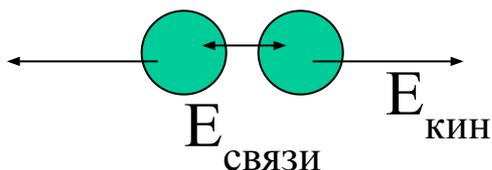


3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ЖИДКОСТЯХ

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

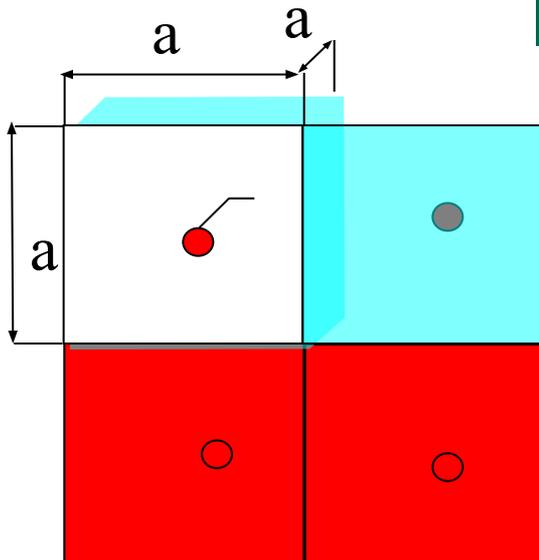
$$V_v = 22.4 \text{ л}$$

$$V = V_v / N_A$$

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

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

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

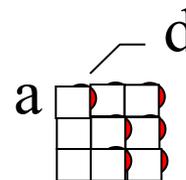


Кристалл (твёрдое в-во)

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)

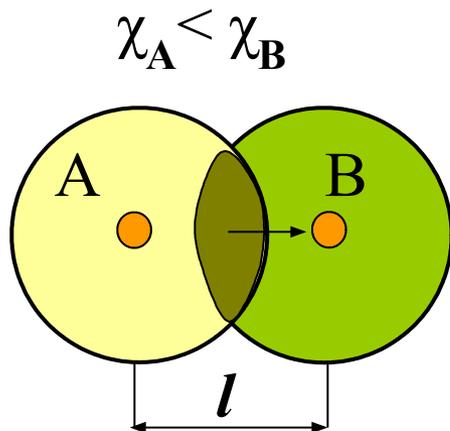
$$V_v = \frac{M}{\rho} = \frac{160}{3.12} = 51.2 \text{ см}^3$$

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

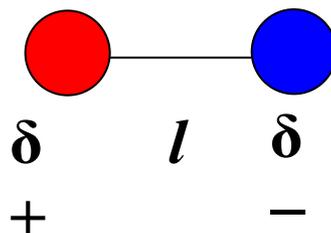
$$d_{Br_2} \sim 4.5 \text{ \AA}$$

3.2 Межмолекулярное взаимодействие. Полярность связи и дипольный момент молекулы

• Полярность связи



*Электрический
диполь*



Дипольный момент
(мера полярности связи)

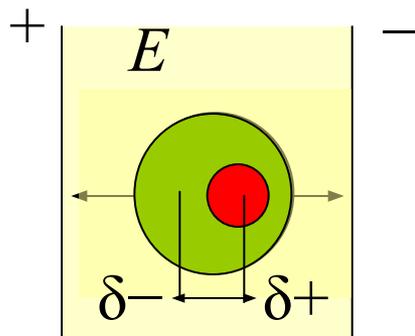
$$\mu = \delta \cdot l$$

[Кл·м], Дебай (D)

1 D = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

δ -заряд, l -длина диполя

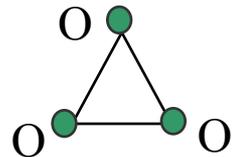
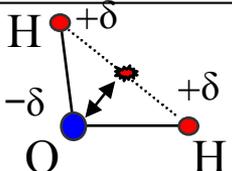
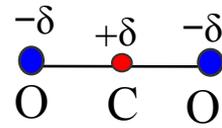
• Поляризуемость молекул



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

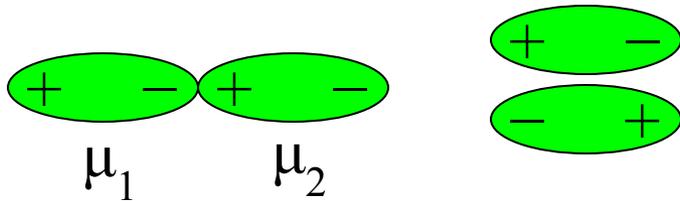
$\mu_{\text{и}}$ – индуцированный (наведенный) дип. момент
 α – коэффициент поляризуемости (поляризуемость)
 E – напряженность электрического поля

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	

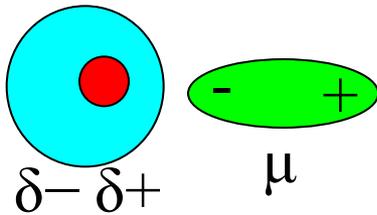
Силы Ван-дер-Ваальса [без обмена электронами, межмолекулярное взаимодействие (притяжение) диполей]

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



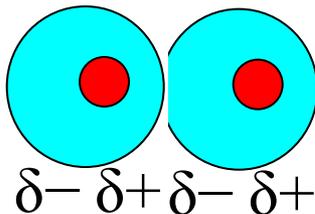
$$E_{\text{ор}} \propto -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^6 T}$$

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**).



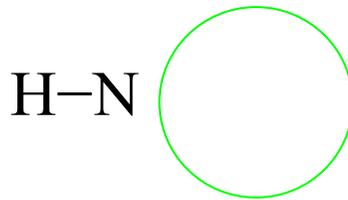
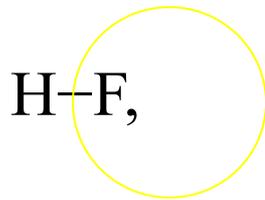
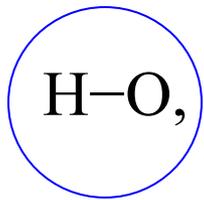
$$E_{\text{дис}} \propto -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}$$

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

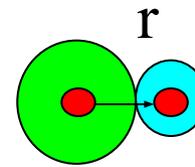
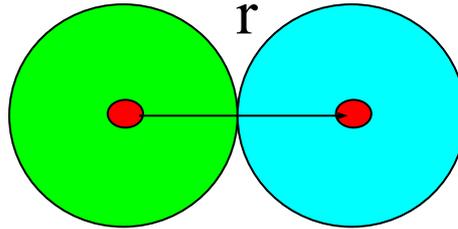
- Особый тип межмолекулярного взаимодействия



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

1. $r \ll$

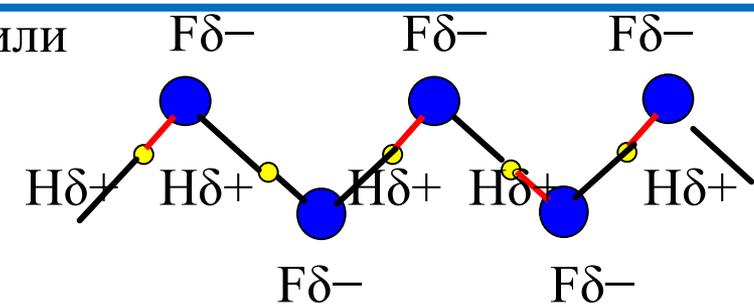
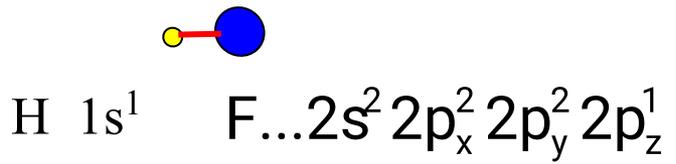
небольшой размер атомов,
больше энергия связи E



