

Лекция 2

Тема лекции: Силы связи в твердых телах

Цель лекции:

Ознакомление с природой химической связи и её типами, показать, как различие в типе связи определяет физические свойства твёрдых тел и особенности их кристаллических структур

Основные вопросы:

1. Валентность. Химическая связь.
2. Типы химической связи.
3. Химическая связь в твёрдых телах.
4. Кристаллические структуры

Краткие тезисы:

Физика твердого тела рассматривает любое вещество, а также его физические, механические, тепловые и другие свойства с точки зрения его внутреннего строения.

В физике твердыми телами обычно называют только кристаллические тела.

Кристаллы – это вещества, в которых составляющие их частицы (атомы, ионы, молекулы и т.д.) расположены правильными периодически повторяющимися рядами (имеют дальний порядок).

Возможность существования твердого тела обусловлена возникновением **химических сил взаимодействия** между структурными частицами кристалла

Валентность – способность атома присоединять определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи.

Количественной мерой валентности атома А служит число атомов водорода или кислорода, которые атом А присоединяет, образуя гидрид АНх или оксид АхОу (Н-одновалентный, О - двухвалентный). В различных соединениях атомы одного и того же элемента могут проявлять различную валентность. Так, сера двухвалентна в H_2S и CuS , четырехвалентна в SO_2 и SF_4 , шестивалентна в SO_3 и SF_6 .

В рамках электронной теории химической связи валентность атома определяется числом его не спаренных электронов, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов. Электроны внутренних оболочек атома не участвуют в образовании

химических связей. Максимальную валентность элемента считают равной числу электронов во внешней электронной оболочке атома.

Химическая связь. Типы химической связи.

Химическая связь — это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, атомы и молекулы в кристаллы. Основным условием образования химической связи является понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов: $E_{AB} < E_A + E_B$ при образовании вещества АВ из А и В.

Химическая связь возникает в результате перекрытия электронных оболочек атомов и уменьшением полной энергии системы.

Главные отличительные черты химической связи:

- понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов;
- перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей атомов при их сближении на расстоянии связи.

Природа химической связи полностью определяется кулоновскими взаимодействиями ядер и электронов. Правильное описание распределения электрического заряда возможно только в рамках законов квантовой механики.

В адиабатическом приближении (быстрое движение электронов независимо от медленных ядерных движений) достаточно строго можно описать образование химической связи. Задача сводится к действию кулоновских сил притяжения между положительно заряженными атомными ядрами и **электронным облаком**, сконцентрированным в межъядерном пространстве.

Возможность существования твердого вещества обусловлена возникновением сил взаимодействия между структурными частицами при сближении их на достаточно малые расстояния. Этими силами являются, в основном, **силы электростатического притяжения** между противоположно заряженными частицами (электронами и ядрами) и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами (электронами и электронами, ядрами и ядрами).

Оценки потенциалов взаимодействия между частицами в кристалле показывают, что магнитные силы здесь весьма малы, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Таким образом, характер сил межатомного взаимодействия в первую очередь определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Различают следующие основные типы связей: **ионную, ковалентную, молекулярную и металлическую.**

Заряд этого облака стремится приблизить ядра друг к другу (связывающая область), тогда как электронный заряд вне межъядерного пространства (несвязывающая область) стремится ядра раздвинуть. Так же действуют и ядерные силы отталкивания.

При этом электронный заряд распределяется в обеих областях так, чтобы силы, стремящиеся сблизить и оттолкнуть ядра, по величине были одинаковыми. Это достигается при некотором равновесном расстоянии, соответствующем **длине связи.**

По степени смещения центра тяжести электронного облака химические связи делят на: неполярные (центр тяжести равноудалён от обоих атомных центров); полярные (смещён к одному из атомных центров).

Ковалентная связь – наиболее общий вид химической связи. Она возникает: за счет обобществления электронной пары посредством обменного механизма, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону; за счёт передачи электронной пары в общее пользование одним атомом (донором) другому атому (акцептору) (рис.1).

