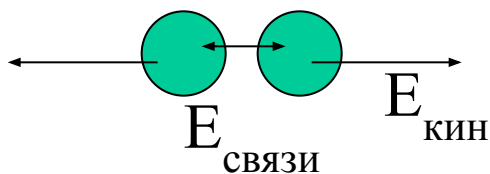


3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ЖИДКОСТЯХ

3.1 Агрегатные состояния



• **твёрдое тело**

$$E_{\text{кин}} < E_{\text{связи}}$$

(форма, объём)

• **жидкость**

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

(расстояние между частицами сравнимо с их диаметрами, вклад межмолекул.взаимод. в $E_{\text{связи}}$)

• **газ**

$$E_{\text{кин}} > E_{\text{связи}}$$

(броуновское движение)

| 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

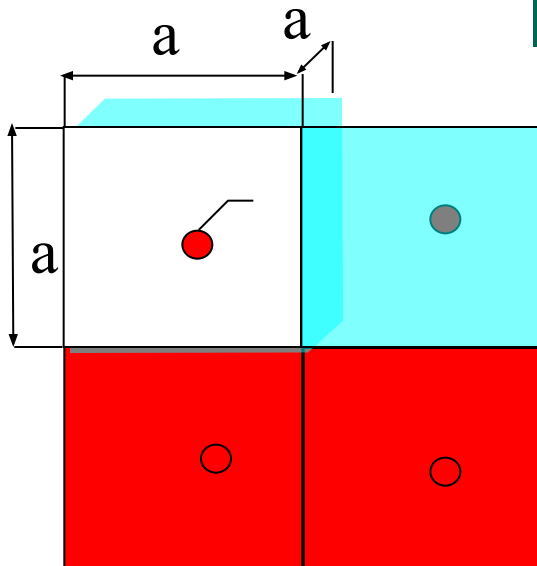
$$V_v = 22.4 \text{ л}$$

$$V = V_v / N_A$$

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

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

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

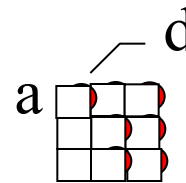


Кристалл (твёрдое в-во)

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)

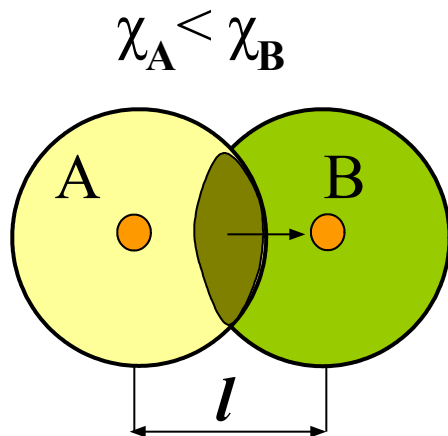
$$V_v = \frac{M}{\rho} = \frac{160}{3.12} = 51.2 \text{ см}^3$$

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

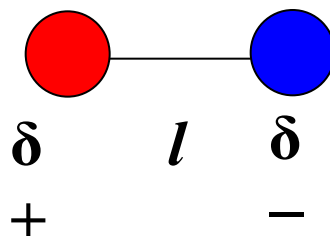
$$d_{Br_2} \sim 4.5 \text{ \AA}$$

3.2 Межмолекулярное взаимодействие. Полярность связи и дипольный момент молекулы

• Полярность связи



*Электрический
диполь*



Дипольный момент
(мера полярности связи)

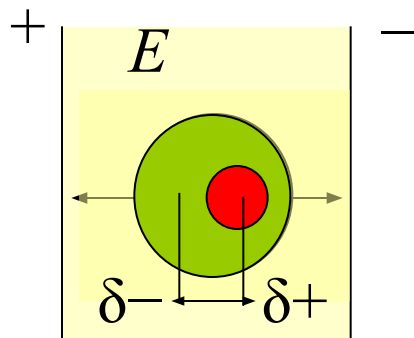
$$\mu = \delta \cdot l$$

[Кл·м], Дебай (D)

1 D = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

δ -заряд, l -длина диполя

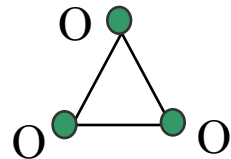
• Поляризуемость молекул



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

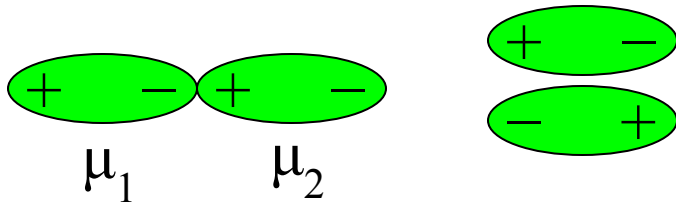
$\mu_{\text{и}}$ – индуцированный (наведенный) дип. момент
 α – коэффициент поляризуемости (поляризуемость)
 E – напряженность электрического поля

Дипольный момент молекул

| 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 |  |

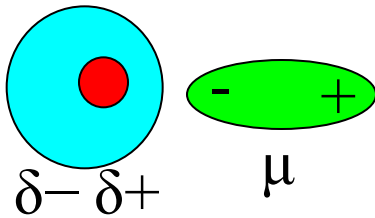
Силы Ван-дер-Ваальса [без обмена электронами, межмолекулярное взаимодействие (притяжение) диполей]

1. Ориентационный эффект (Кьезома) (взаимодействие(электростатическое притяжение) **пост.диполь – пост.диполь**)



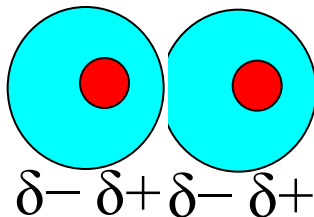
$$E_{\text{ор}} \propto -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^6 T}$$

2. Индукционный эффект (Дебая) (взаимодействие **постоянный диполь – наведенный(индуцированный) диполь**).



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

3. Дисперсионный эффект (Лондона) (взаимодействие **мгновенных диполей**).



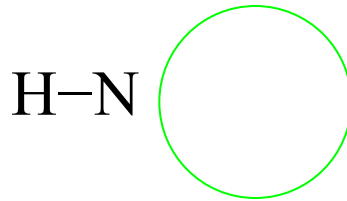
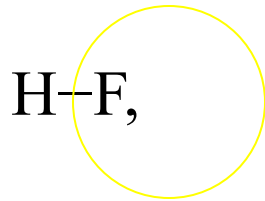
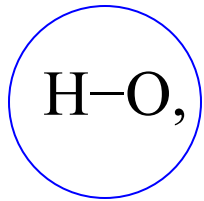
$$E_{\text{дис}} \propto -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}$$

Относительный вклад каждой составляющей в энергию межмолекулярного взаимодействия для различных молекул

| Молекул а | Ориентационное | Индукционное | Дисперсионное | μ Кл·м | α м ³ |
|------------------|----------------|--------------|---------------|------------------|----------------------------|
| | % | | | $\times 10^{30}$ | |
| | | | | | |
| 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 |

Водородная связь

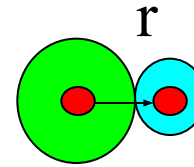
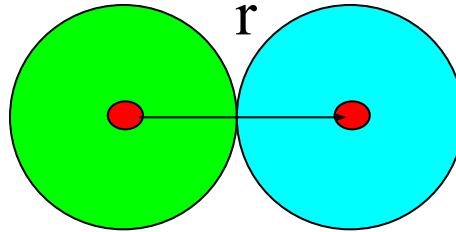
- Особый тип межмолекулярного взаимодействия



