалентных связей в атомном кристалле)

Механическая прочность, $T_{пл}$ ионн.кристалла выше, чем у молекулярного, но ниже, чем у атомного (ковалентного)

Ионная связь ненасыщенная, ненаправленная, дальнodelствующая

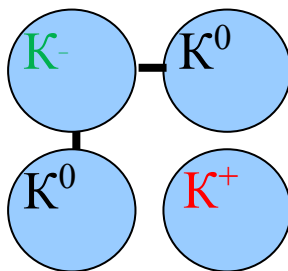
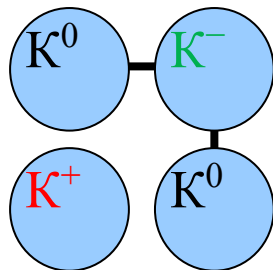
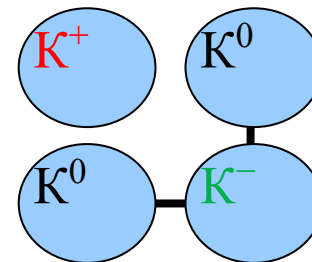
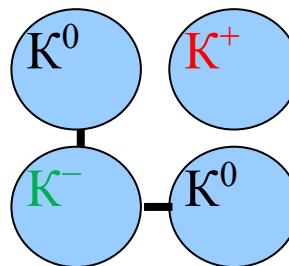
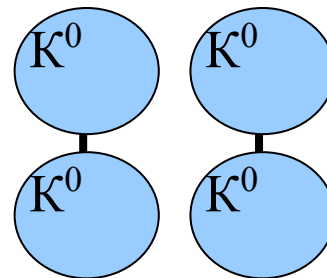
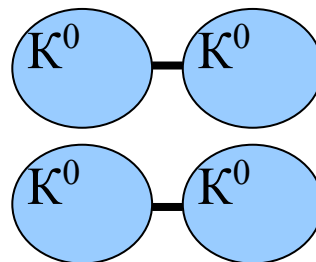
Кристалл	Уравнение Борна	ТД расчет	Эксперимент
	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль
NaCl	749.1	768.7	757.8
NaBr	712.7	733.6	744.0
NaI	667.1	688.9	693.9

Хим.связь в металлических кристаллах

- $\chi_A \equiv \chi_A$ -ковал.кристалл;
- КЧ 8-12-ионн.кристалл -
плотнейшая упаковка
- $E_{\text{св}} > E$ межмолек.взаимод.

Метод валентных связей (2-х мерный кристалл К):