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

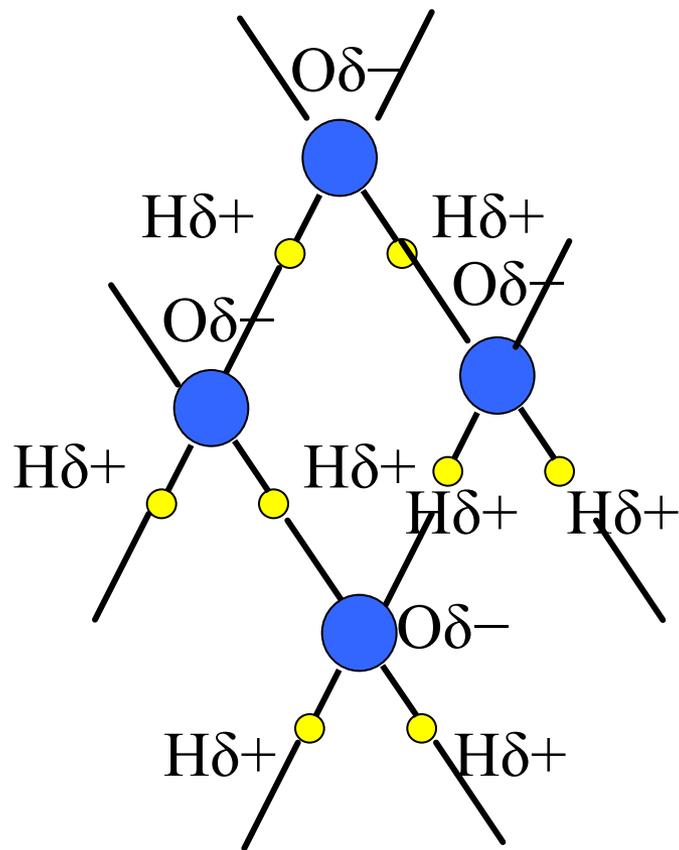
• Энергия водородн. связи ~ 100 кДж/моль (силы Ван-дер-Ваальса ~ 10-20 кДж/моль)

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 $104,5^\circ$

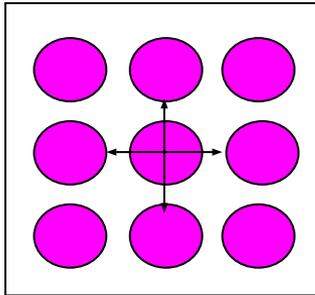
3.3 Твердые тела. Химическая связь в твердом теле.

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

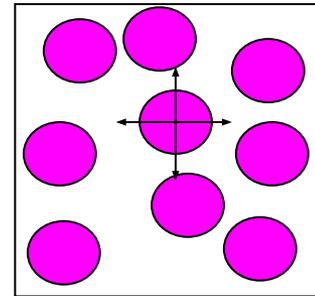
по характеру распределения частиц в пространстве

Кристаллические(периодичность)

Аморфные(хаотичность)



$\Sigma E_i - \min$
твердое → жидкое
скачек
 $T_{\text{пл}}, \Delta H_{\text{пл}}, \Delta S_{\text{пл}}$



$\Sigma E > E_{\min}$
твердое → жидкое
плавно

•монокристаллы

•поликристаллы

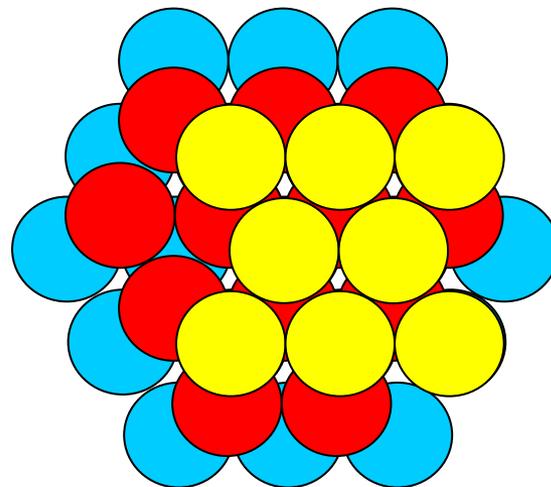
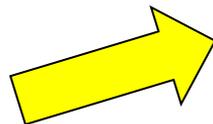
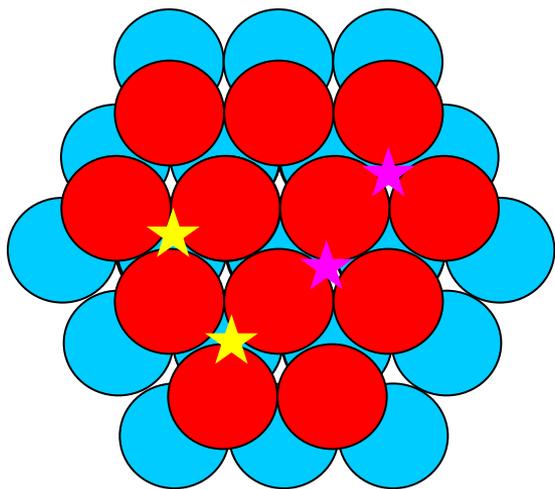
•стекла

•мелкодисперсные порошки

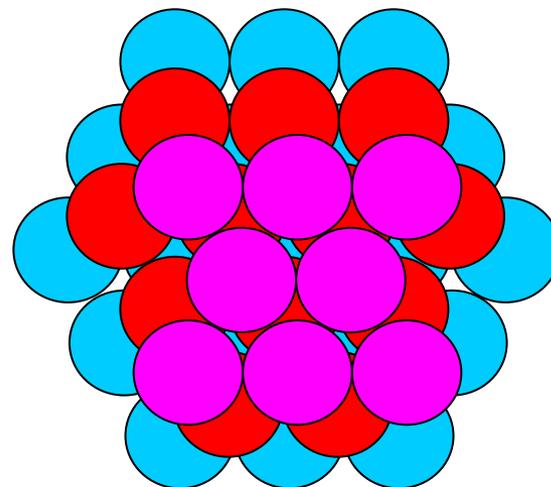
Плотнейшая упаковка

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

1-2-1-2.... ГПУ
(гексагональная)



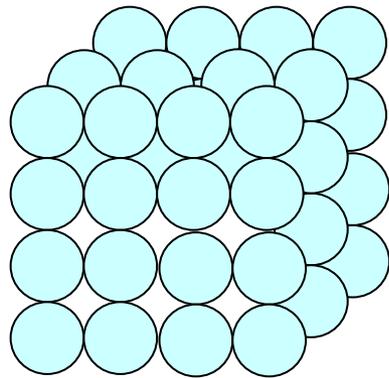
1-2-3-1-2-3... КПУ
(кубическая)