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

1. $r \ll$

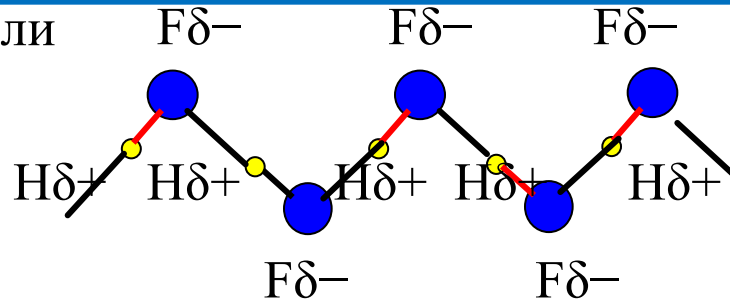
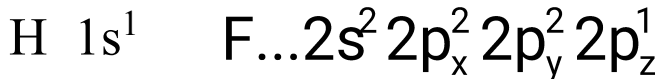
небольшой размер атомов,
больше энергия связи E



2. $\delta \gg \chi_{O,F,N}$ — **max** — большая поляризация связи (сильное диполь-дипольное ориентационное взаимодействие), большая E водородн. связи
3. частично ковалентная составляющая E связи по донорно-акцепторному механизму

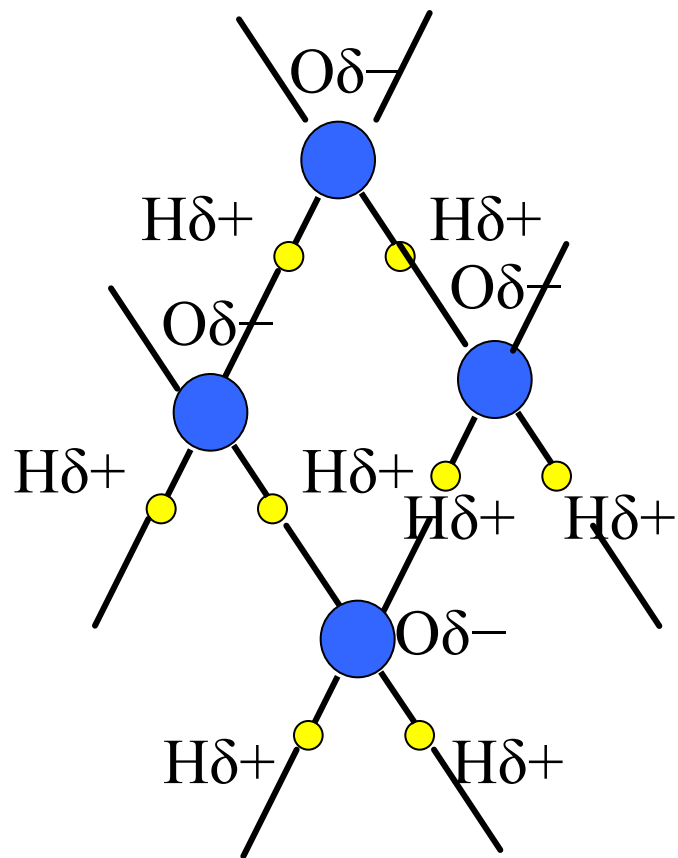
• Энергия водородн. связи ~ 100 кДж/моль (силы Ван-дер-Ваальса ~ 10-20 кДж/моль)

Пример: HF образование ассоциатов или цепей



Молекула воды H_2O -

[4 водородн.связи: две между атомом **O**(донор) и атомами **H** двух соседних молекул воды, ещё две – за счет двух атомов **H** (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 $104,5^\circ$

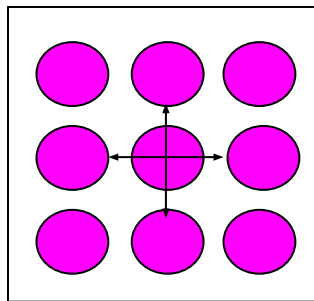
3.3 Твердые тела. Химическая связь в твердом теле.

$E_{\text{кин}} < E_{\text{связи}}$ (фиксир.положение частиц, колебат.и вращат. движение частиц)

по характеру
распределения
частиц в
пространстве

Кристаллические(периодичность)

Аморфные(хаотичность)



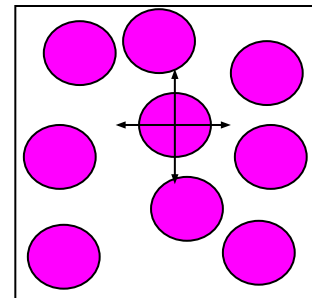
$$\Sigma E_i - \min$$

твердое → жидкое
скачек

$$T_{\text{пл}}, \Delta H_{\text{пл}}, \Delta S_{\text{пл}}$$

•монокристаллы

•поликристаллы



$$\Sigma E > E_{\min}$$

твердое → жидкое
плавно

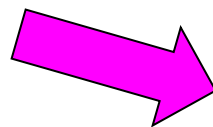
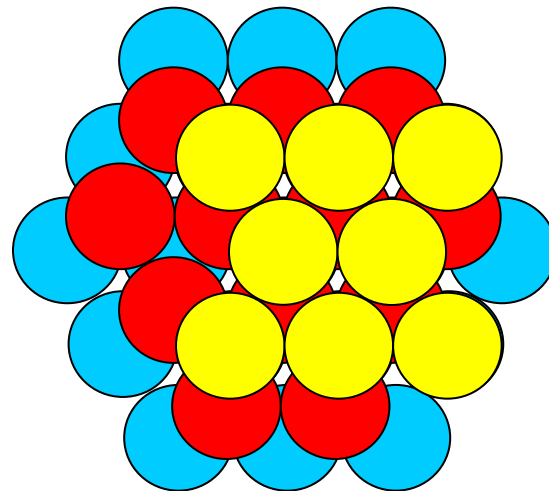
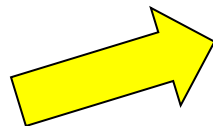
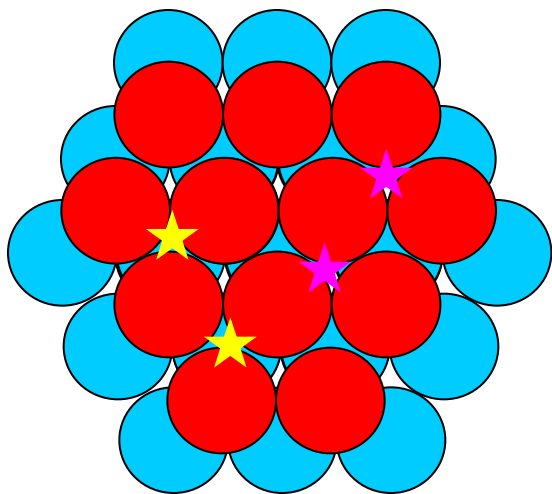
•стекла

•мелкодисперсные
порошки

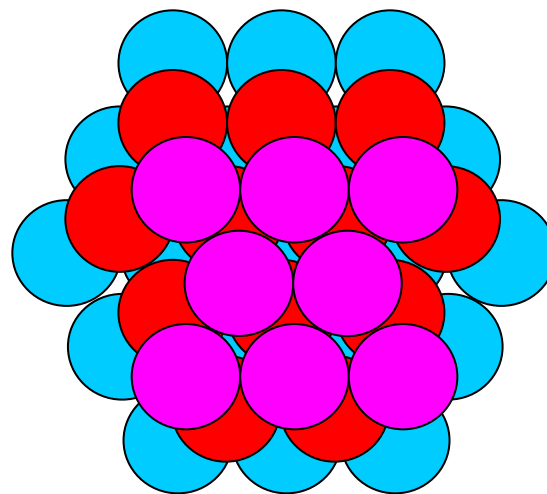
Плотнейшая упаковка

($\Sigma E_i - \min$ минимум энергии кристаллов)

1-2-1-2.... ГПУ
(гексагональная)