Резонансные структуры



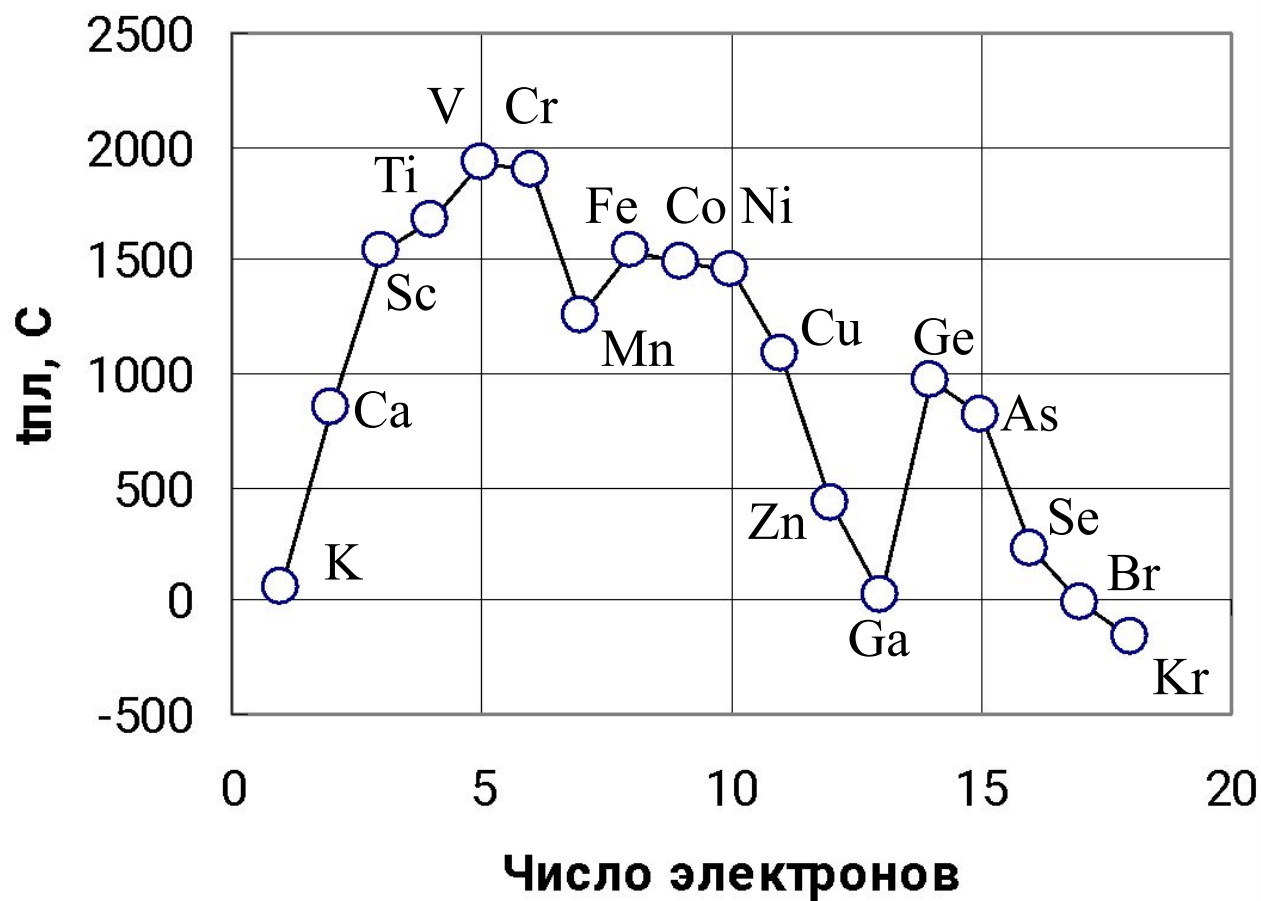
$K^0 .. 4s^1 3d^0 4p^0$ (металлические орбитали)
 $K^- .. 4s^1 3d^1 4p^0$; $K^+ 4s^0 3d^0 4p^0$

Хим.связь в Ме - суперпозиция резонансов (положение связей между атомами соответствует всем структурам сразу, а не к-л конкретной). Таким образом положение хим.связей (валентные электроны) **делокализовано** в пространстве (принадлежит не конкретн. атому, а всему кристаллу - связь «мерцает» в кристалле). Резонансы обусловлены наличием свободных (металлических) орбиталей у атома Ме

