



Лекция 7

Химические элементы. Типы
связей.

Алексей Янилкин

План лекции

- Химические элементы
- Типы связей
- Вопросы
- Список литературы

Таблица Менделеева

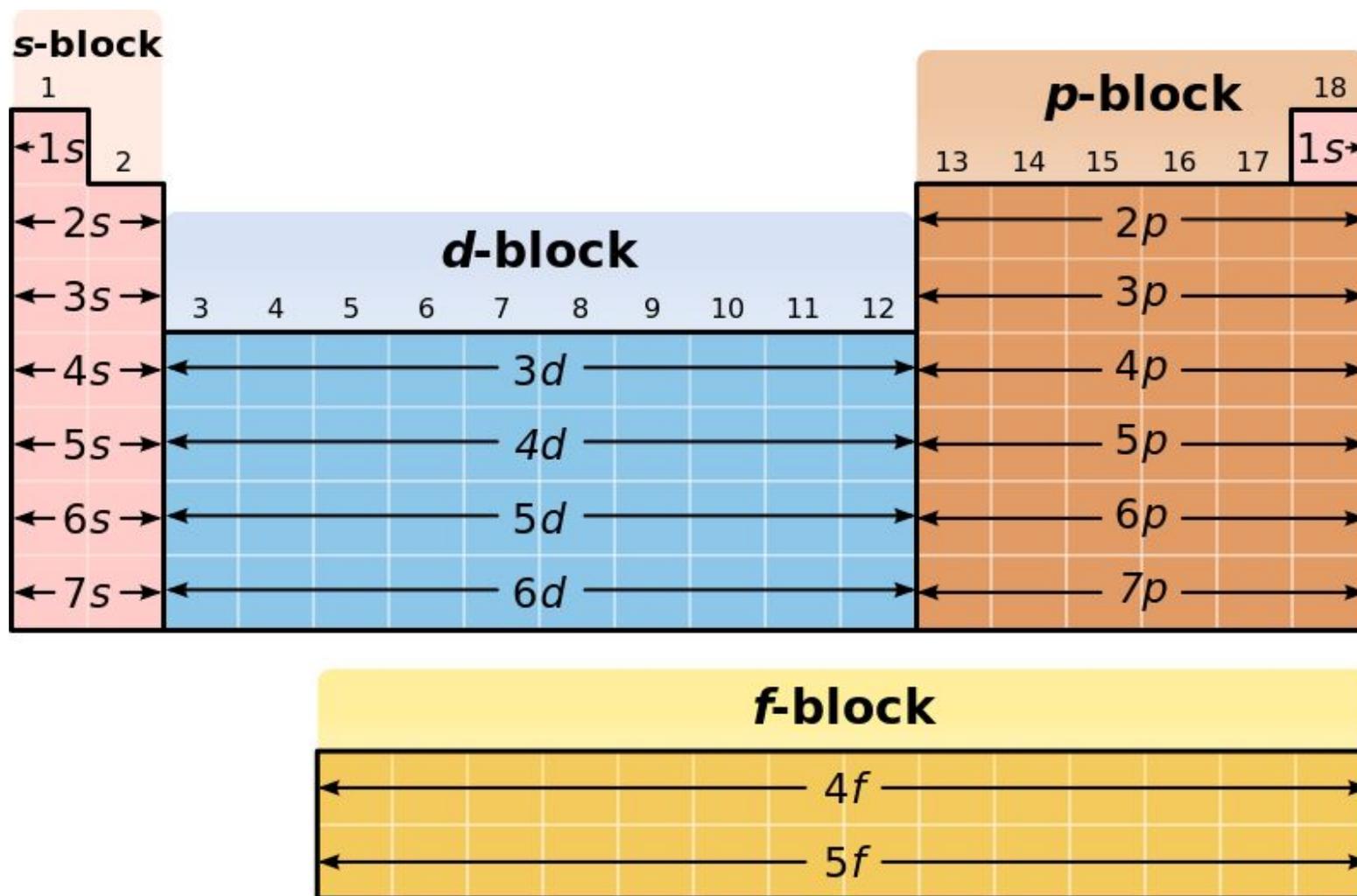