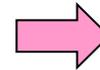
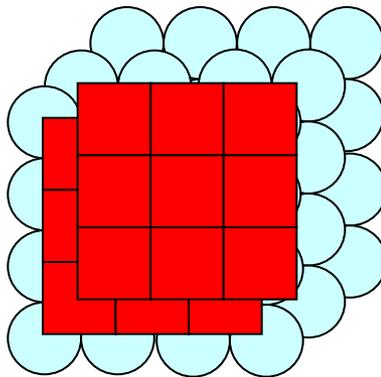
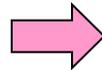
3.4 Кристаллы

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

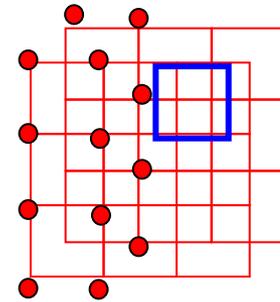
•Кристаллическая решетка-
плотнейшая упаковка шаров



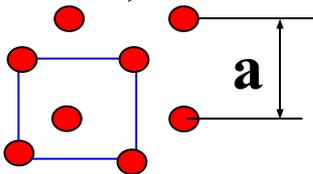
$$\Sigma E_i - \min$$



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

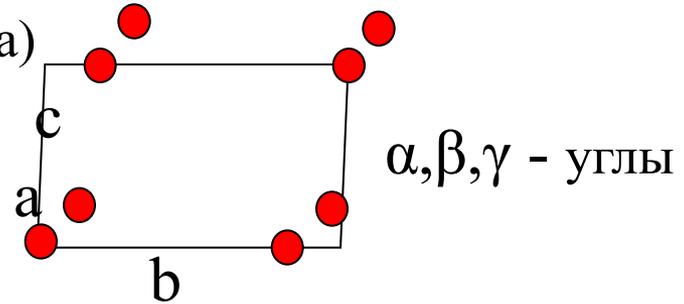
Элементарные ячейки- структурные единицы кристалла (параллелепипеды)

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

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

.....

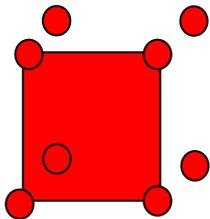
7. **кубическая** (самая симметричная)
($a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)



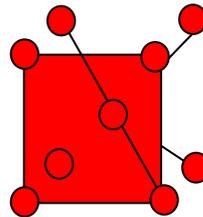
• **14 типов** элементарных ячеек

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

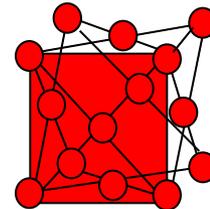
Кубические элементарные ячейки



ПК (простейшая
кубическая)



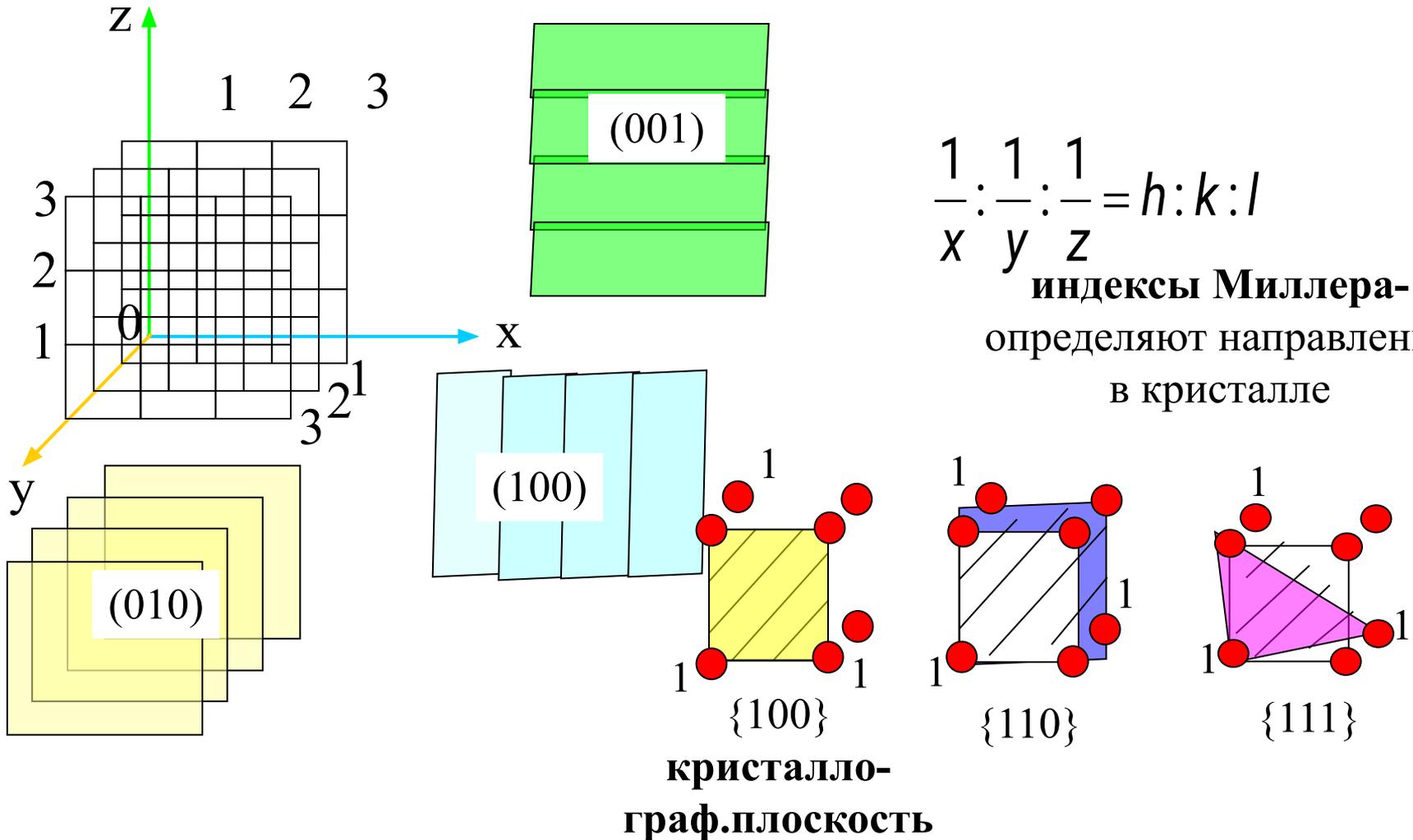
ОЦК (объемноцентри-
рованная)



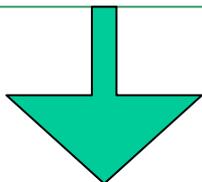
ГЦК (гранецентри-
рованная)

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**

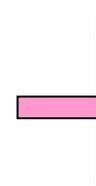
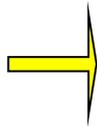
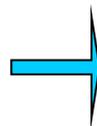
**ионная
химическая связь**

