

Лекция 1 Силы связи атомов в твердых телах

В природе существует множество твердых тел различного типа, однако все они построены не более чем из ста химических элементов. Различия между ними обусловлены строением электронных оболочек взаимодействующих атомов, связь между которыми почти полностью обеспечивается **силами электростатического притяжения и отталкивания**.

1.1 Электроотрицательность атомов

Как указывалось ранее, в основе межатомных взаимодействий лежит взаимодействие электронных оболочек атомов. Поэтому характер взаимодействий в значительной степени определяется способностью атомов отдавать или приобретать электроны. С одной стороны, эта способность характеризуется величиной **потенциалов ионизации**, с другой - **энергией сродства атома к электрону**.

Первый потенциал ионизации имеет периодическую зависимость от порядкового номера элемента. Минимальным потенциалом ионизации ($I = 3 - 5$) эВ обладают щелочные металлы. Наибольший потенциал ионизации наблюдается у благородных газов ($I_{\text{He}} = 24,5$ эВ).

При приближении электрона к нейтральному атому возникают силы взаимодействия, большей частью силы притяжения. Число образующихся при таком взаимодействии энергетических уровней будет конечным. Если имеются устойчивые состояния, то атом будет стремиться захватить лишний электрон и превратиться в отрицательный ион. В этих случаях энергия захвата электрона, называемая энергией сродства атома к электрону, положительна. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов ($E = 3 - 5$) эВ. Из металлов наибольшим сродством к электрону обладают атомы тяжелых одновалентных металлов ($E_{\text{Cu}} \approx 1,0$ эВ, $E_{\text{Au}} \approx 2,4$ эВ).

При взаимодействии разнородных атомов существенное значение имеет их способность захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность определяется так называемой **электроотрицательностью**, которая является относительной характеристикой. За приближенную величину электроотрицательности атома принимают полусумму потенциала ионизации и энергии сродства к электрону:

$$X = \frac{1}{2}(I + E). \quad (1.90)$$

Если расположить элементы в ряд по электроотрицательности, то этот ряд начнется с наиболее электроположительных элементов (щелочные металлы), т.е. наиболее склонных к образованию положительных ионов, а на другом конце этого ряда будут наиболее электроотрицательные элементы, т.е. наиболее легко образующие отрицательно заряженные ионы (галогены, обладающие большими потенциалами ионизации и значительным сродством к электрону).

Для построения практической шкалы электроотрицательности атомов применяют условные единицы. Рассмотрим молекулу AB , содержащую одинарную связь между двумя разнородными атомами. Если эти атомы очень близки по свойствам, то между ними устанавливается ковалентная связь. Если же атомы A и B значительно отличаются друг от друга (один более электроотрицателен, чем другой), то, на основании теории химических связей, энергия реальной связи больше энергии, которая бы соответствовала нормальной ковалентной связи между этими атомами. Эта добавочная энергия обусловлена появлением дополнительной ионной составляющей химической связи. Разница ΔE между истинной энергией связи $A - B$ и энергией, вычисленной для нормальной ковалентной связи, в предположении, что последняя равна среднеарифметическому из энергий связи $A - A$ и $B - B$, возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей между атомами A и B :

$$\Delta E = E(A - B) - \frac{1}{2}[E(A - A) + E(B - B)]. \quad (1.91)$$

Истинные энергии связи в двухатомных молекулах равны энергиям диссоциации на атомы и могут быть определены при помощи термохимических или спектроскопических методов.