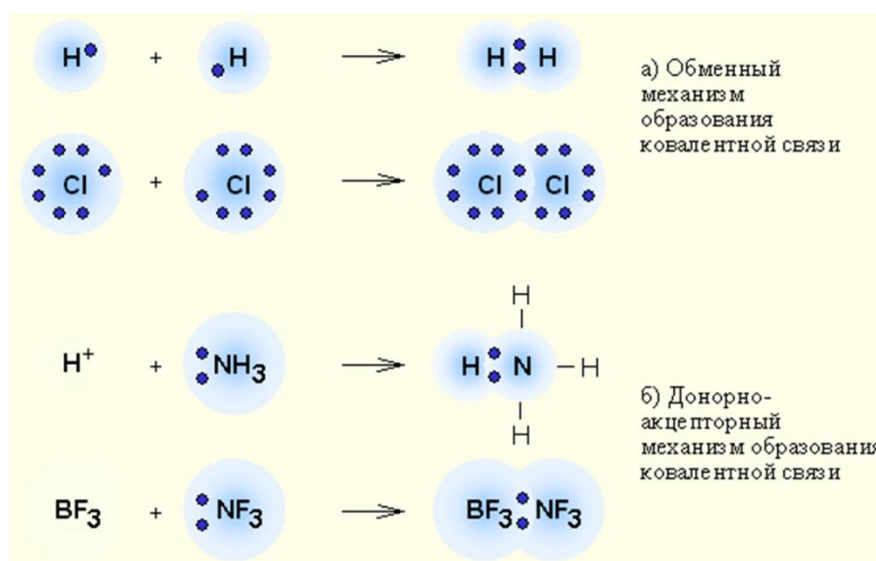


Рис. 1. – Образование ковалентной связи

Примером неполярной ковалентной связи являются гомоядерные молекулы: $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$.

При образовании гетероатомной ковалентной связи электронная пара смещена к более электроотрицательному атому, что делает такую связь полярной.

Прочность ковалентной связи зависит от степени перекрытия орбит валентных электронов. С увеличением перекрытия прочность связи повышается.

Характерными свойствами для тел с такой связью являются **малая плотность, высокая хрупкость**. Направленность межатомных связей приводит к **низкой пластичности и высокой твердости**. Вследствие большой энергии связи ковалентные кристаллы характеризуются **высокими температурами плавления**.

Ионная связь – частный случай ковалентной. Электронная пара полностью принадлежит более электроотрицательному атому -аниону. Связь в этом случае обусловлена притяжением положительных и отрицательных ионов. В ионном кристалле нет молекул, каждый ион окружен определенным числом ионов другого знака.

Ионный кристалл состоит из разноименно заряженных ионов (например: Na^+ , Cl^-), которые образуются в результате перехода электронов от атомов одного типа (Na) к атомам другого типа (Cl).

Общая электронная пара переходит преимущественно к атому с большей электроотрицательностью.

Атом, теряющий электроны, становится положительным ионом – катион, атом, приобретающий электроны, превращается в отрицательный ион - анион.

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь- ионная связь.

Устойчивость дальнего порядка в такой системе обусловлено **кулоновскими силами** притяжения/отталкивания.

Ионная связь – частный случай ковалентной. Электронная пара полностью принадлежит более электроотрицательному атому - аниону.

Ионные радиусы

В простой электростатической модели ионной связи используется понятие ионных радиусов. Сумма радиусов соседних катиона и аниона должна равняться соответствующему межъядерному расстоянию:

$$r_0 = r_+ + r_-$$

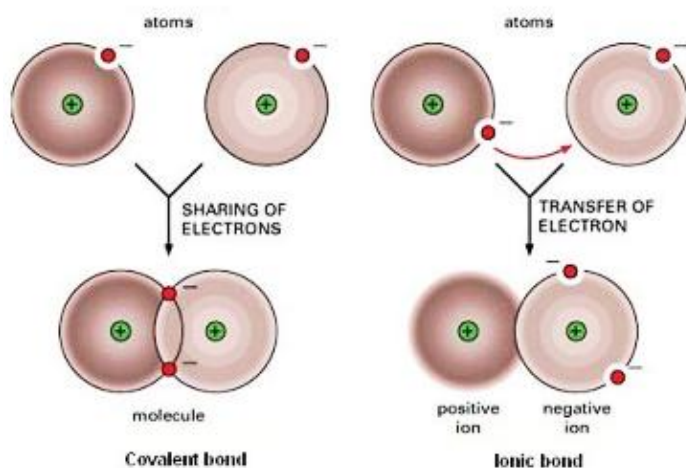


Рис.2. – Отличия ковалентной связи от ионной

При этом остается неясным, где следует провести границу между катионом и анионом. Известно, что чисто ионной связи не существует, так как всегда имеется некоторое перекрывание электронных облаков. Для вычисления радиусов ионов используют методы исследования, которые позволяют определять электронную плотность между двумя атомами. Межъядерное расстояние делят в точке, где электронная плотность минимальна.