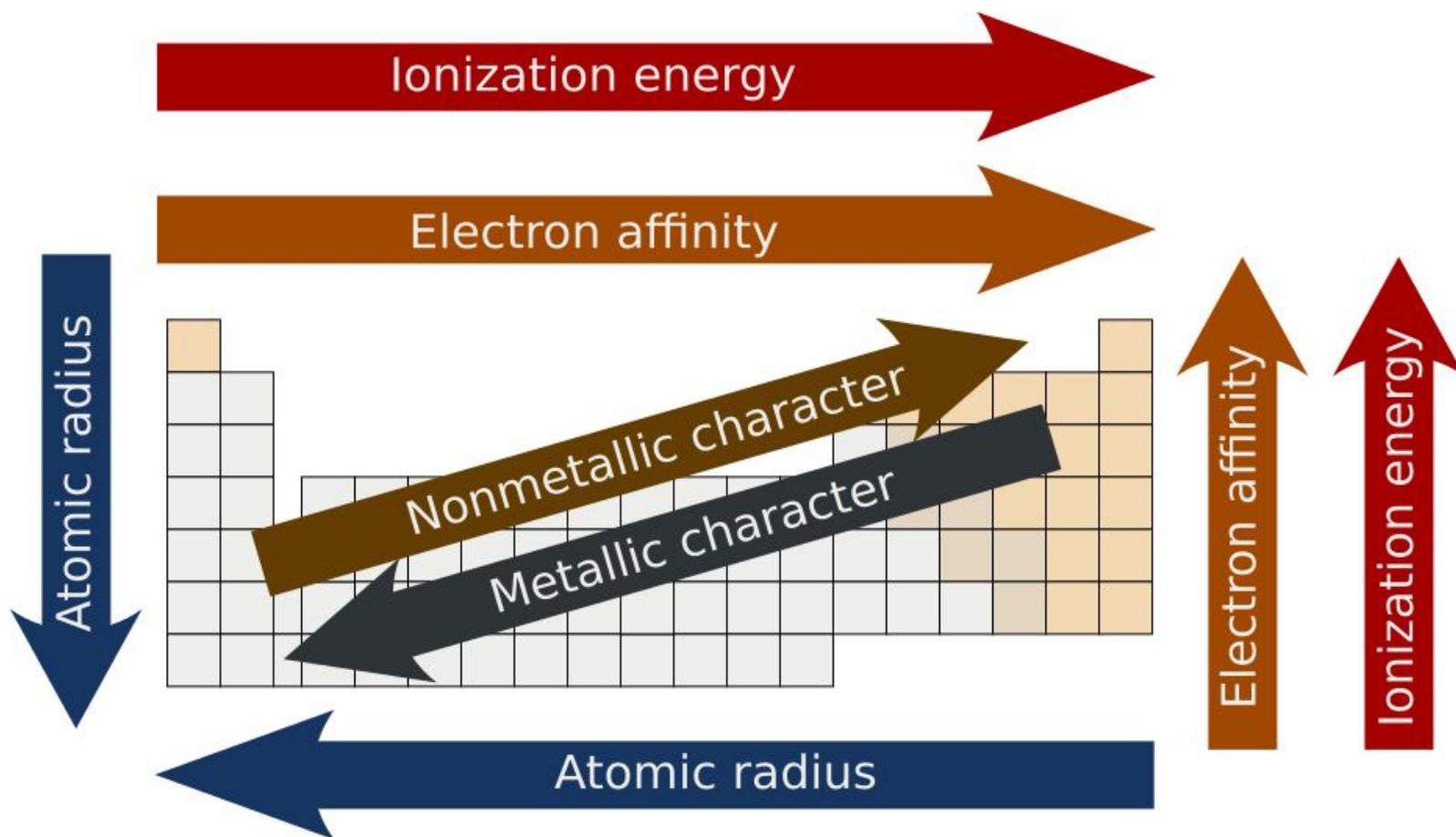
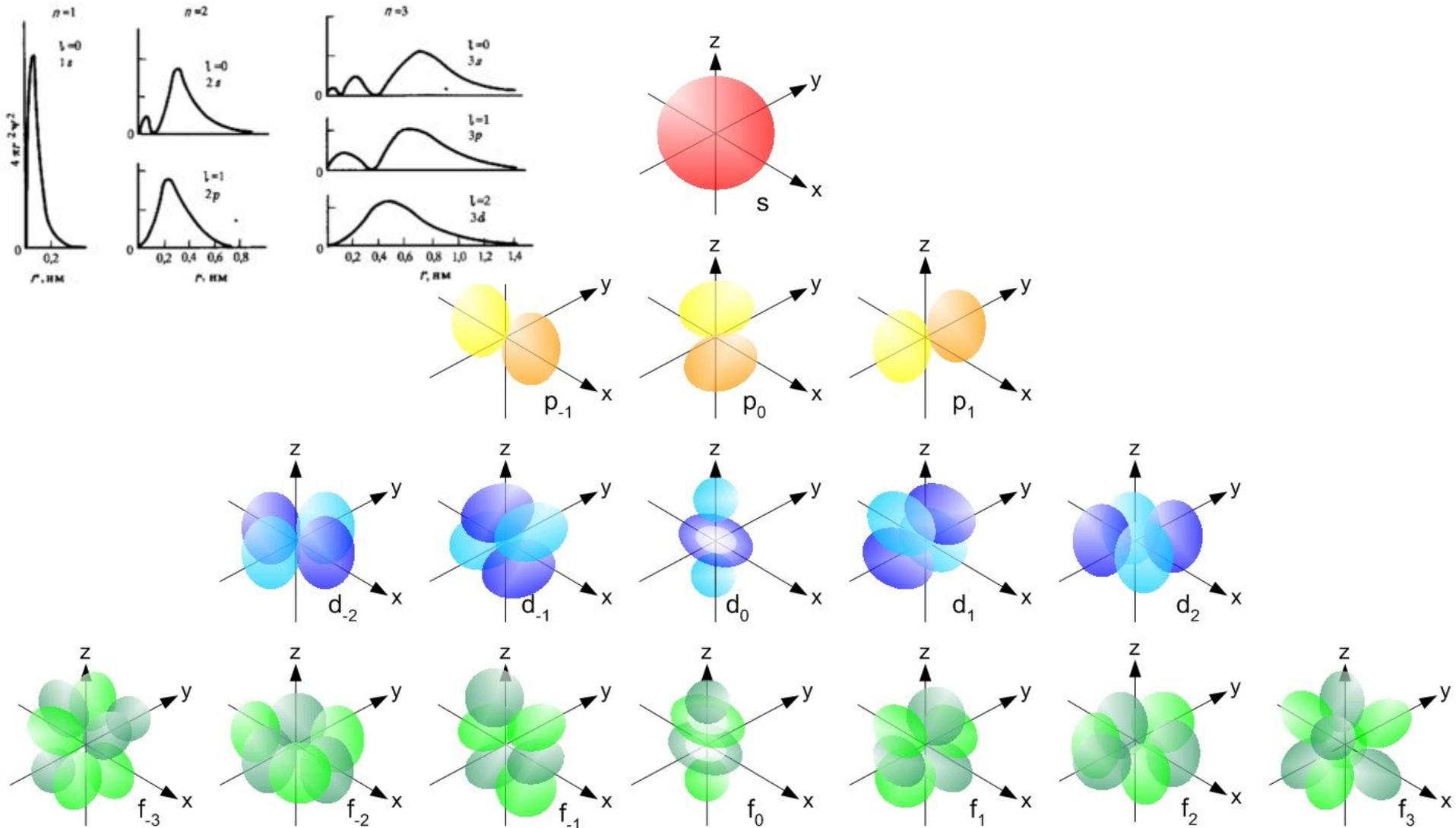