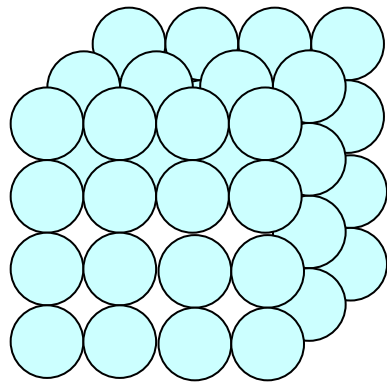
1-2-3-1-2-3... КПУ
(кубическая)



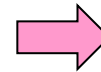
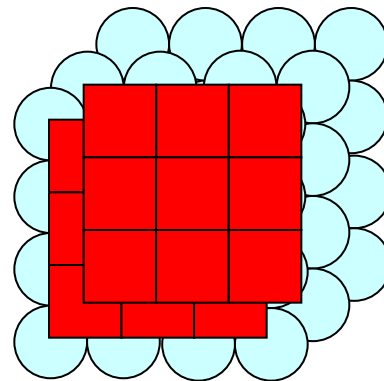
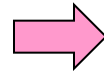
3.4 Кристаллы

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

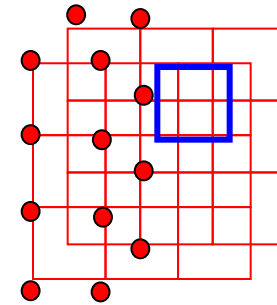
•Кристаллическая решетка-
плотнейшая упаковка шаров



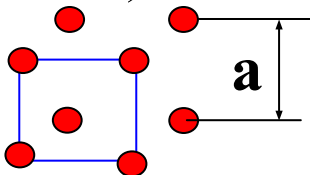
$$\Sigma E_i - \min$$



Кристаллическая решетка(линии
через центры частиц)



Элементарная ячейка-миним.фрагмент кристалл.решетки(структурн.единица кристалла)



a - постоянная решетки(размеры ячейки)

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

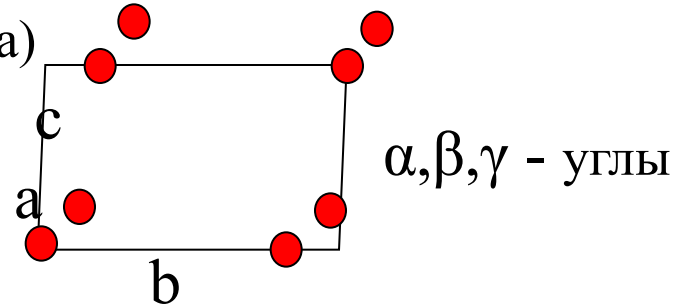
Элементарные ячейки- структурные единицы кристалла (параллелепипеды)

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

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

.....

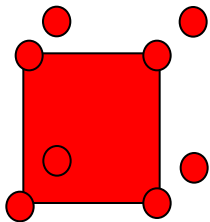
7. **кубическая** (самая симметричная)
($a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)



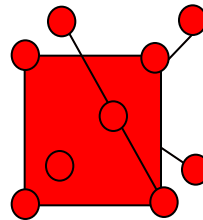
• **14 типов** элементарных ячеек

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

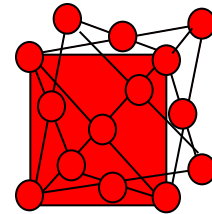
Кубические элементарные ячейки



ПК (простейшая
кубическая)



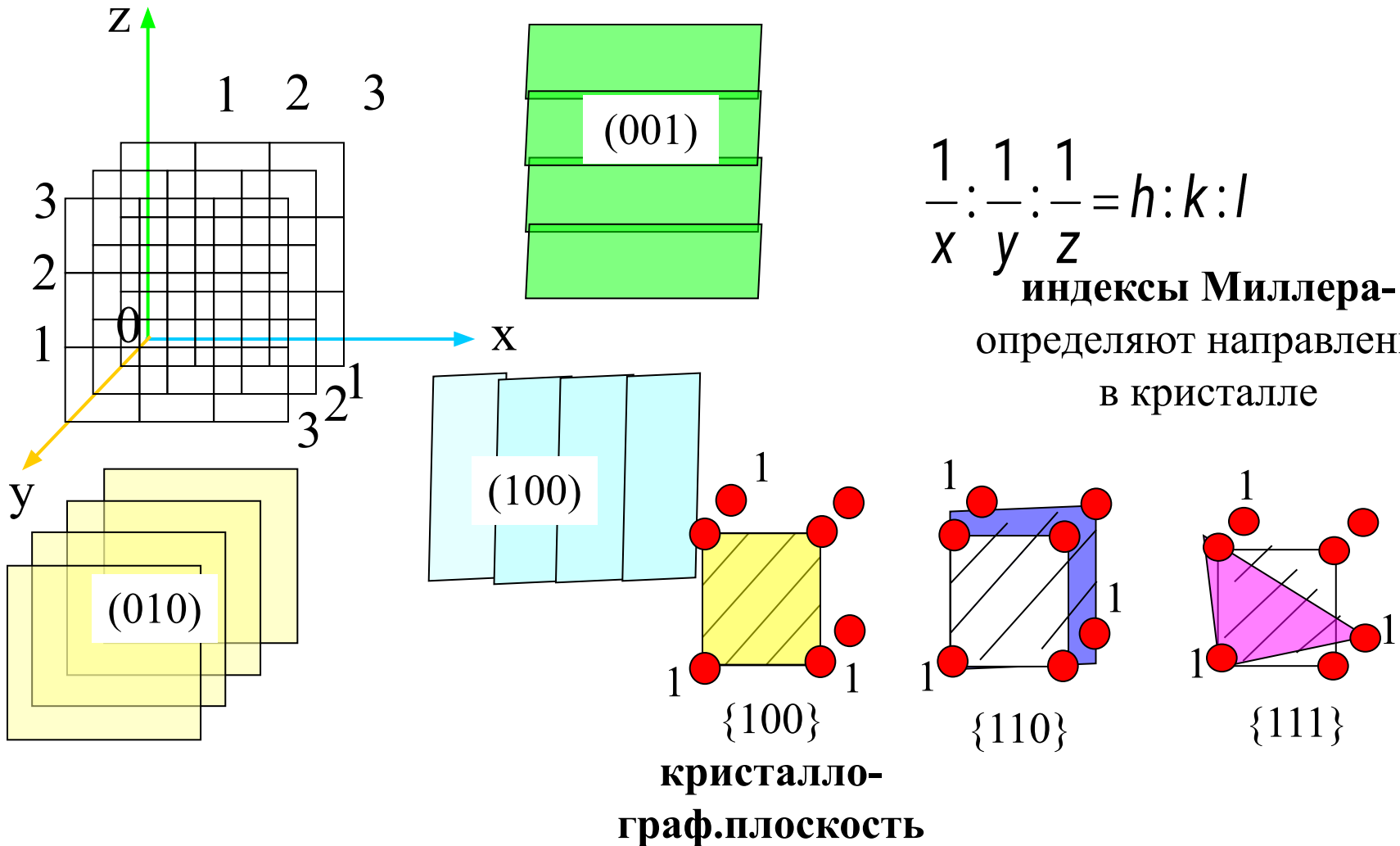
ОЦК (объемноцентри-
рованная)



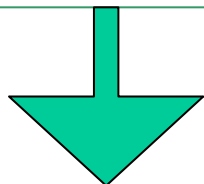
ГЦК (гранецентри-
рованная)

Анизотропия свойств монокристалла; полиморфизм(аллотропические модификации)

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



3.5 Типы кристаллов



Ковалентные
(атом-ные)