**металлическая
химическая связь**

**Расположение
атомов**

в направлении
перекрывания
валентных АО

законы плотнейшей
упаковки
 $\Sigma E_i - \min$



Ковалентные(атомные) кристаллы

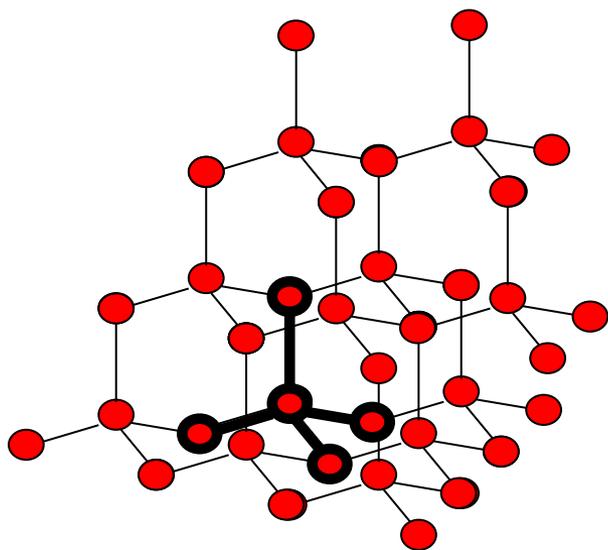
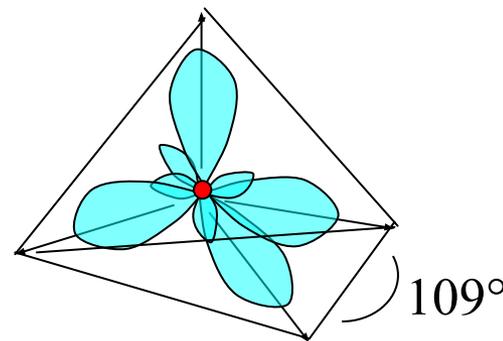
(образуют атомы с одинаковой или близкой электроотрицательностью за счет ковалентной связи; число связей атома определяется его валентностью)

Пример: углерод - C $2s^2 2p^2$

1) алмаз - sp^3 –

гибридизация(тетраэдр)

4 связи - sp^3

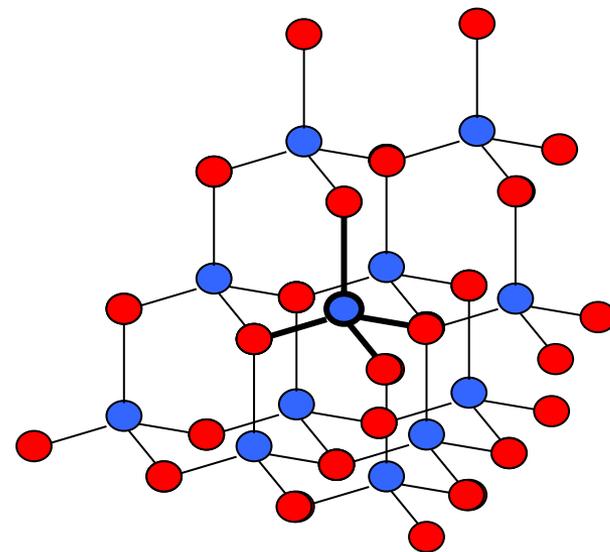


Карборунд(карбид

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 $4s^2 4p^1$

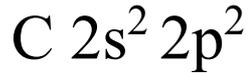
As $4s^2 4p^3$

Si, Ge
 $ns^2 np^2$

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

2) графит - sp^2 – гибридизация

гексагональная сетка в плоскости



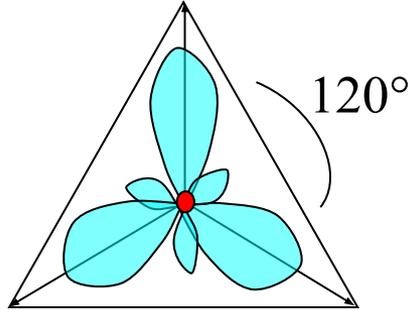
3 связи - $sp^2 + 1-p$

(графены, фуллерены)-

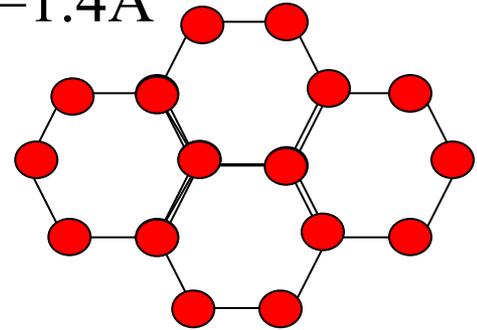
пространственные

наноструктуры-цилиндры,

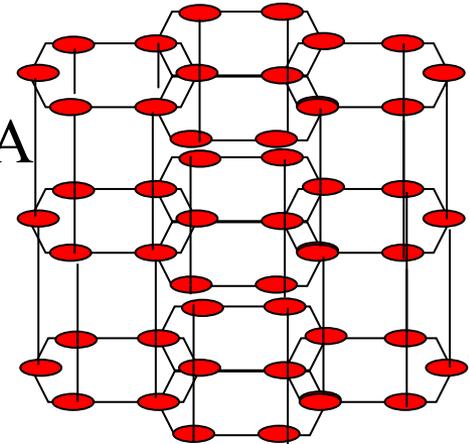
сферы



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

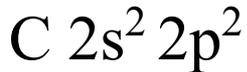


$r_{CB} = 3.4 \text{ \AA}$

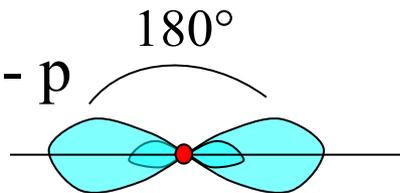


3) карбин - sp – гибридизация(линейная)

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



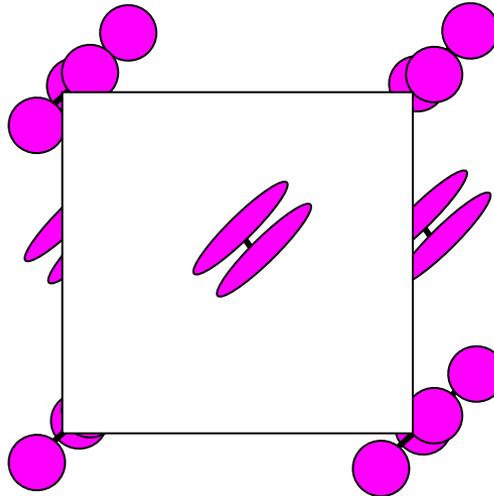
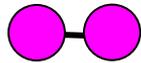
2 связи - $sp + 2-p$



Молекулярные кристаллы

(молекулы в узлах кристаллической решетки)

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



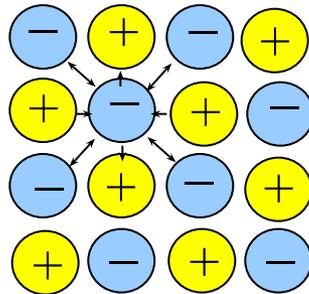
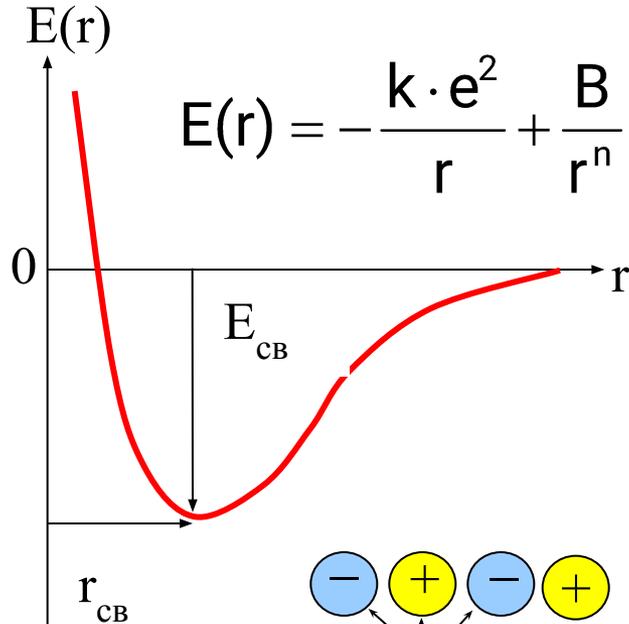
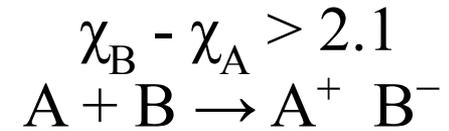
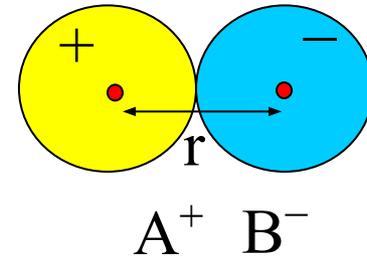
кристалл I_2
 $r_{\text{I-I}} = 2.67 \text{ \AA}$ - σ -СВЯЗЬ