Свойства элементов IV периода

n_3	Электронная конфигурация элемента		КР	$t_{пл},$ °C	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль	НВ, МПа	$t_{кип},$ °C	$\Delta H_{кип},$ кДж/моль
1	K	s^1	ОЦК	63,55	2,3	-	760	89,4
2	Ca	s^2	ГЦК	842	8,4	300	1485	152
3	Sc	$s^2 d^1$	Гекс.	1541	14,1	550	2850	315
4	Ti	$s^2 d^2$	ГПУ	1668	15	600	3330	410
5	V	$s^2 d^3$	ОЦК	1920	23,0	800	3400	443
6	Cr	$s^1 d^5$	ОЦК	1890	21,0	1000	2680	398
7	Mn	$s^2 d^5$	ОЦК	1245	12,6	-	2070	227
8	Fe	$s^2 d^6$	ОЦК	1539	13,77	800	3200	350
9	Co	$s^2 d^7$	Гекс.	1494	16,3	1550	2960	376
10	Ni	$s^2 d^8$	ГЦК	1455	17,5	800	2900	370
11	Cu	$s^1 d^{10}$	ГЦК	1084	12,97	400	2540	302
12	Zn	$s^2 d^{10}$	ГПУ	419,5	7,24	-	906	115
13	Ga	$s^2 d^{10} p^1$	Ромб.	29,75	5,59	60	2403	256
14	Ge	$s^2 d^{10} p^2$	ПК	958,5	37	-	2850	343
15	As	$s^2 d^{10} p^3$	Гекс.	817	21,8	-	Субл.	33
16	Se	$s^2 d^{10} p^4$	Гекс.	221	6,7	710	685,3	30
17	Br	$s^2 d^{10} p^5$		-7,25	10,6	-	59,8	29,6
18	Kr	$s^2 d^{10} p^6$		-157	1,64	-	-153	9,0

Температура плавления элементов 4 периода



Зонная модель твердого тела [кристалл - макромолекула из N одинаковых атомов имеющих s- и p- АО, формирующие ЛКАО – МО и энергетические зоны]

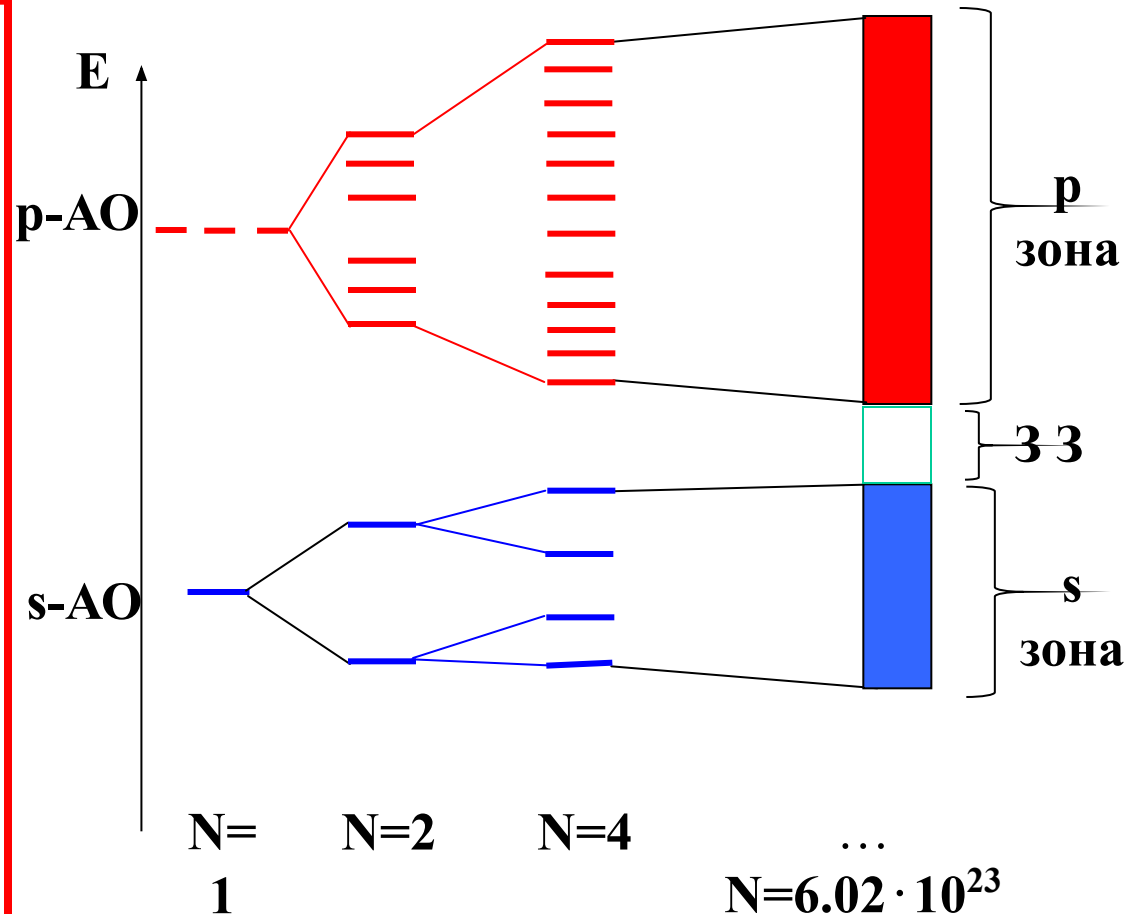
Зонная модель подобна методу МО - для описания поведения электронов в кристаллах