молекулярные

ионные

металлические

**Типы химической
связи в кристаллах**

**ковалентная
химическая связь**

**силы
Ван-дер-Ваальса**

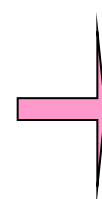
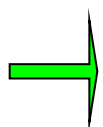
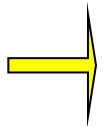
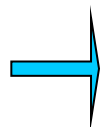
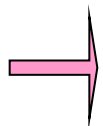
**ионная
химическая связь**

**металлическая
химическая связь**

**Расположение
атомов**

в направлении
перекрывания
валентных АО

законы плотнейшей
упаковки
 $\Sigma E_i - \min$



Ковалентные(атомные) кристаллы

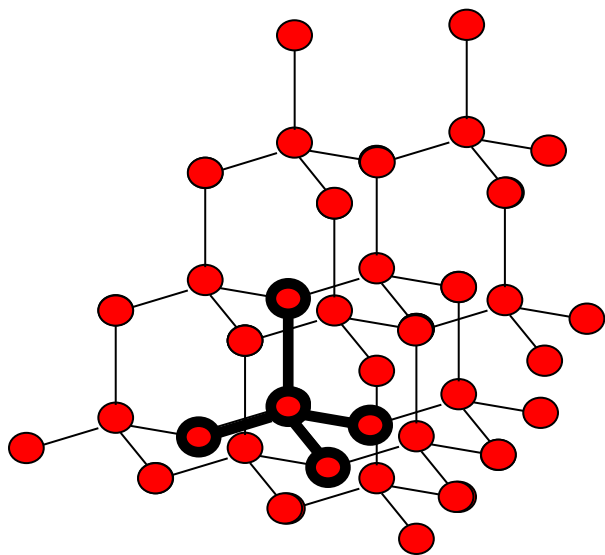
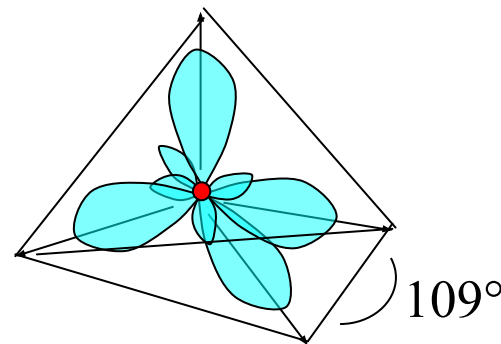
(образуют атомы с одинаковой или близкой электроотрицательностью за счет ковалентной связи; число связей атома определяется его валентностью)

Пример: углерод - C $2s^2 2p^2$

1) алмаз - sp^3 –

гибридизация(тетраэдр)

4 связи - sp^3

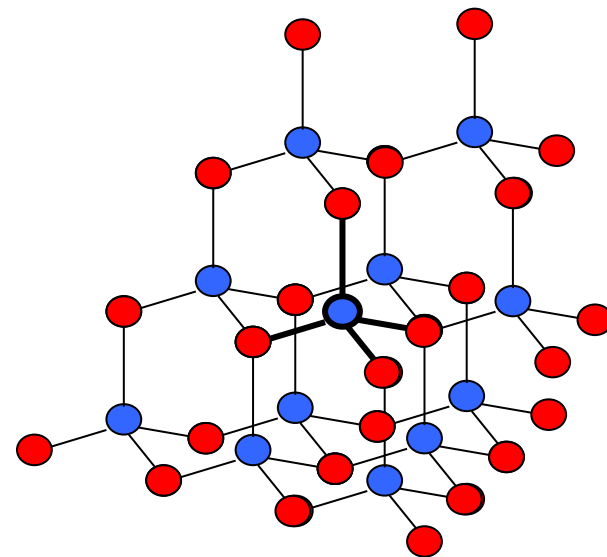


Карборунд(карбид

кремния

C $2s^2 2p^2$

Si $3s^2 3p^2$



нитрид бора(4-я связь по дон.

акцепт.механизму

B $2s^2 2p^1$

N $2s^2 2p^3$

арсенид галлия

Ga $4s^2 4p^1$

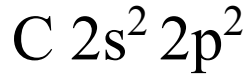
As $4s^2 4p^3$

Si, Ge
 $ns^2 np^2$

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

2) графит - sp^2 – гибридизация

гексагональная сетка в плоскости



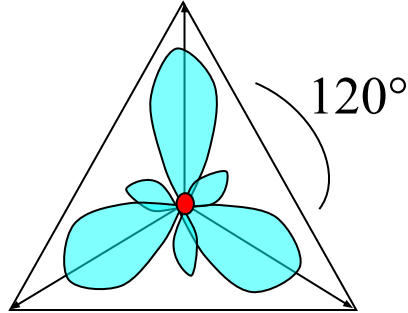
3 связи - $sp^2 + 1-p$

(графены, фуллерены)-

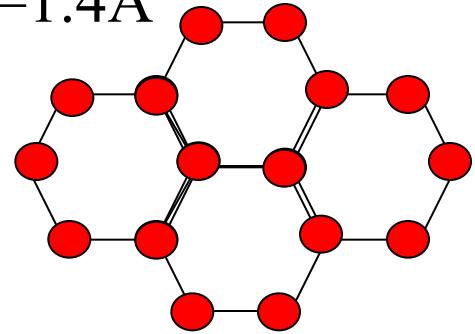
пространственные

наноструктуры-цилиндры,

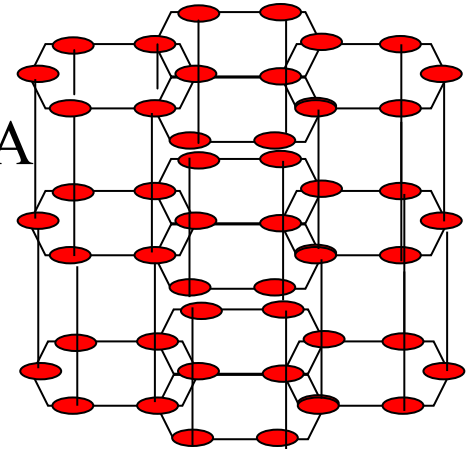
сферы



$r_{CB} = 1.4 \text{ \AA}$

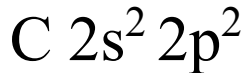


$r_{CB} = 3.4 \text{ \AA}$

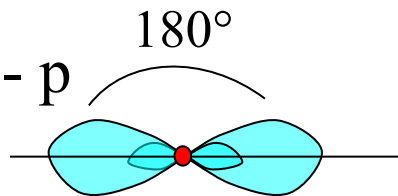


3) карбин - sp – гибридизация(линейная)

Углерод в цепочках с двойными связями или чередование одинарных и тройных связей



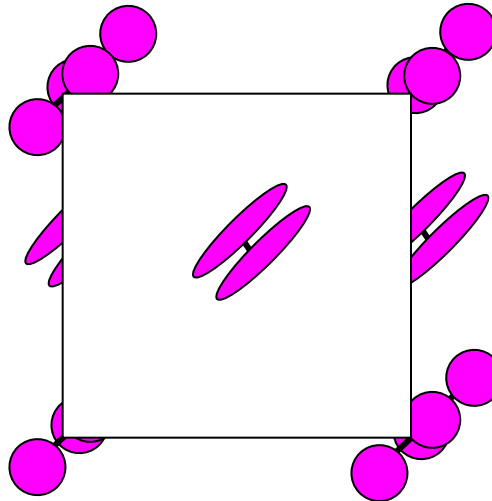
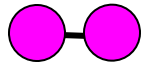
2 связи - $sp + 2-p$



Молекулярные кристаллы

(молекулы в узлах кристаллической решетки)

