



Лекция 2

Тема Лекции: Силы связи в твердых телах

*к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы*

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.

1. Валентность

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 AH_x или оксид $AxOy$ (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.

2. 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.

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).

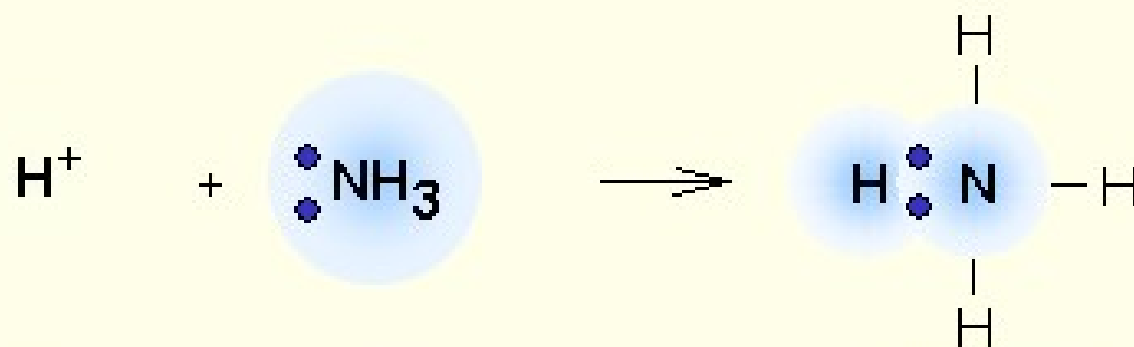
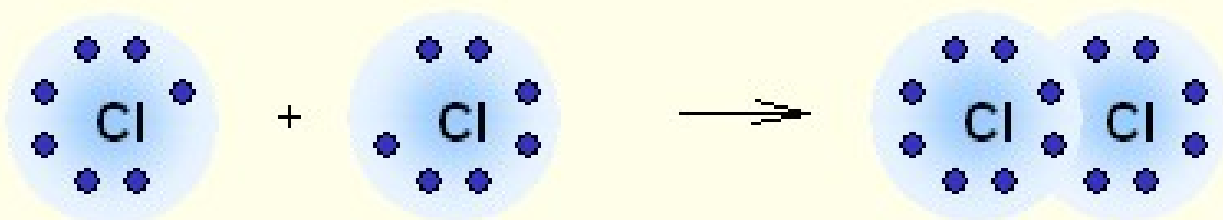
Ковалентная связь — наиболее общий вид химической связи. Она возникает:

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.).



а) Обменный
механизм
образования
ковалентной связи



б) Донорно-
акцепторный
механизм образования
ковалентной связи

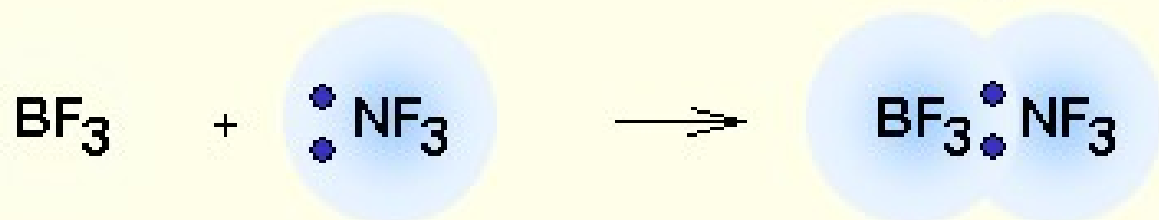


Рис.

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.

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.

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.

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

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 двухцентровой 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).

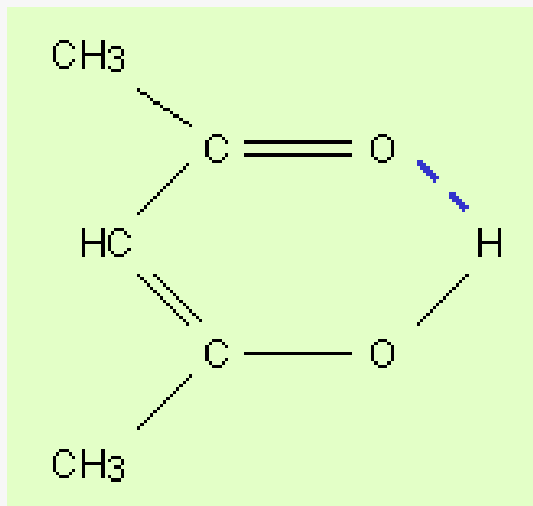


Рис.
Образование
внутримолекулярной
водородной связи

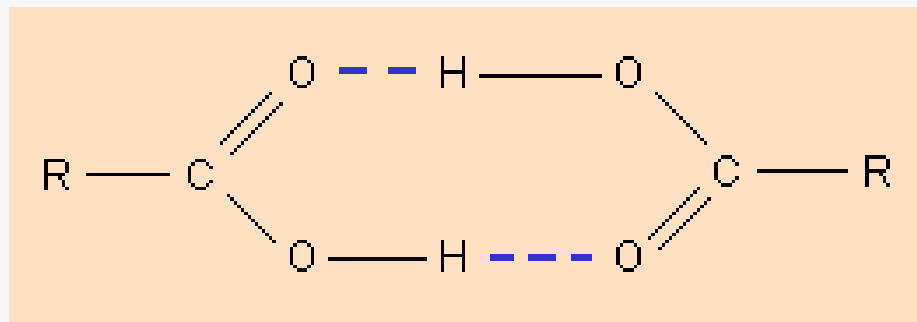


Рис.
Образование
межмолекулярной
водородной связи

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 $2-20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3. 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, NaNO_3 $t_{\text{пл}} = 306,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, для NaCl $t_{\text{пл.}} = 801\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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 валентность и как она связана с химической связью?
2. Какие основные типы химических связей существуют?
3. Чем отличается ковалентная связь от ионной и металлической?
4. Как тип связи определяет свойства твёрдого тела?
5. Приведите примеры веществ с различными типами кристаллических структур.

Список литературных источников:

1. Соколова Т. Н. Физика конденсированного состояния. — М.: Лань, 2020.
2. Китаев В. П. Физика твёрдого тела. — М.: Физматлит, 2021.
3. Капустин А. П. Кристаллография, минералогия и физика твёрдого тела. — М.: МИСиС, 2020.
4. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. — Wiley, 2022.
5. Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid State Physics. — Cengage, 2019.