В методе МО

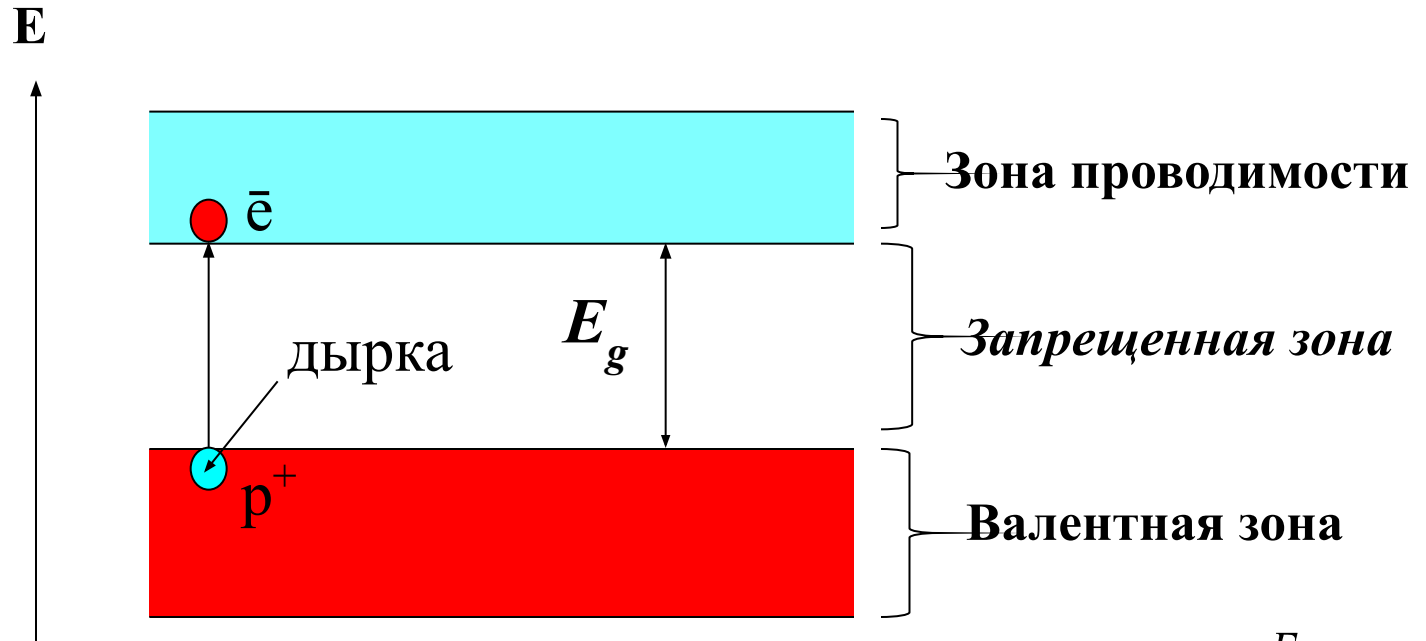
- число МО равно числу АО;
- принцип минимума энергии, запрет Паули, правило Хунда при заселении электронами МО

