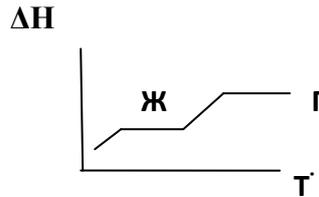


# Лекция №7

## Химическая связь в твердых телах

### 7.1. Характеристики твердого вещества.

Относительно простые формы организации вещества: ядра, атомы, молекулы → агрегатные состояния вещества: газовое, жидкое. Твердое (плазма, нейтронное и т.д.). Природа сил – электростатическая. Фазовые переходы: химические процессы (структура).



**1. Газовое состояние.** Слабое взаимодействие. Индивидуальные свойства и идеальные газы.

Большое время – **СЭ** не взаимодействуют, короткое время - соударяются

**1 моль газа  $(P + \frac{a}{V}) \cdot (V-b) = R \cdot T$ , уравнение Ван-дер-Ваальса, при большом давлении:**

где  $P$  – давление,  $V$  – мольный объем,  $T$  – температура (K),  $R$ - универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/моль·K,  $a$  и  $b$  – постоянные для данного газа величины.

**2. Жидкое состояние.** Есть ближний порядок. Степени свободы. Структура воды (75% струк. 25% ам.). Жидкие кристаллы.

**3. Твердое состояние (аморфное состояние).** Кристаллическое состояние – строго определённая структура и ориентация СЕ друг относительно друга. Ближний и дальний порядок. Кристаллы и кристаллиты. Форма кристаллов – кристаллография. Параметры  $a, b, c$ , углы между осями. Кристаллические решетки.

| Тип решетки     | Соотношение осей  | Углы между осями                                  |
|-----------------|-------------------|---|
| кубическая      | $a = b = c$       | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |
| орторомбическая | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |
| тетрагональная  | $a = b \neq c$    | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |
| моноклинная     | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ |
| триклинная      | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$     |
| гексагональная  | $a = b \neq c$    | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ |
| ромбоэдрическая | $a = b = c$       | $a = b = c \neq 90^\circ$                         |

Симметрия внешней формы отражает симметрию внутренней структуры кристалла. Состоящего из элементарных ячеек. Структура элементарной ячейки определяется электронной структурой атомов, входящих в состав элементарной ячейки. Природа химической связи в кристаллах: ионная, атомная, молекулярная. Координационное число..

**Ионная связь** – образована между атомами с различной электроотрицательностью. Закон Кулона. Ненаправлена и ненасыщенна. Координационное число определяется размерами и соотношениями зарядов. NaCl (6 и 6) SrF<sub>2</sub> (8 и 4).

Полярность и ковалентность – дипольные молекулы, связи. Эффект заряды и электроотрицательность.

**Поляризация ХС.** Химическая связь не может быть чисто ионной. Поляризующее действие иона ( $\frac{1}{r}$ ) и поляризуемость ( $\alpha$ ).

1. Катионы. Поляризующее действие сильнее, чем ↓ радиус, ↑ заряд.



2. Анионы. Поляризуемость тем больше, чем больше заряд аниона и больше его радиус.

3. Поляризация катионов больше, если они имеют электр.конфиг. благородного газа.



PbCl<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> – поляризуемость ← PbCl<sub>4</sub>, PbI<sub>2</sub>

$$F = \epsilon\epsilon \frac{q q}{r} \quad \text{Закон Кулона} \quad \text{CuCO}_3$$

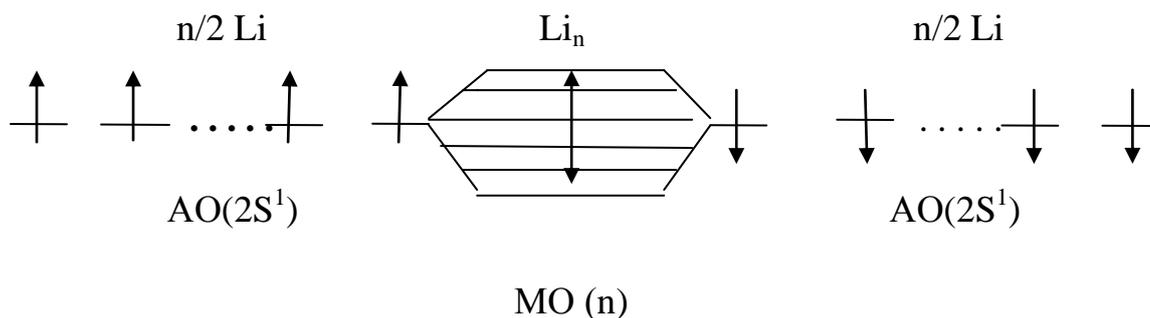
## 7.2. Теории химической связи в металлах

Металлы: тепло- и электропроводность, сплошной спектр поглощения.

Модель коллективизированных электронов (Друде-Лоренца). Коллективизированные электроны, остов ионов, щелочные металлы. Связь ненаправлена

Теория МО для металлов.  $n$  – атомов, все взаимодействуют. Из  $n$  АО образуется  $n$  МО.

$\Delta E$  МО ~ химическая связь: между уровнями  $10^{-18}$  Дж/моль.