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

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



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 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

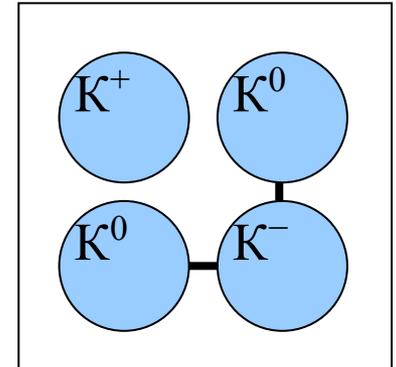
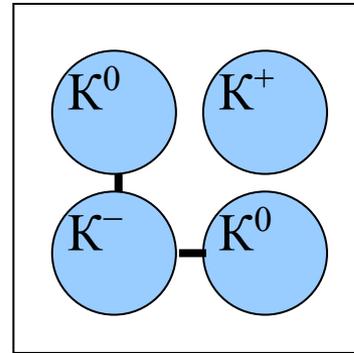
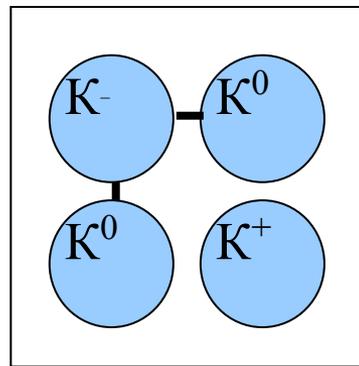
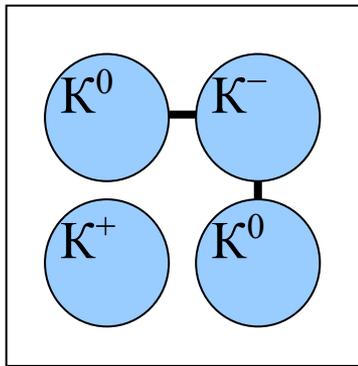
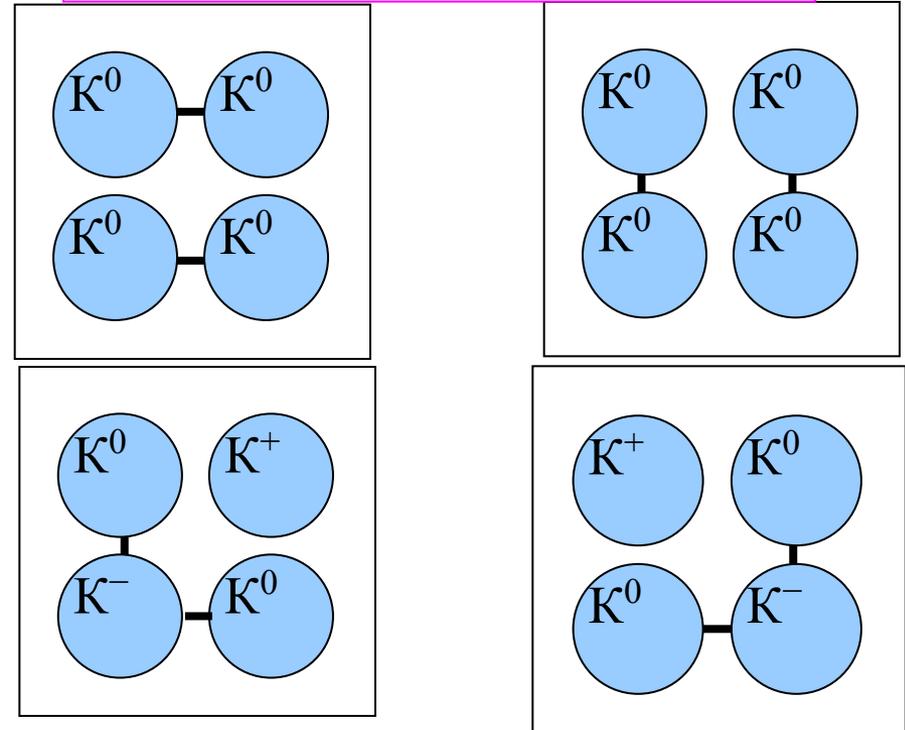
Хим.связь в металлических кристаллах

- $\chi_A \equiv \chi_B$ -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
 $K^- 4s^1 3d^1 4p^0$; $K^+ 4s^0 3d^0 4p^0$