В зонной модели

- Зоны
- валентная [полностью заполненная (заселенная) эл-нами)], проводимости (свободная или частично заполненная), запрещенная зона; ширина зоны (эВ)



Энергетическая диаграмма зон



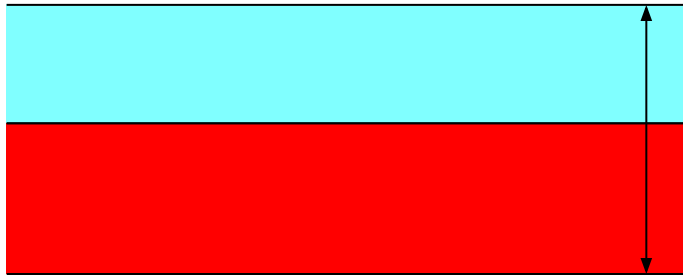
Понятия: Вероятность p перехода электрона через ЗЗ $p \approx \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right)$

заселенность зоны; E_g – ширина ЗЗ; электропроводность σ

$\sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}}$ $\bar{e}$ – заряд, μ – подвижность, $N_{\bar{e}}$ – число свободных электронов

Металлы

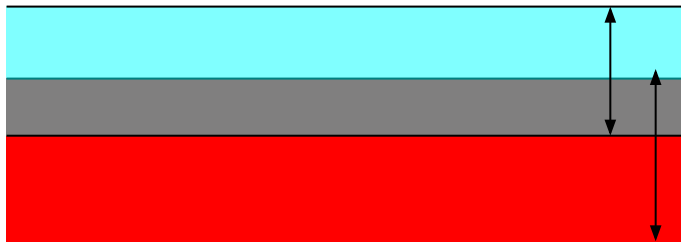
а)



ЗП
ВЗ

$E_g = 0$ или $E_g < 0,08$ эВ
При $T=300\text{K}$, $3kT=0,078\text{эВ} \Rightarrow$
ширина $33 E_g$ меньше
энергии тепловых колебаний
кристалл.решетки

б)



ЗП
ВЗ

Электропроводность σ

$$\sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}}$$

$\bar{e}$ - заряд, μ - подвижность,

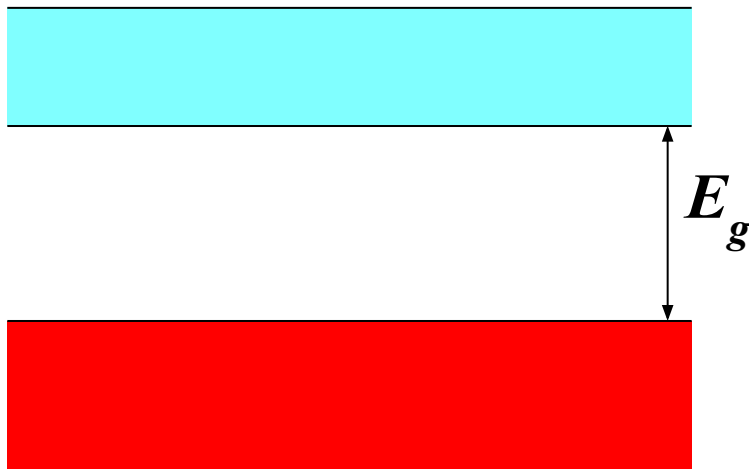
$N_{\bar{e}}$ - число свободных электронов