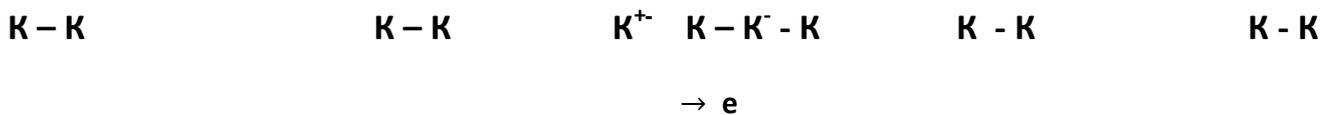
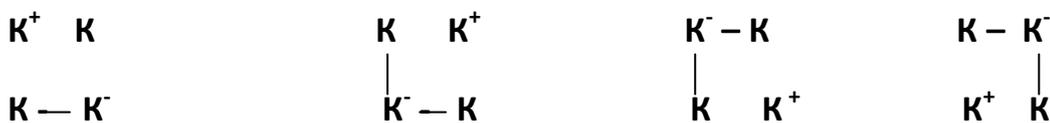
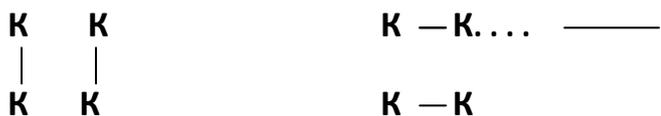
Зонная теория: металлы, полупроводники ( $< 4$  эВ), изоляторы. Алмаз ( $\Delta E = 5,1$  эВ), кварц ( $\Delta E = 5,2$  эВ).

Кристаллические решетки:

Молекулярные кристаллы (9):  $H_2, O_2, N_2, Cl_2, Br_2, I_2, P_4$  и  $S_8$  + органические вещества +  $CO_2$  (сухой лед), лед, твердые, галогены и др.

Атомная решетка: В, С, Si, Ge и др.; BN,  $SiO_2, TiO_2$  – полимеры.

### 3. Металлическое состояние Л.Полинг



$\rightarrow e$  - отрицательный температурный коэффициент электропроводности.

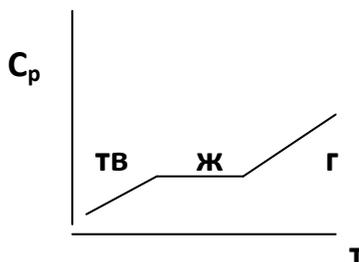
$K^-$  - валентность 2. Дополнительная орбиталь называется металлической – это доп.орбиталь, не занятая в  $M^0$  электроном или  $e^-$  парой – структурная особенность металлов. Алмаз –  $sp^3$  - все заняты.

Серое олово  $5s^1 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \dots 5p^3$  мет.орбиталей нет, п/п, 4-х валентный

Белое олово  $5s^2 \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \dots \Rightarrow$  мет.орбиталь, двухвалентный  
 $5p^2$

Ковалентные d – d связи в метталах: W, Ta, Re, Nb

### Диаграмма перехода газ – жидкость – твердое вещество



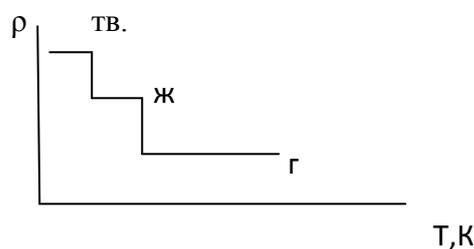
### 7.3. Межмолекулярное взаимодействие

*Газообразное, жидкое и твердое состояния.*

Вещества с молекулярной структурой – межмолекулярное взаимодействие. Ван – дер – Ваальс – электростатическое взаимодействие диполей. Механизм возникновения диполей различный. 1873г.

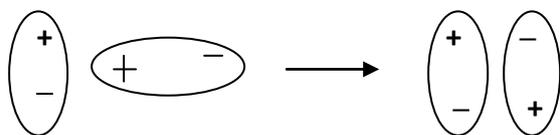
Слабая связь  $\leq 10$  кДж/моль, сильная связь  $> 160$  кДж/моль

$CH_4 - 8$  — электронные оболочки  
 $N_2O_5 - 18$  /



1. Диполь – дипольное взаимодействие (ориентационное):

$t^{\circ} \uparrow$ , взаимодей.  $\downarrow$   $E_{вз} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^2}{RT^3}$ ,  $\mu$  - дипольный момент



2. Диполь – индуцированный диполь (индукционное взаимодействие):

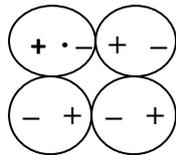
$$E_{вз} = - \frac{2\alpha\mu}{r^6}, \alpha - \text{поляризуемость, } r - \text{расстояние}$$

H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S

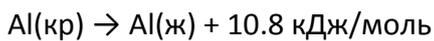
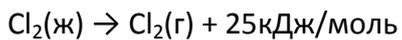


3. Мгновенные диполи (дисперсионное взаимодействие), всегда присутствует:

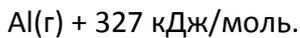
$$E_{вз} = \approx \alpha / r^6 \text{ -закон Кулона, } 1/r^2$$



Ван – дер – Ваальсово взаимодействие очень слабо  $\leq 10$  кДж/моль, не является химическим, но отличается от кулоновского взаимодействия -:  $F_{кул} \sim 1/r^2, F_{мм} \sim 1/r^6$



↓



Важная роль в биохимии