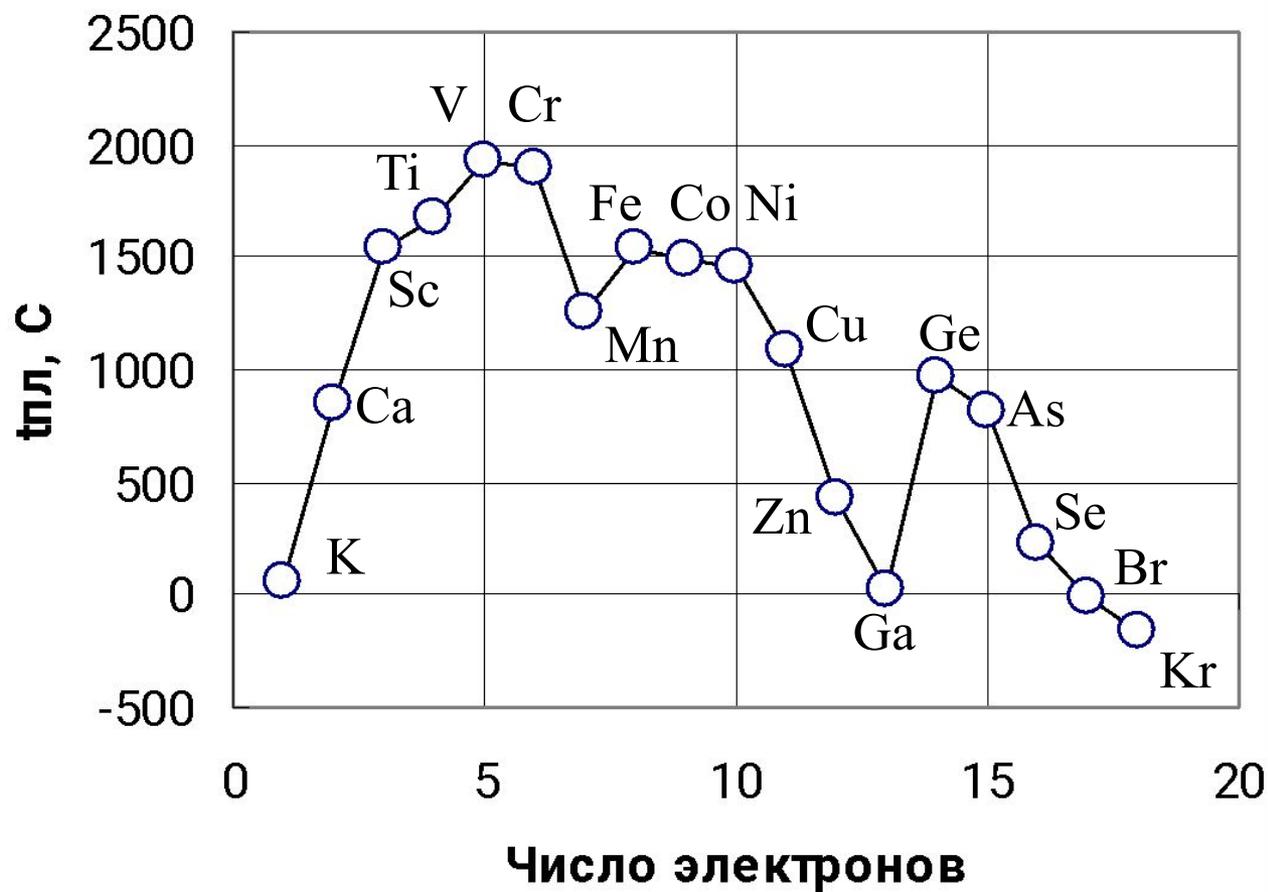


Хим.связь в Ме-суперпозиция резонансов(положение связей соответствует всем структурам сразу, а не к-л конкретной. Связь(валентные электроны) **делокализована** в пространстве (связь мерцает). Резонансы обусловлены наличием свободных (**металлических**) орбиталей. Максимальная металл.валентность 6 – макс.число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

Металлы

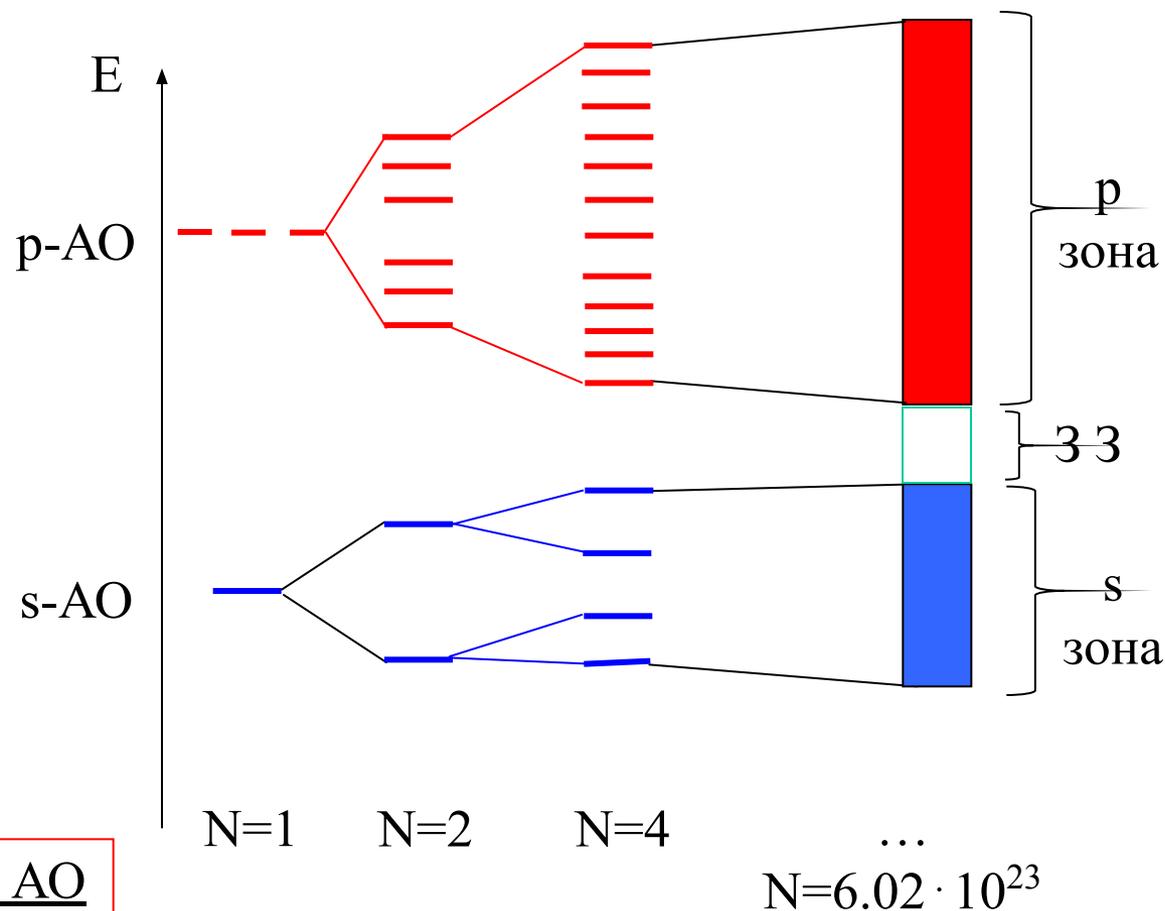
n_s	Электронная конфигурация элемента		КР	$t_{пл},$ °С	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль	НВ, МПа	$t_{кип},$ °С	$\Delta H_{кип},$ кДж/моль
1	К	s^1	ОЦК	63,55	2,3	-	760	89,4
2	Ca	s^2	ГЦК	842	8,4	300	1485	152
3	Sc	$s^2 d^1$	Гекс.	1541	14,1	550	2850	315
4	Ti	$s^2 d^2$	ГПУ	1668	15	600	3330	410
5	V	$s^2 d^3$	ОЦК	1920	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