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



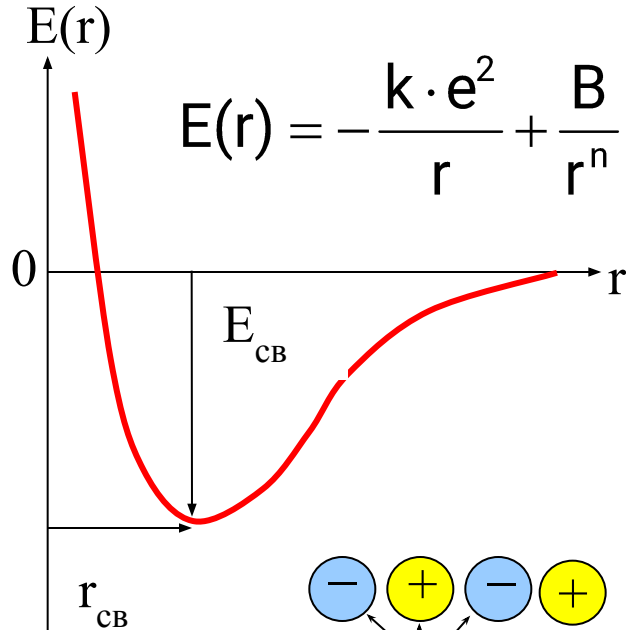
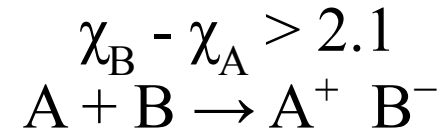
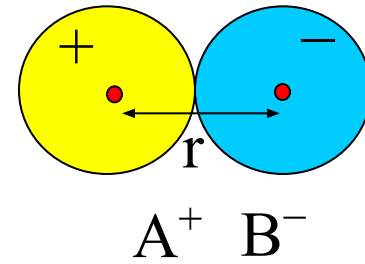
кристалл I_2
 $r_{\text{I-I}} = 2.67 \text{ \AA}$ - σ -связь

силы Ван-дер-Ваальса

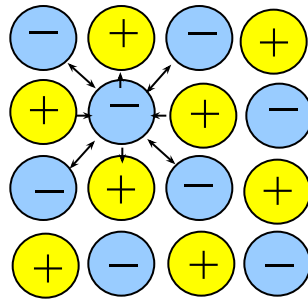
$$r_{\text{I}_2\text{-I}_2} = 3.60 \text{ \AA}$$
$$r_{\text{I}_2\text{-I}_2} = 4.40 \text{ \AA}$$

Ионные кристаллы. Ионный тип и энергия хим.связи

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



$$E(r) = -\frac{k \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$



A - постоянная Маделунга

n - коэффициент борновского отталкивания

при $r = r_{CB} \quad E = E_{CB}$

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

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

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

Уравнение Борна

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

Энергия кристаллической решетки

| 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 |

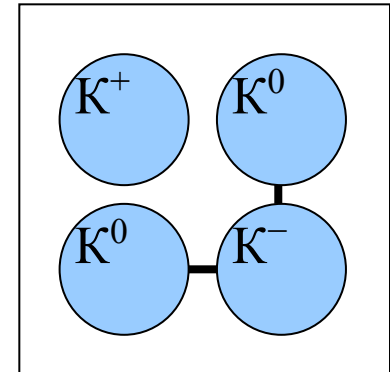
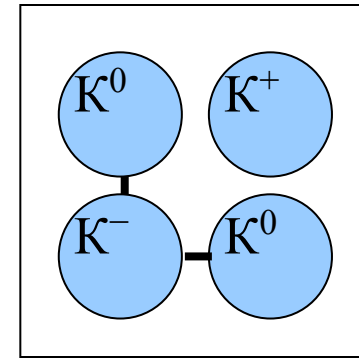
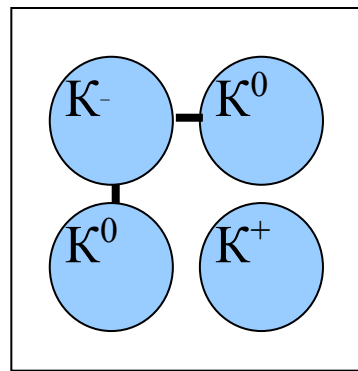
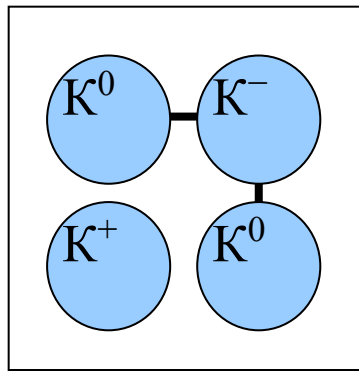
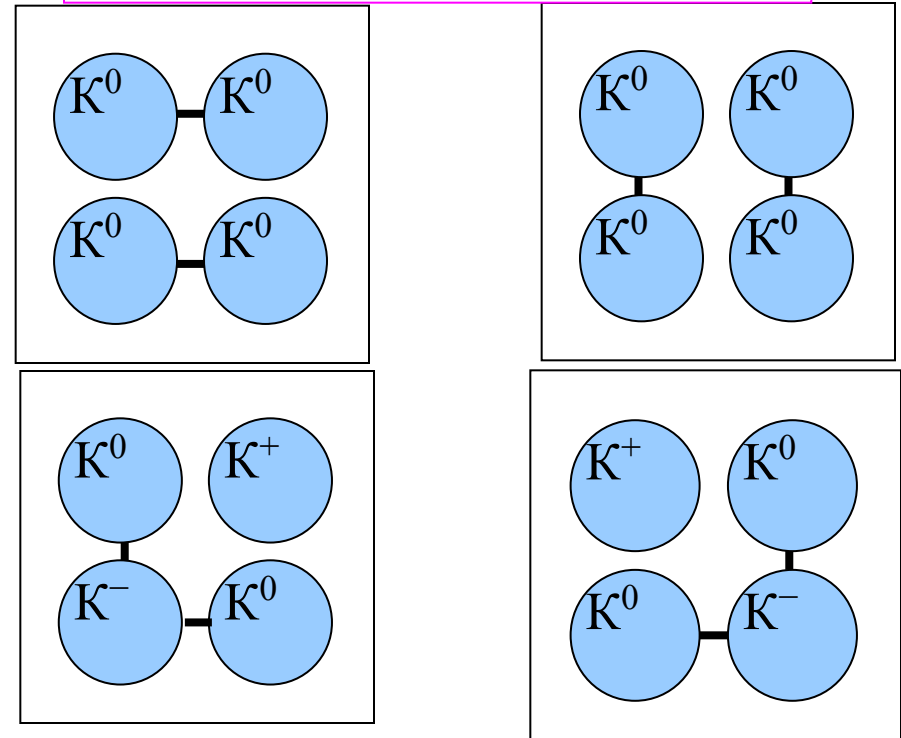
Хим.связь в металлических кристаллах

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

метод валентных связей (2-мерный кристалл К)