Определяя разницу ΔE между реальной и вычисленной энергиями, можно построить шкалу электроотрицательностей. Расчеты дают для различных пар атомов A и B разность электроотрицательностей атомов X_A и X_B . Найденные значения ΔE не удовлетворяют соотношению аддитивности, т. е. их нельзя представить в виде разности членов, характерных для двух атомов, образующих связь. Однако квадратные корни из этих значений удовлетворяют данному требованию, что позволяет приписать элементам такие значения электроотрицательности, при которых их разности примерно равны \sqrt{E} :

$$X_A - X_B = \sqrt{\frac{\Delta E}{23,06}} = 0,208\sqrt{\Delta E} \text{ эВ}. \quad (1.92)$$

Отметим, что ΔE равно теплоте, выделяемой при реакции $\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 \rightarrow AB$. Поскольку большинство элементов в обычных состояниях содержат одинарные ковалентные связи, то для расчета можно непосредственно использовать тепловой эффект Q реакции.

В Таблице 1.2 приведены значения электроотрицательностей элементов.

Таблица 1.2 Значения электроотрицательности некоторых элементов

Элемент		Элемент	X	Элемент	X
	X				
Li	1,0	B	2,0	As	2,0
		Al	1,5	Sb	1,9
Na	0,9	Ga	1,6	Bi	1,9

Au	2,4	C	2,5	O	3,5
Be	1,5	Si	1,8	S	2,5
Mg	1,2	Ge	1,8	Se	2,4
Ca	1,0	Sn	1,9	Te	2,1
Sr	1,0	N	3,0	H	2,1
Ba	0,9	P	2,1	F	4,0
Zn	1,6			Cl	3,0
Cd	1,7			Br	2,8
Hg	1,9			J	2,9

Наличие стабильных связей между атомами в кристалле предполагает, что полная энергия кристалла меньше энергии любой другой конфигурации, в том числе и той, в которой все атомы разнесены на бесконечно большие расстояния. Разность энергии кристалла и энергии такого же количества изолированных атомов называется *энергией связи*. Величина этой энергии лежит в интервале от 0,1 эВ/атом для твердых тел с вандерваальсовским взаимодействием до 8 эВ/атом для ковалентных и ионных соединений, а также некоторых металлов. Для ковалентных соединений важную роль играют угловые направленности связей, в то время как другие типы связей стремятся сделать так, чтобы было наибольшим координационное число (число ближайших соседей).

Можно выделить четыре основных типа связей в кристаллах: ван-дер-ваальсову, ковалентную, ионную и металлическую.

1.1 Вандерваальсово взаимодействие

[Ориентационное взаимодействие](#)

[Индукционное взаимодействие](#)

[Дисперсионное взаимодействие](#)

[Межмолекулярное отталкивание](#)

Межмолекулярное взаимодействие - взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Они получили название в честь Я.Д. [Ван-дер-Ваальса](#), который первым принял во внимание **межмолекулярные взаимодействия** для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и

электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система.

Ван-дер-ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl_2 между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

Ориентационное взаимодействие

Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например HCl , H_2O , NH_3 , ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.



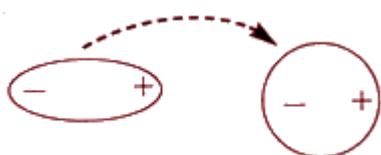
Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними (энергия [Кеззома](#)) выражается соотношением:

$$U_K = -2 p_1 p_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3,$$

где p_1 и p_2 - дипольные моменты взаимодействующих диполей, r - расстояние между ними. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это имеет место в твердых и жидких веществах. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород).

Дисперсионное взаимодействие

Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи:



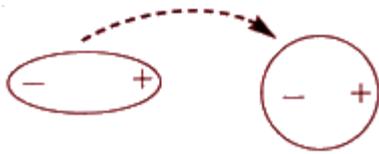
Энергия такого взаимодействия (энергия [Лондона](#)) дается соотношением:

$$U(r) = -2 p_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / r^6,$$

где $p_{\text{мгн}}$ - момент мгновенного диполя, γ - поляризуемость. Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются весьма короткодействующими. Значения энергии такого притяжения зависят размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Эти связи очень слабые - самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

Индукционное взаимодействие

Если рядом с полярная молекула окажется полярная рядом с неполярными, она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости α . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы.