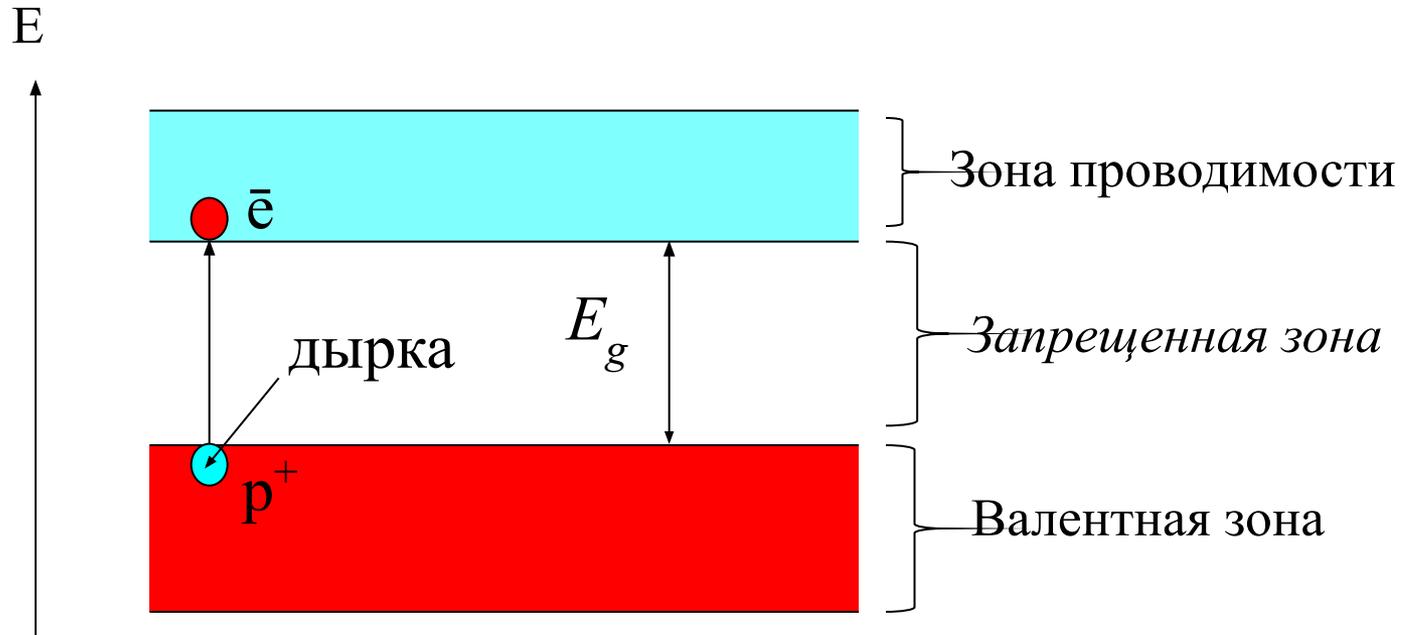
3.6 Зонная модель твердого тела –макромолекула из N атомов имеющих s- и p- АО, формирующие зоны(ширина, заселенность)

Подобна методу **МО** для кристаллов



- число МО равно числу АО
- принцип Паули

Энергетическая диаграмма



Вероятность перехода электрона через ЗЗ

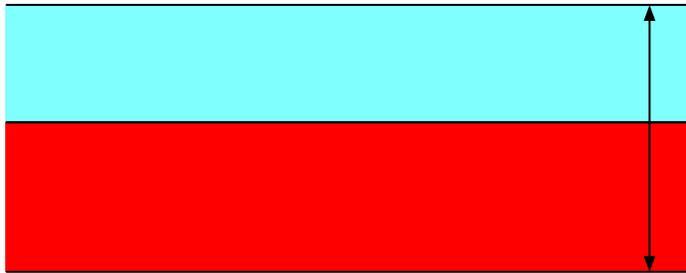
$$p \approx \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right)$$

Понятия: заселенность зоны;

E_g – ширина ЗЗ

•Металлы

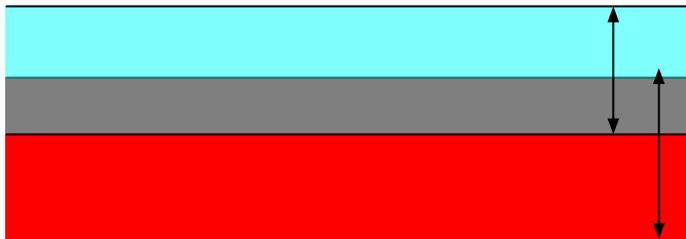
а)



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

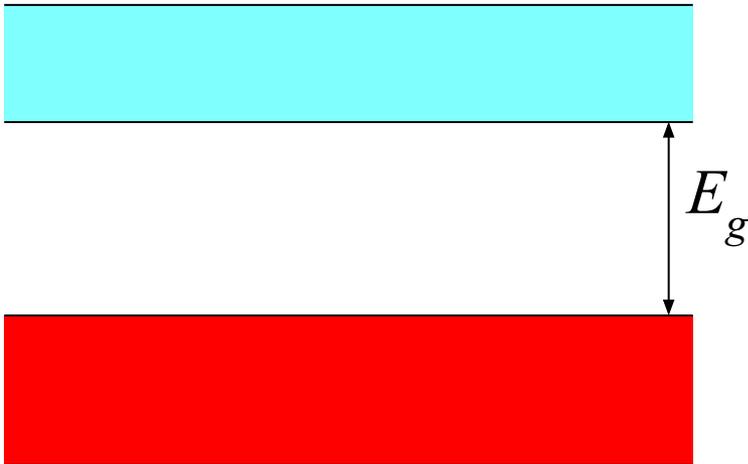
$$\sigma = \bar{e} \cdot \mu \cdot N_{\bar{e}}$$

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

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

- Диэлектрики

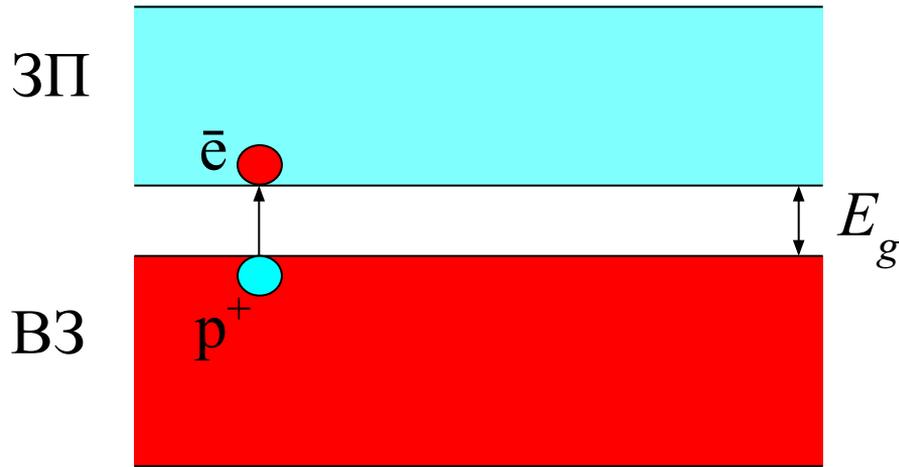
$E_g \gg 3 \text{ эВ} \gg kT$ -
-энергии тепловых колебаний



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

•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.) $\bar{e}-p(A^- - A^+)$;

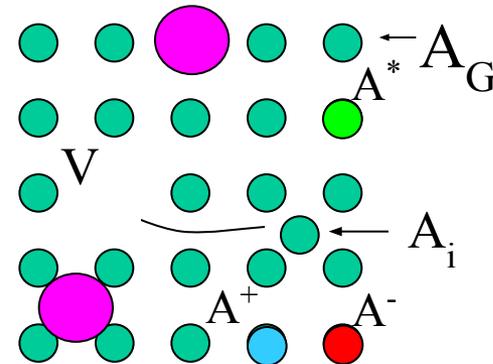
Экситоны (без разрыва хим. связи) $eX^0(A^*)$ - 2 простейших точечных дефекта

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)

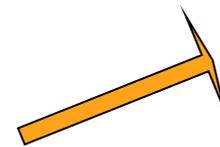
•получение

кристаллизация

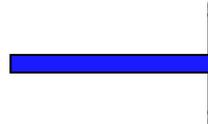
расплав (жидкость),
пар (газ), раствор



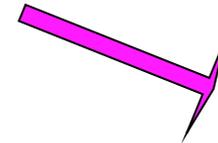
$$\frac{dT}{dt}, \left[\frac{K}{\text{с; мин; час}} \right]$$