Резонансные структуры

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

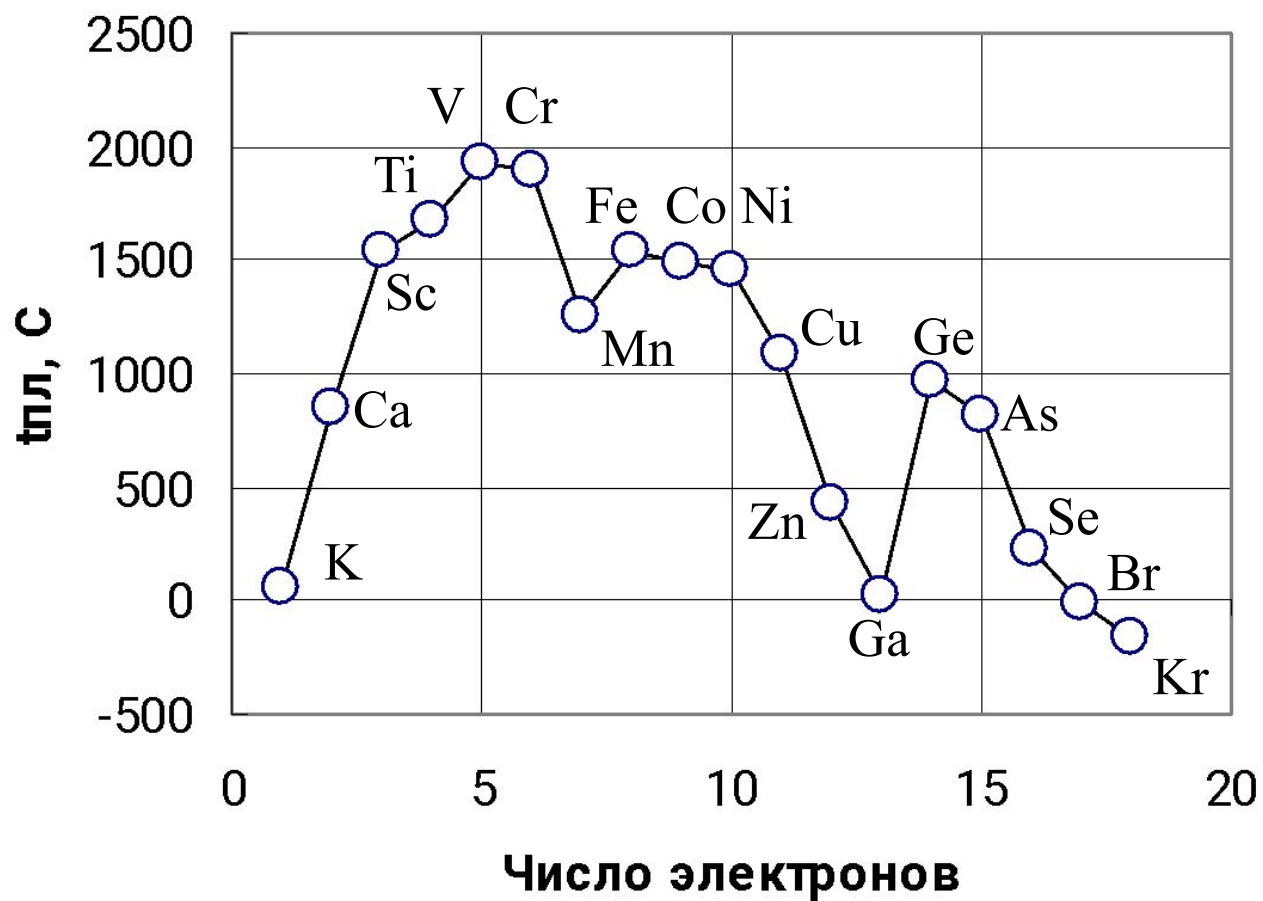


Хим.связь в Ме-суперпозиция резонансов(положение связей соответствует всем структурам сразу, а не к-л конкретной. Связь(валентные электроны) **делокализована** в пространстве (связь мерцает). Резонансы обусловлены наличием свободных (**металлических**) орбиталей. Максимальная металл.валентность 6 – макс.число s-, p- и d- гибридных орбиталей

Металлы

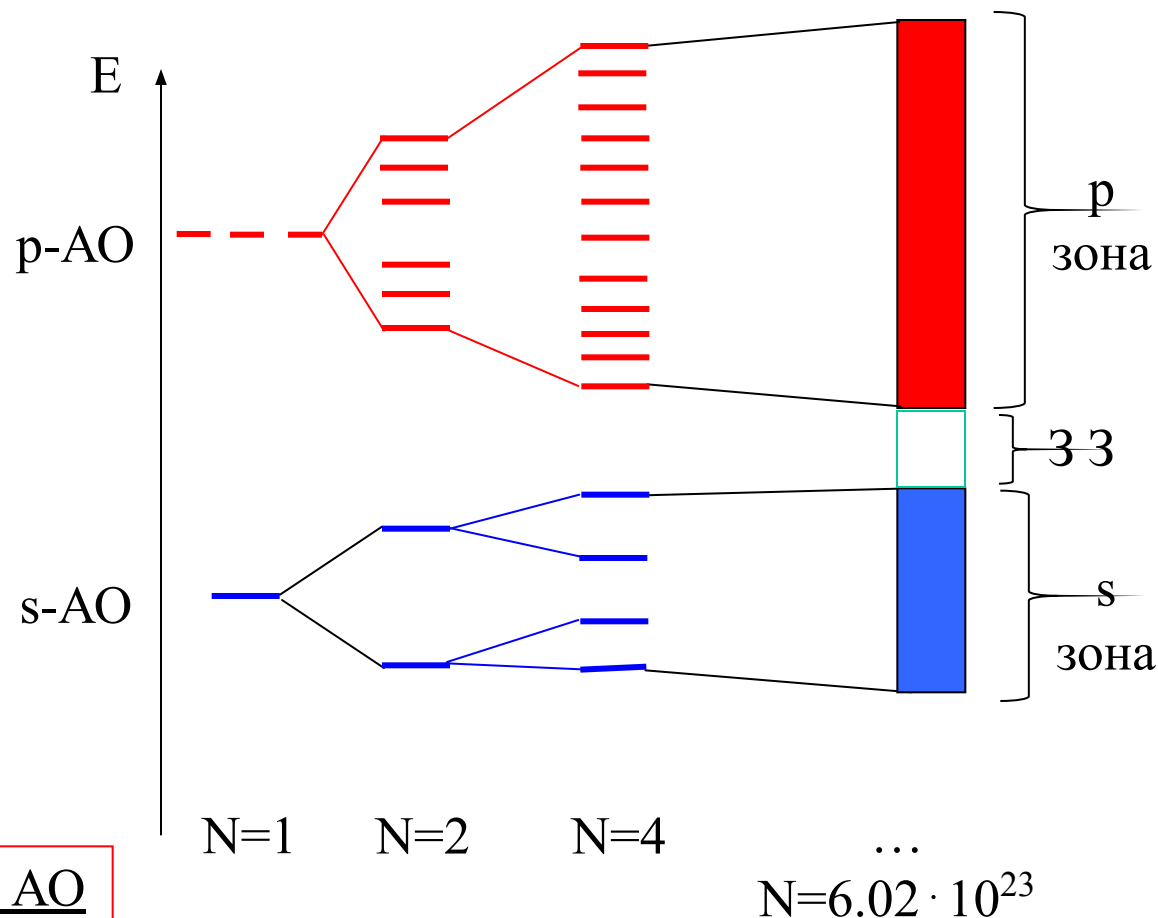
| n_s | Электронная конфигурация элемента | | КР | $t_{пл},$ °C | $\Delta H_{пл},$ кДж/моль | НВ, МПа | $t_{кип},$ °C | $\Delta H_{кип},$ кДж/моль |
|-------|-----------------------------------|------------------|-------|-----------------|------------------------------|------------|------------------|-------------------------------|
| 1 | К | 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