Валентные энергетические зоны атомов перекрываются, образуя общую зону со свободными подуровнями. Это дает возможность валентным электронам свободно перемещаться в пределах этой зоны от атома к атому. Происходит обобществление валентных электронов в объеме всего кристалла.

В металле концентрация свободных электронов порядка 10^{29} м^{-3} .

Металлическая связь основана на коллективизации валентных электронов всех атомов, которые образуют нечто вроде электронного газа, подчиняющегося законам квантовой механики.

Металлическая связь обусловлена взаимодействием валентных электронов в металлах с остовом положительно заряженных ионов кристаллической решетки. Количественно металлическая связь описывается только в рамках квантовой механики. На качественном уровне образование металлической связи можно понять исходя из представлений о ковалентной связи.

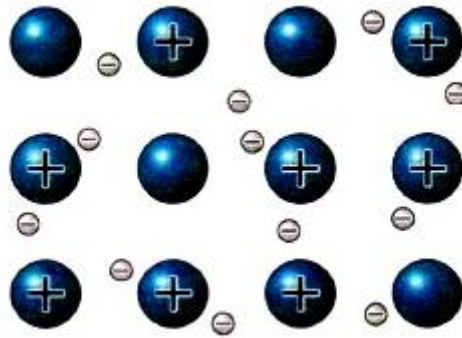


Рис.3. – Металлическая связь

При сближении двух атомов металла, например, Li образуется ковалентная связь, при этом происходит расщепление каждого энергетического уровня валентного электрона на два.

Свойства:Проводимость.Связь ненаправленная, поэтому каждый атом стремится притянуть к себе как можно больше соседних атомов. Следствием этого является высокое координационное число и большая компактность кристаллических структур металлов.Энергия металлической связи несколько меньше, чем ковалентной, поэтому металлы, по сравнению с ковалентными кристаллами, имеют более низкие температуры плавления, испарения, но более высокий коэффициент теплового расширения.

При образовании кристаллической решетки из N атомов Li, электронные оболочки соседних атомов перекрываются и каждый энергетический уровень валентного электрона расщепляется на N уровней.

Расстояния между уровнями из-за большой величины N настолько малы, что их совокупность образует непрерывную зону энергетических уровней, имеющей конечную ширину.

В связи с тем, что каждый атом участвует в образовании большего числа связей, то минимум энергии системы (или максимум энергии связи) достигается при расстояниях больших, чем в случае двуцентровой связи в молекуле.

Так, расстояние между атомами Li в молекуле Li₂ (ковалентная связь) равно 0,267 нм, в металле Li-0,304 нм.

Каждый атом Li в металле имеет 8 ближайших соседей.

Энергия связи в расчете на один атом Li в результате увеличения числа ближайших соседей увеличивается с $0,96 \cdot 10^{-19}$ Дж для Li₂ до $2,9 \cdot 10^{-19}$ Дж для кристаллич. Li, почти в 3 раза.

Водородная связь образуется в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому. Атом водорода,

обладающий положительным зарядом, способен взаимодействовать с другим электроотрицательными атомами, например, с F, O, N. Энергия такого взаимодействия составляет 20–100 кДж·моль⁻¹. Водородные связи могут быть внутри-и межмолекулярными (рис).

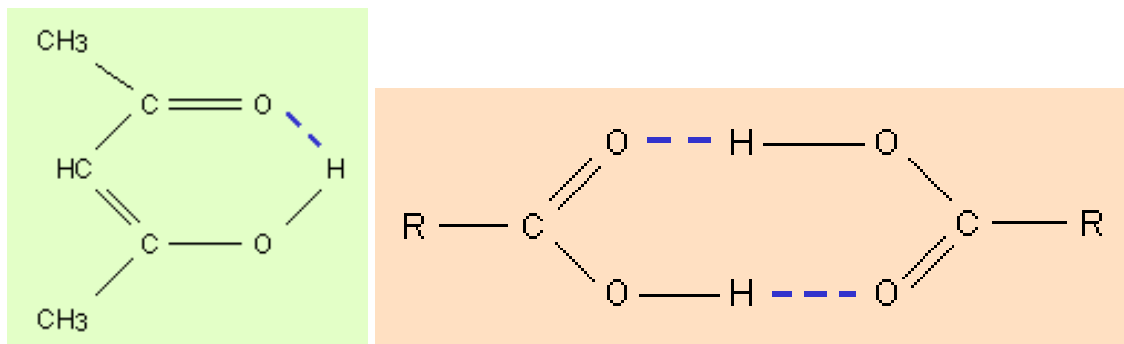


Рис. 4. - а) – Образование внутримолекулярной водородной связи б) – Образование межмолекулярной водородной связи