стекло



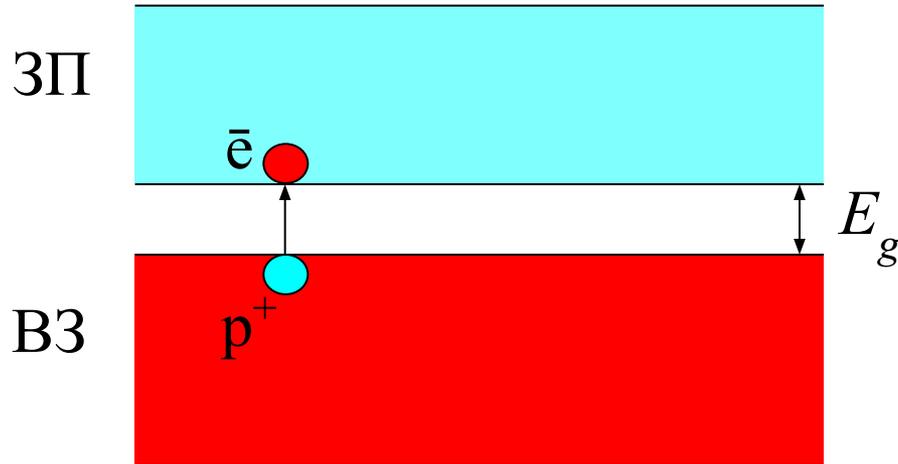
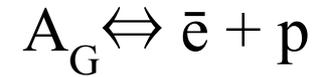
поликристалл



монокристалл

3.7 Полупроводники

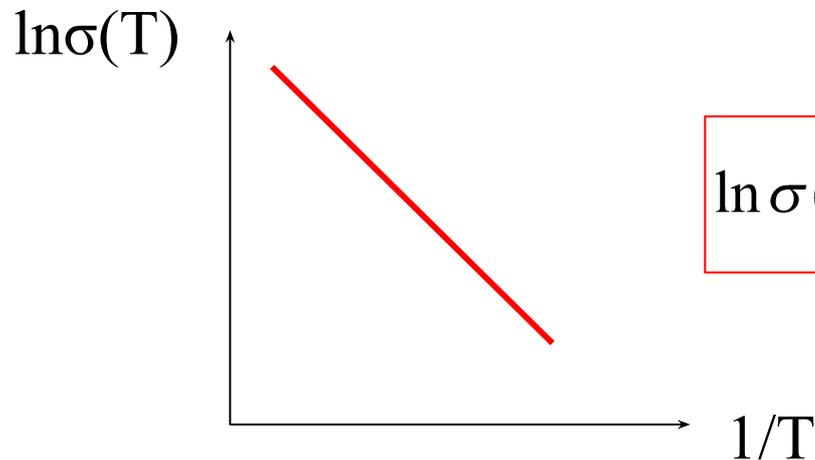
• собственные полупроводники



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

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

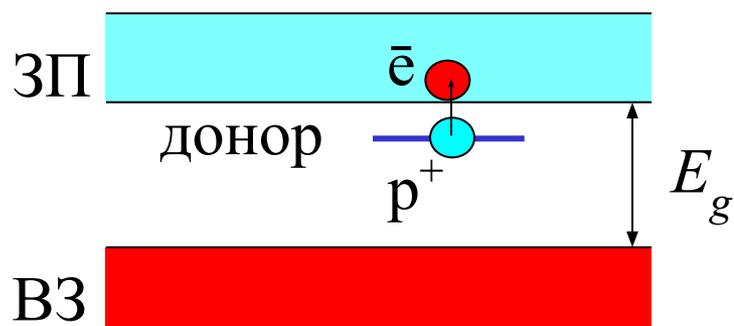
$$\sigma(T) \approx \sigma^0 \exp\left(-\frac{E_g}{k \cdot T}\right)$$



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

• примесные полупроводники

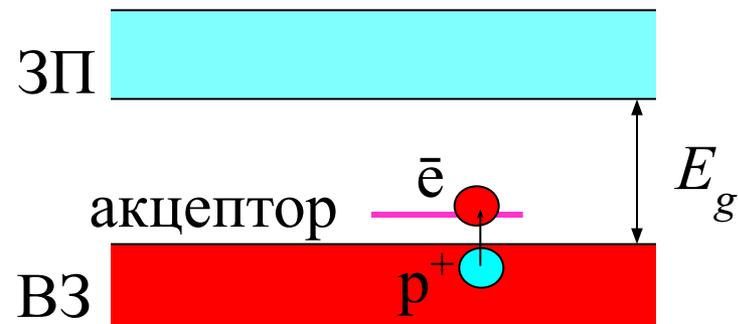
Электронный тип проводимости (**n**)



Пример – **Si** ($2s^2 2p^2$)

доно́р - **P** ($2s^2 2p^3$)

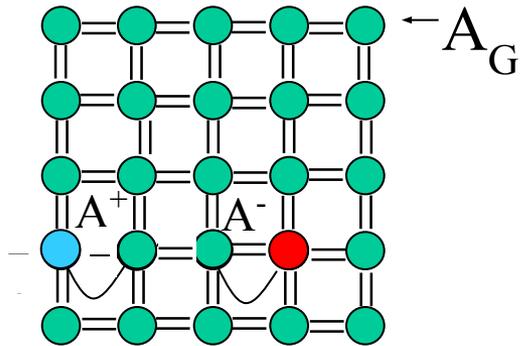
Дырочный тип проводимости (**p**)



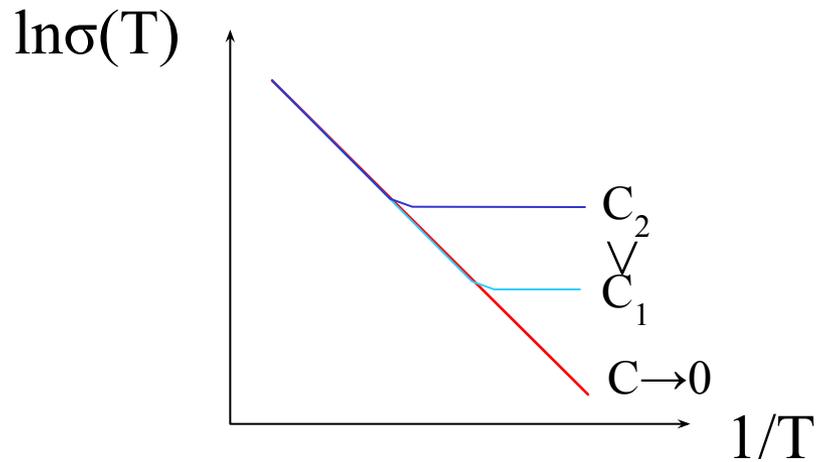
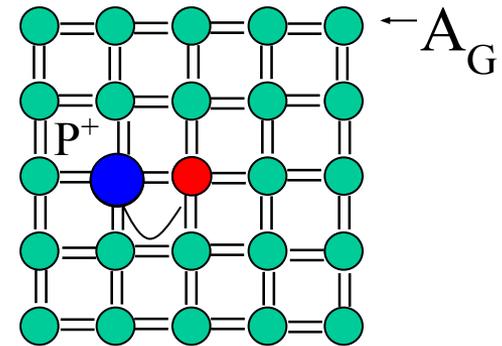
акце́птор - **B** ($2s^2 2p^1$)

Метод валентных связей

• Собственная проводимость



• Полупроводник n-типа



• Полупроводник p-типа