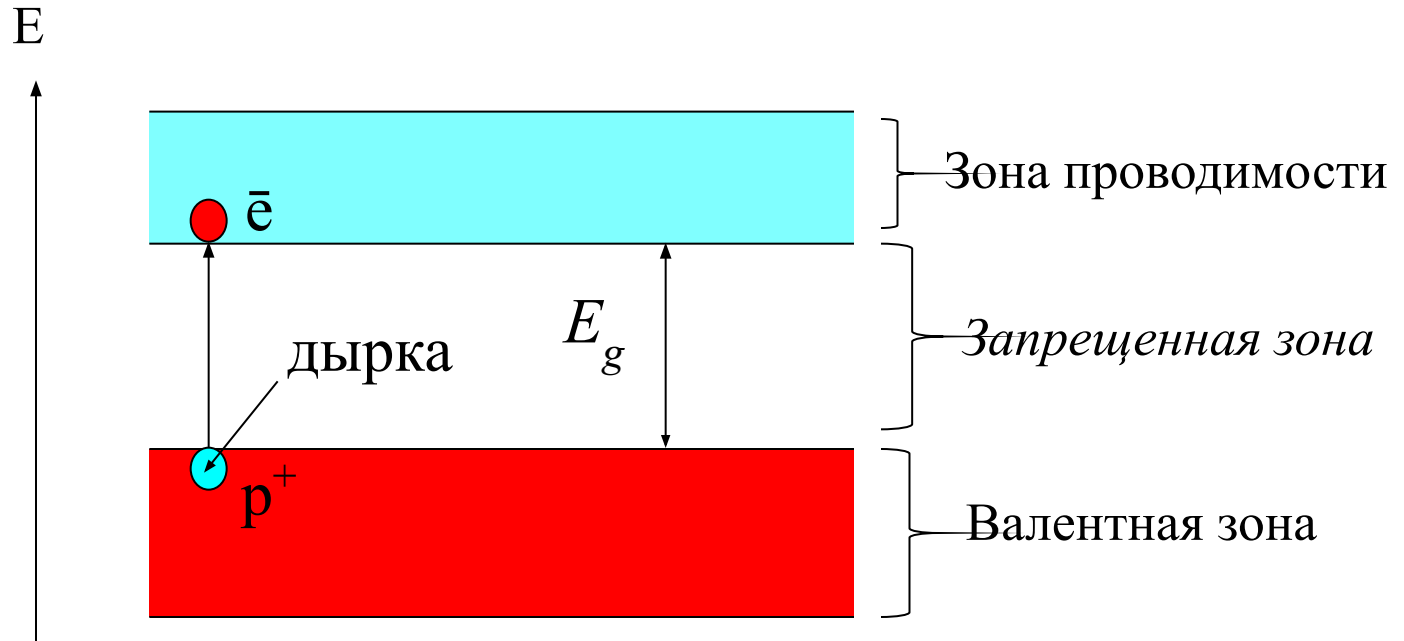
3.6 Зонная модель твердого тела –макромолекула из N атомов имеющих s- и p- АО, формирующие зоны(ширина, заселенность)

Подобна методу **МО** для кристаллов



- число МО равно числу АО
- принцип Паули

Энергетическая диаграмма



Вероятность перехода электрона через ЗЗ

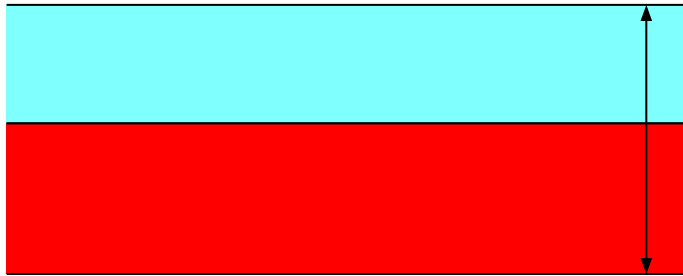
$$p \approx \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right)$$

Понятия: заселенность зоны;

E_g – ширина ЗЗ

•Металлы

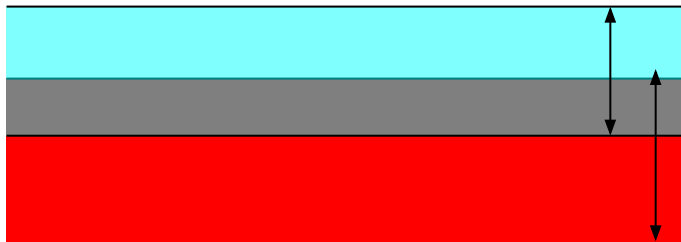
а)



ЗП
ВЗ

$E_g < 0,08$ эВ
 $T=300$ К,
 $3kT=0,078$ эВ
 (свободные
 электроны)

б)



ЗП
ВЗ

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

Электропроводность

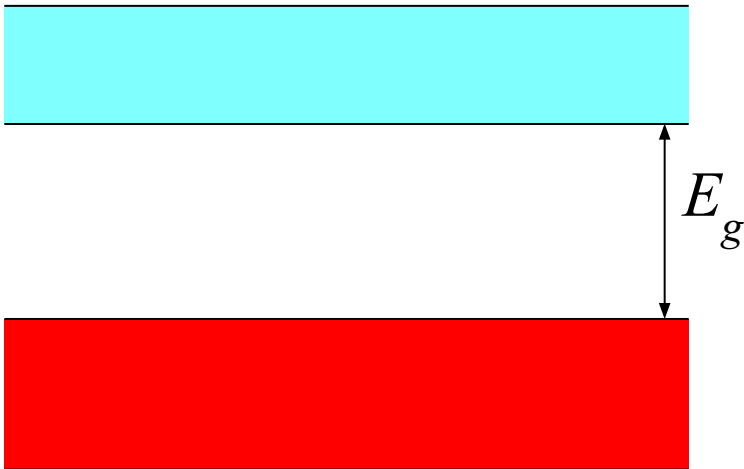
$$\sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}}$$

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

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

- Диэлектрики

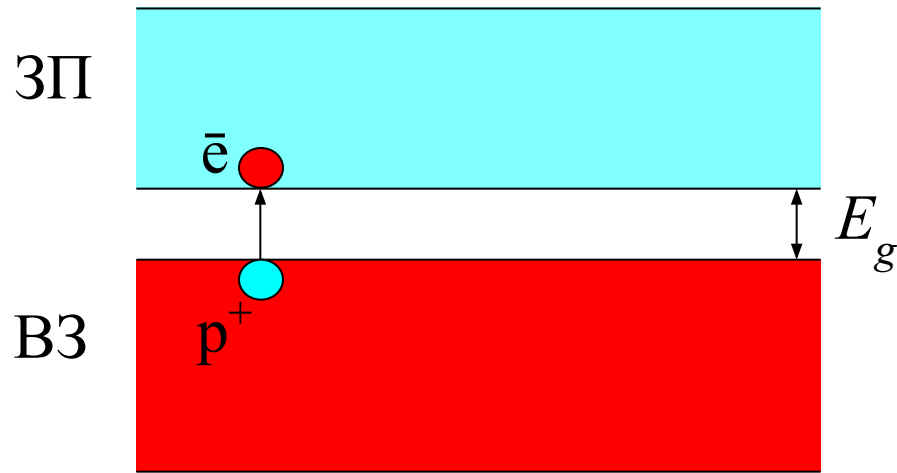
$E_g \gg 3 \text{ эВ} \gg kT$ -
энергии тепловых колебаний



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

•Полупроводник

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



$$\text{при } T=0 \text{ К} \quad N_{\bar{e}}; N_p = 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma(T=0 \text{ К}) = 0$$

$$\text{при } T \gg 0 \text{ К} \quad N_{\bar{e}}; N_p \uparrow f(T) \quad \Rightarrow \quad \sigma(T) \uparrow f(T)$$

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

3.7 Кристаллические материалы

• Дефекты кристаллической решетки

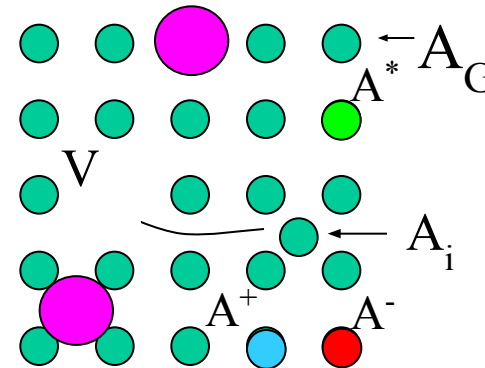
Электронные (электронно-дырочная пара, несимм. разрыв хим. св.) $\bar{e}-p(A^- - A^+)$;
Экситоны (без разрыва хим. связи) $eX^0 (A^*)$ - 2 простейших точечных дефекта