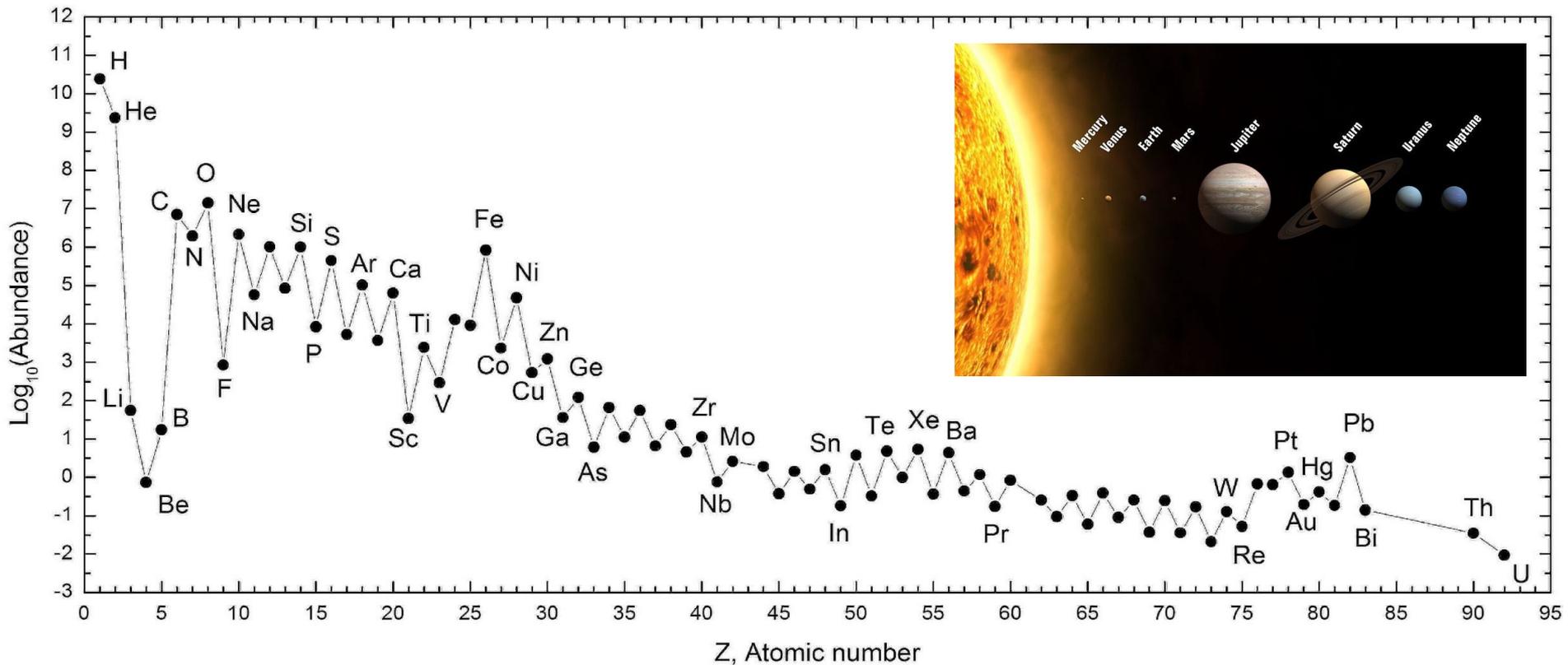
Таблица Менделеева



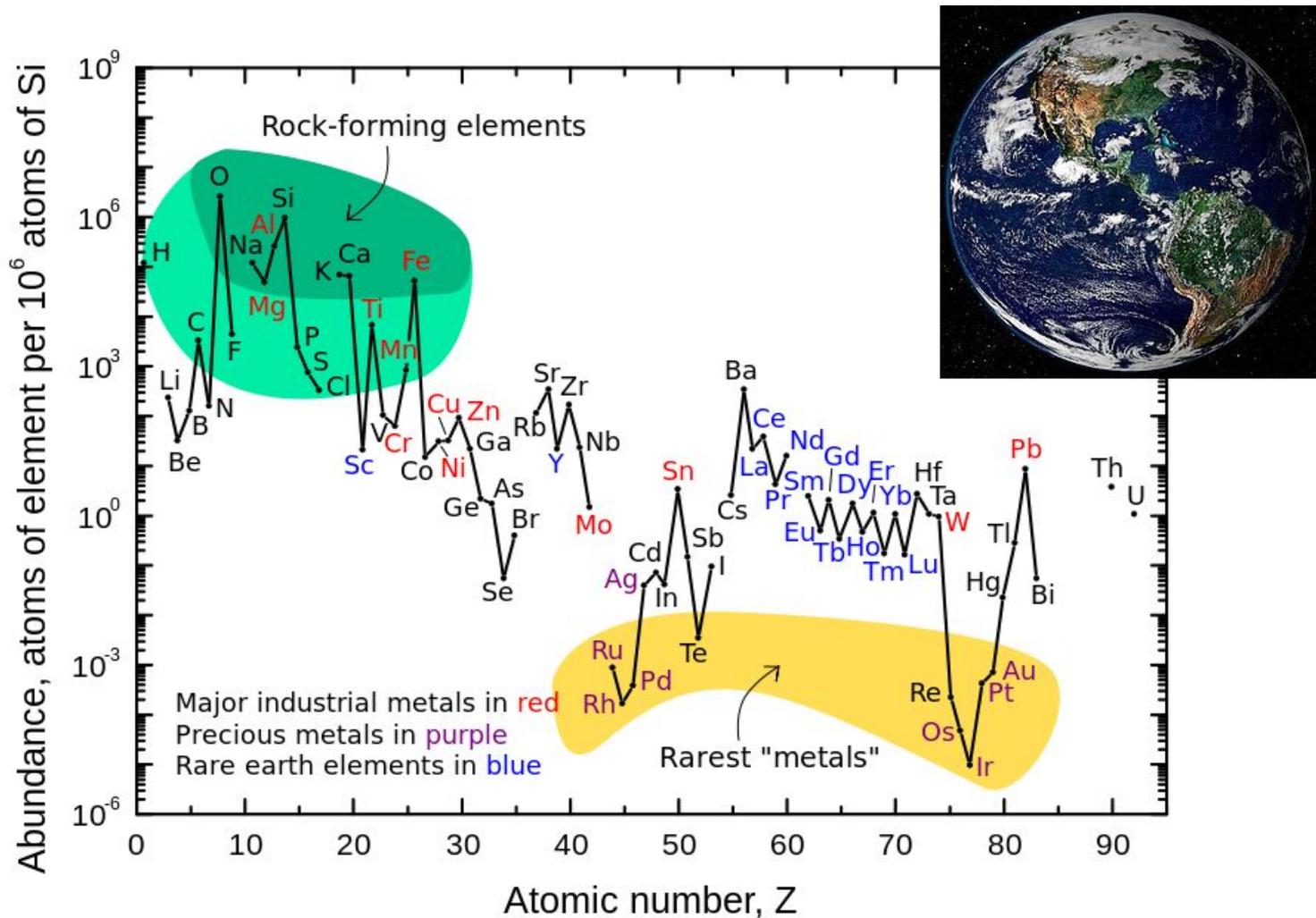
Атомные орбитали



Распространенность элементов в Солнечной системе



Распространенность элементов на Земле



Химическая связь

- Химическая связь – взаимное притяжение атомов, приводящее к образованию молекул, кристаллов, конденсированной фазы.

Химическая связь

- Тип связи определяет электронные свойства
- Тип связи определяет колебательные свойства
- Энергия связи определяет характерную величину взаимодействия, необходимую для воздействия на связь (температура плавления, энергия сублимации и т.д.)

Типы химических связей

- Силы Ван-дер-Ваальса
- Ионная связь
- Ковалентная связь
- Металлическая связь
- Водородная связь

Силы Ван-дер-Ваальса



- Силы межатомного (межмолекулярного взаимодействия) с энергией 10-20 кДж/моль.
- Классификация ван-дер-ваальсовых сил
 - Ориентационные силы, диполь-дипольное притяжение. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями.
 - Дисперсионное притяжение (лондоновские силы). Взаимодействием между мгновенным и наведенным диполем. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.
 - Индукционное притяжение. Взаимодействие между постоянным диполем и наведенным (индуцированным)

Силы Ван-дер-Ваальса-Лондона: кристаллы инертных газов

- Энергия взаимодействия двух диполей:

$$U(R) \approx -\frac{2p_1p_2}{R^3} = -\frac{4\alpha p^2}{R^6}$$

где α – электронная поляризуемость, p – дипольный момент.

- Характерная оценка $U(R) \approx -\frac{10^{-58}}{R^6}$ эрг * см⁶.