$$(\sigma = \frac{1}{R})$$

$$N_{\bar{e}} \sim N_A - \text{const}$$

при $T \uparrow \Rightarrow \mu \downarrow$
 $\Rightarrow \sigma \downarrow$

Диэлектрики



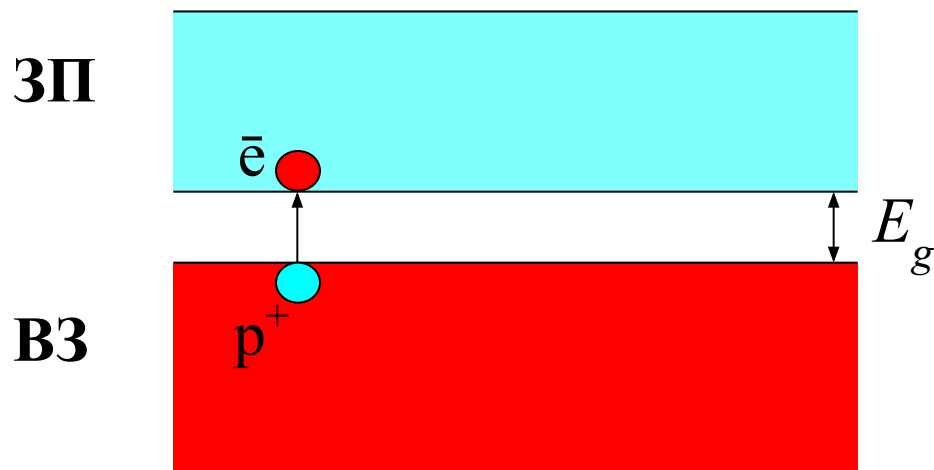
$E_g \gg 3 \text{ эВ} \gg kT$ -
существенно больше энергии
тепловых колебаний кристалл.
решетки [не возможен переход
эл-на из ВЗ (валентн.зона) в ЗП
(зона проводимости)]

$$N_{\bar{e}} = 0 \Rightarrow \sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}} = 0$$

Концентрация
свободных эл-нов $N_{\bar{e}}$
и электропроводность σ
равны нулю

Полупроводник

$$0,08 \text{ эВ} < E_g < 3 \text{ эВ}$$



при $T=0 \text{ К}$

$$N_{\bar{e}}; N_p = 0 \Rightarrow$$

$$\sigma(T=0 \text{ К}) = 0$$

при $T \gg 0 \text{ К}$ $N_{\bar{e}}; N_p \uparrow f(T) \sim \exp(-E_g/kT) \Rightarrow \sigma(T) \uparrow f(T)$

С ростом T концентр. свободных эл-нов $N_{\bar{e}}$ экспоненциально растет $\Rightarrow \sigma(T) \uparrow$

$$\sigma = \bar{e} \cdot \mu_{\bar{e}} \cdot N_{\bar{e}} +$$

$$\bar{e} \cdot \mu_p \cdot N_p$$

Кристаллические материалы

• Дефекты кристаллической решетки

Электронные(электронно-дырочная пара, несимм.разрыв хим.св.) $\bar{e}-p(A^- - A^+)$;

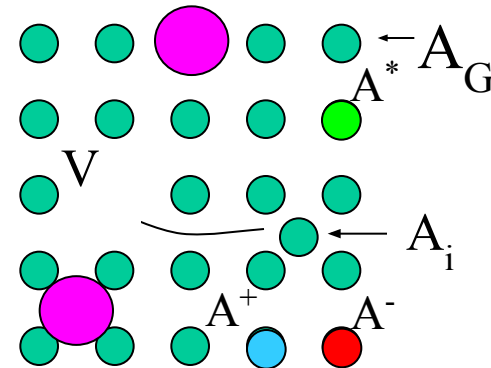
Экситоны(без разрыва хим.связи) $eX^0(A^*)$ - 2 простейших точечных дефекта

Точечные дефекты(нарушение регулярности):

собственные:

вакансии(отсутствие частицы в узле решетки; **межузельные** атомы или ионы

примесные (случайные или спец.вводятся)



Линейные дефекты(дислокации)-линии вдоль которых нарушено правильное чередование атомных плоскостей(краевые, винтовые)

Двумерные(поверхности, границы кристаллических зерен)

Объемные(пузыри)