Ван-дер-ваальсова связь — это наиболее слабая электромагнитная связь, она является наиболее универсальным видом межмолекулярной связи. Данная связь обусловлена: дисперсионными силами (индуцированный диполь – индуцированный диполь в молекулах); индукционным взаимодействием (постоянный диполь – индуцированный диполь); ориентационным взаимодействием (постоянный диполь – постоянный диполь). Энергия ван-дер-ваальсовой связи меньше водородной и составляет 2–20 кДж·моль⁻¹.

Молекулярные кристаллы образованы молекулами, расположенными периодически в объеме твердого тела.

Связи между молекулами, обусловленные электростатическим взаимодействием, называются силами **Ван-дер-Ваальса**.

Различают три типа сил:

А) ориентационное взаимодействие возникает между полярными молекулами;

Б) Индукционное взаимодействие возникает между полярными и неполярными молекулами;

В) Дисперсионное взаимодействие возникает между неполярными молекулами.

К Ван-дер-Ваальсовым силам относятся взаимодействия между диполями.

Типичный пример диполя — два заряда, равных по величине и противоположных по знаку, находящихся друг от друга на расстоянии, очень малом по сравнению с расстоянием до точки наблюдения.

В чистом виде – у нейтральных атомов и молекул (водород, кислород, азот)

В частности, органические и неорганические соединения

Свойства:

Наиболее слабая связь, все соединения мало устойчивы, летучи, имеют низкие температуры плавления.

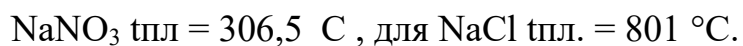
Диэлектрики, т.к. построены из нейтральных атомов.

Химическая связь в твердых телах

Свойства твердых веществ определяются природой частиц, занимающих узлы кристаллической решетки и типом взаимодействия между ними. Атомные и молекулярные кристаллы. Силы между атомами и молекулами в этих решетках являются слабыми ван-дер-ваальсовыми, такие вещества плавятся при довольно низких температурах. Вещества, которые при комнатной температуре находятся в жидком и газообразном состоянии, являются молекулярными кристаллами.

Ионные кристаллы имеют температуру плавления выше, чем атомные и молекулярные, поскольку электростатические силы, действующие между ионами, намного превышают слабые Ван-Дер-Ваальсовы силы.

Ионные соединения более твердые и хрупкие. Ионные кристаллы, содержащие многоатомные ионы, имеют более низкие температуры плавления,



Ковалентные кристаллы.

Решетка в них построена из атомов, соединенных более сильной ковалентной связью. Эти кристаллы обладают высокой твердостью, температурой плавления и низкими тепло- и электропроводностью.

Металлические кристаллы.

В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, в межузлиях – валентные электроны (электронный газ).

Наибольшую температуру плавления из металлов имеют d-элементы.

Это объясняется наличием в кристаллах этих элементов ковалентной связи, образованной неспаренными d-электронами, и металлической, образованной s-электронами.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. Что такое решётка Бравэ и сколько типов таких решёток существует?
2. Каковы отличия между кубическими решётками (ПК, ОЦК, ГЦК)?
3. Что означает ось симметрии 4-го порядка?
4. Почему кристаллы триклинной системы обладают наименьшей симметрией?
5. Как симметрия влияет на физические свойства кристалла?
6. Какие методы позволяют определить структуру и симметрию твёрдых тел?
7. Каковы примеры фазовых переходов, сопровождающихся изменением симметрии?

Список литературных источников:

1. Китаев А. В., Лившиц И. М. Физика конденсированного состояния. — М.: Наука, 2020.
2. Келдыш Л. В., Кривоглаз М. А. Структура и свойства кристаллов. — М.: МГУ, 2017.
3. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. — Wiley, 2018.
4. Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid State Physics. — Holt, Rinehart & Winston, 1976.
5. Burns, G., Glazer, A. M. Space Groups for Solid State Scientists. — Academic Press, 2013..