Для $R=4\text{А}$ получаем $\frac{U(R)}{k_B} \approx 100K$

Силы Ван-дер-Ваальса-Лондона: кристаллы инертных газов

- Энергия взаимодействия с учетом отталкивания:

$$U(R) \approx 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$$

- Равновесное расстояние в ГЦК кристалла:

$$R_0/\sigma = 1.09$$

- Энергия связи:

$$U_{tot}(R_0) = -2.15(4N\epsilon)$$

- Объемный модуль:

$$B \approx \epsilon/\sigma^3$$

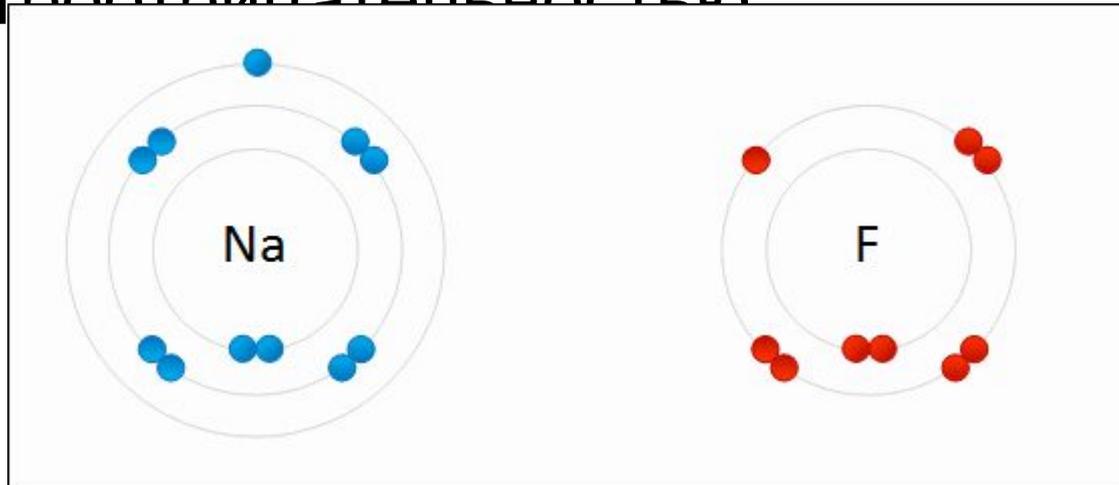
Силы Ван-дер-Ваальса-Лондона: кристаллы инертных газов

- Примеры кристаллов инертных газов

	Расстояние между ближайшим и соседями, А	Температура плавления	$\epsilon, 10^{-16}$ эрг	$\sigma, \text{А}$
Ne	3.13	24	50	2.74
Ar	3.76	84	167	3.40
Kr	4.01	117	225	3.65
Xe	4.35	161	320	3.98

Ионная связь

- Ионная связь - очень прочная химическая связь, образуемая между атомами с большой разностью электроотрицательностью, при которой общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью



Электростатическая энергия или энергия Маделунга

- Энергия парного взаимодействия:

$$U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$$

- Постоянная Маделунга ($p_{ij} = r_{ij}/R$):

$$\alpha = \sum_j \frac{\pm}{p_{ij}}$$

- Общая энергия в состоянии равновесия:

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

Постоянная Маделунга

$$\alpha = \sum_j \frac{\pm}{r_{ij}}$$

Значения постоянной Маделунга

Тип структуры	Пример соединения	Координационное число	Постоянная Маделунга
Хлорид натрия	NaCl, AgCl, CdO, PbS	6	1,747558
Хлорид цезия	CsCl, TlCl, RbF	8	1,763
Вюрцит	ZnS, BeO, ZnO, CdS	4	1,641
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS, CuCl, AgI, HgS	4	1,638
Флюорит	CaF ₂ , PbF ₂ , UO ₂ , Na ₂ S	8(4)	5,039
Рутил	TiO ₂ , MgF ₂ , MnO ₂ , NiF ₂	6(3)	4,816
Куприт	Cu ₂ O	4(2)	4,332

Объемный модуль упругости

- Объемный модуль:

$$B = \frac{\alpha q^2}{18R_0^4} \left(\frac{R_0}{\rho} - 1 \right)$$

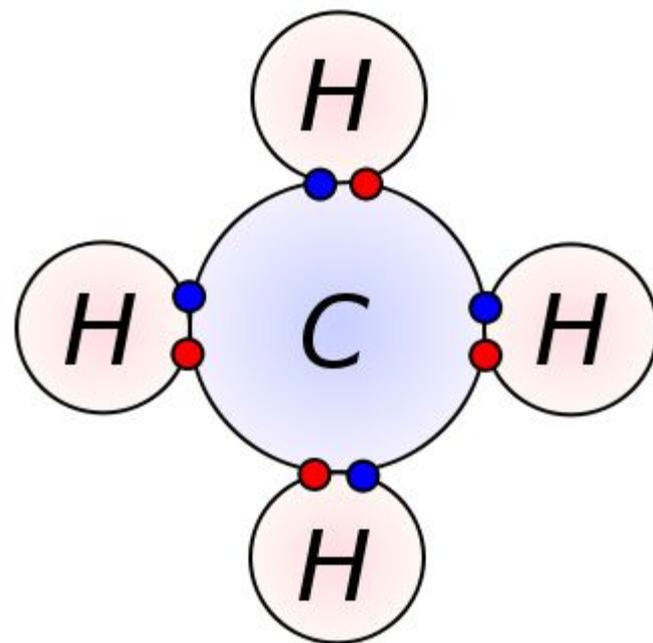
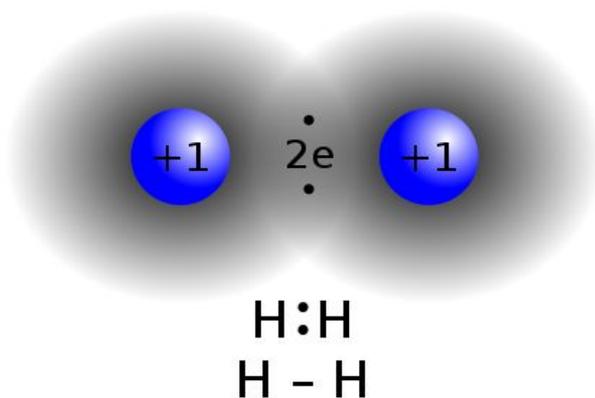
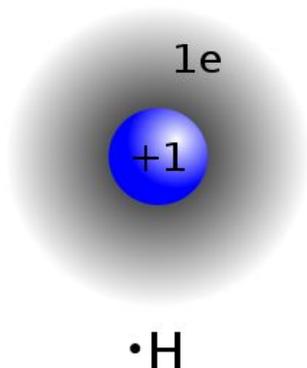
- Из экспериментального значения модуля сдвига определяют отношение $\frac{R_0}{\rho}$. Для KCl:

$$\frac{R_0}{\rho} \approx 10$$

Для многих щелочно-галогидных солей $\rho \approx 0.3 \text{ \AA}$

Ковалентная связь

- Ковалентная связь – химическая связь, образованная перекрытием пары валентных электронных облаков.



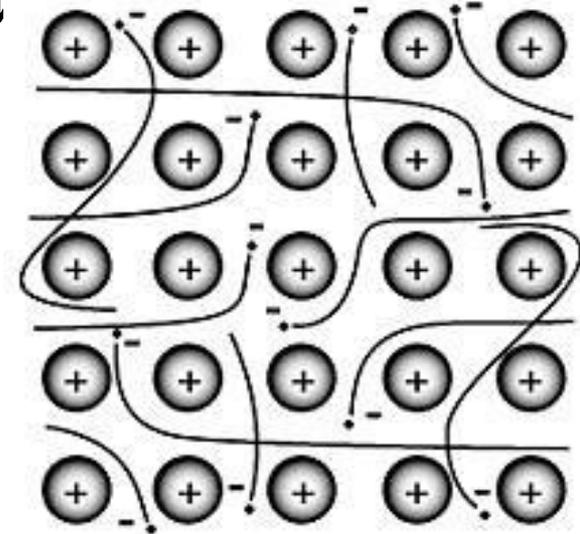
- Electron from hydrogen
- Electron from carbon

Ковалентная связь

- Характерные свойства - направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость.
- Насыщенность - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей.
- Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности.
- Валентность – число химических связей.

Металлическая связь

- Химическая связь между атомами, возникающая за счёт обобществления их валентных электронов.
- Характерна для атомов с близкой электроотрицательностью и со слабо связанными электронами



Водородная связь

- Образование связи электроотрицательного иона с атомом водорода, который ковалентно связан с другим электроотрицательных ионом
- Характерная энергия связи – 0,1 эВ.



Вопросы

- Получить постоянную Маделунга для первых трех координационных сфер кристалла NaCl.
- Оценить объемный модуль для кристалла Xe

Список литературы

- Физико-химический основы материаловедения. // Г. Готтштайн (2009).
- Материаловедение. // Адаскин, Седов, Онегина, Климов (2005).