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)

•получение

кристаллизация

расплав (жидкость),
пар (газ), раствор

$$\frac{dT}{dt}, \left[\frac{K}{\text{с; мин; час}} \right]$$

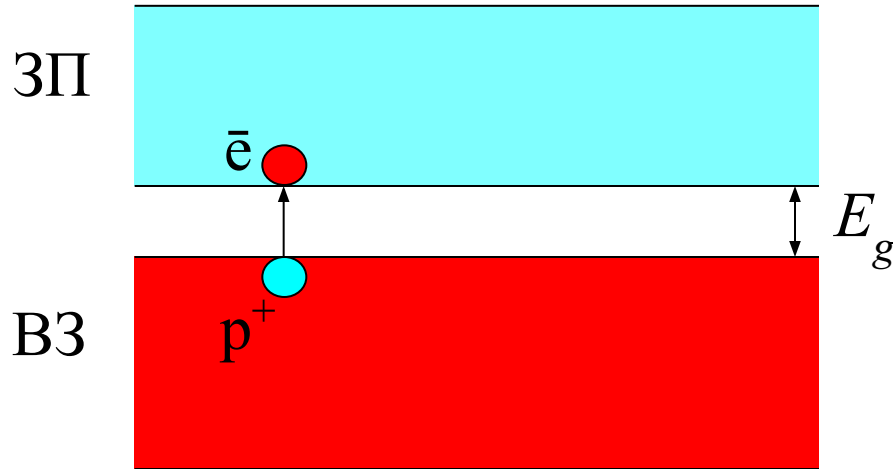
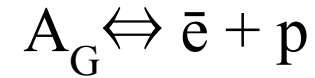
стекло

поликристалл

монокристалл

3.7 Полупроводники

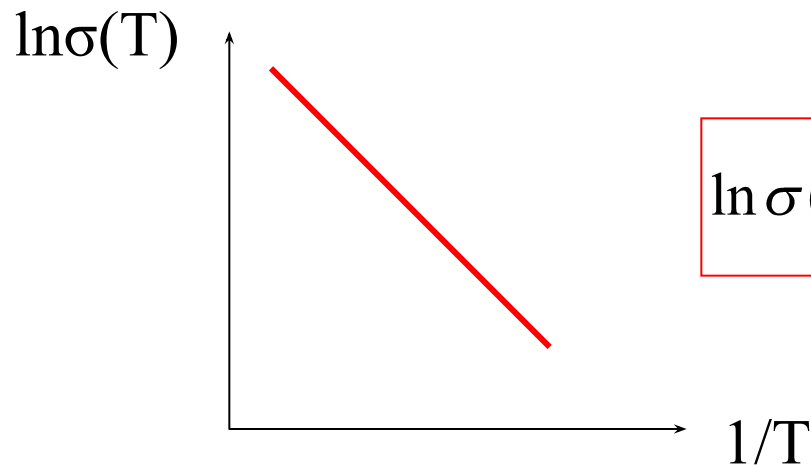
• собственные полупроводники



$$N_{\bar{e}} = N_p \sim \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right)$$

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

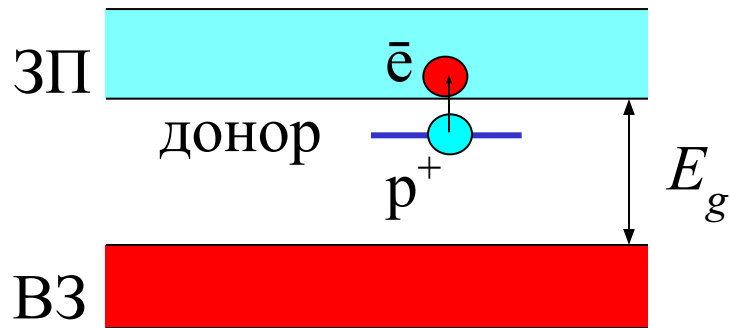
$$\sigma(T) \approx \sigma^0 \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right)$$



$$\ln \sigma(T) = a + b \cdot \frac{1}{T}$$

• примесные полупроводники

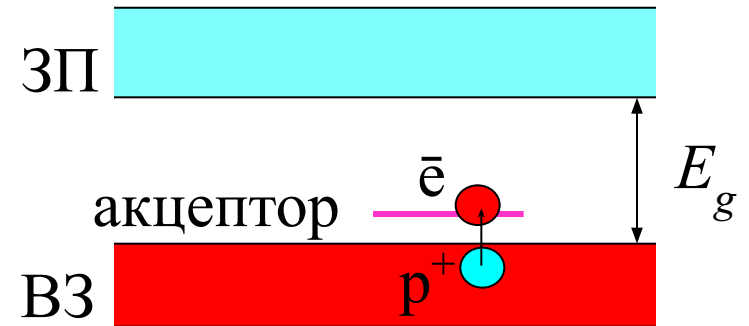
Электронный тип проводимости (**n**)



Пример – **Si** ($2s^2 2p^2$)

донор - **P** ($2s^2 2p^3$)

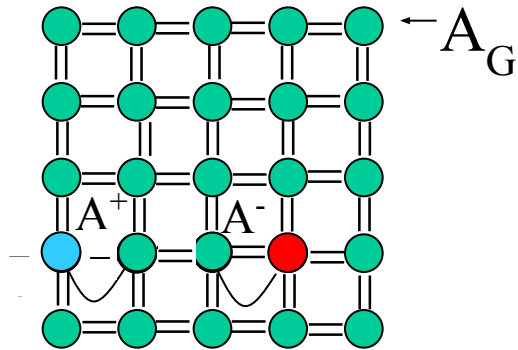
Дырочный тип проводимости (**p**)



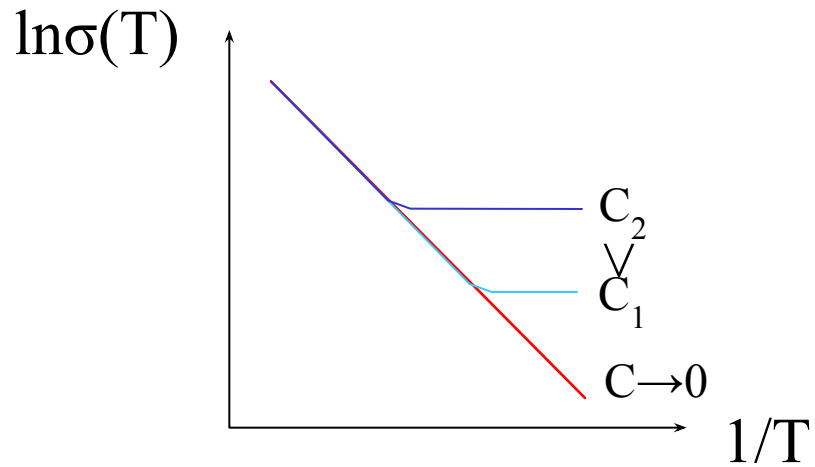
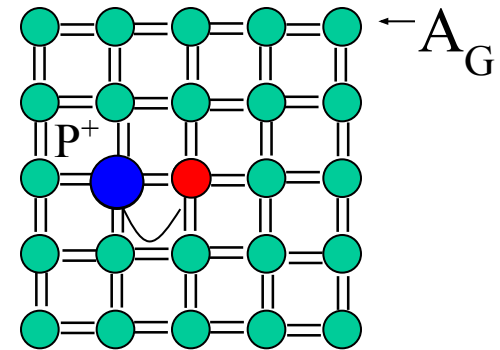
акцептор - **B** ($2s^2 2p^1$)

Метод валентных связей

• Собственная проводимость



• Полупроводник n-типа



• Полупроводник p-типа