Если предположить, что ядра двух атомов находятся на расстоянии r друг от друга, тогда этот мгновенный дипольный момент атома величиной p_1 создает в центре второго атома электрическое поле $E = 2p_1/r^3$. Это поле поляризует второй атом, наводя мгновенный дипольный момент $p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1/r^3$, где α - электронная поляризуемость.

Потенциальная энергия взаимодействия диполь-диполь равна (см.[1])

$$U(r) = \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)r^2 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}. \quad (1.73)$$

Так как дипольные моменты \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 параллельны, то потенциальная энергия двух дипольных моментов может быть записана следующим образом:

$$U(r) \approx -\frac{2p_1 p_2}{r^3} = -\frac{2\alpha p_1^2}{r^6}. \quad (1.74)$$

Эти дипольные моменты притягиваются. Численная оценка энергии взаимодействия приведена в [2] и равна $U(r) \approx -\frac{4e^2 r_0^5}{r^6} \approx -\frac{10^{-58}}{r^6}$ (Эрг). Здесь в качестве длины выбран атомный радиус $r_0 \approx 10^{-8}$ см.

В общем виде энергия вандерваальсова взаимодействия дается выражением

$$U(r) \approx -\frac{A}{r^6}. \quad (1.75)$$

Для $A \approx 10^{-58} \text{ эрг}\cdot\text{см}^6 = 6.25 \cdot 10^{-47} \text{ эВ}\cdot\text{см}^6$ и $r = 4 \text{ \AA}$, энергия взаимодействия для криптона равна $U \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$.

Квантовомеханические расчеты показывают, что энергия диполь-дипольного взаимодействия достигает 10 эВ при уменьшении r до 1 Å. Однако при сближении атомов с заполненными электронными оболочками энергия взаимодействия, обусловленная их перекрытием, является энергией отталкивания. Это обусловлено, главным образом, действием принципа запрета Паули.

Зависимость энергии отталкивания от расстояния между атомами можно описать либо степенным законом, либо с помощью характерной длины.

Например, для инертных газов потенциал отталкивания может быть представлен в виде B/r^{12} (где B – положительная константа), и выражение для полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r , записывается

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.76)$$

где ε и σ – константы, определяемые следующим образом: $4\varepsilon\sigma^6 \equiv A$ и $4\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$.

Выражение для полной энергии часто представляется в виде

$U(r) = -a/r^6 + b/r^{12}$, где a и b – постоянные, зависящие от свойств молекул. Это

выражение известно как потенциал Леннарда-Джонсона.

Часто использование характерной длины оказывается более удовлетворительным. В этом случае полная энергия записывается в виде:

$$U(r) \approx -\frac{A}{r^6} + \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \quad (1.77)$$

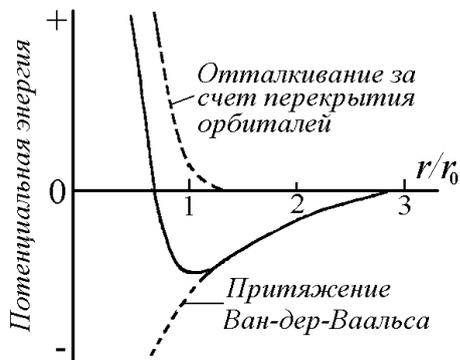


Рис.1.12 Полная потенциальная энергия Ван-дер-Ваальса (сплошная линия), полученная при сложении энергий притяжения и отталкивания

Эта зависимость представлена на рисунке 1.12. Энергия образующейся связи и равновесное расстояние r_0 между связанными атомами определяется параметрами A , B и ρ . В трехмерных телах эффекты вандерваальсовского взаимодействия складываются так, что полная энергия связи по-прежнему определяется уравнениями (1.75) и (1.76).

Примером твердых тел, в которых связи обусловлены исключительно силами Ван-дер-Ваальса, являются кристаллы инертных газов. Это обусловлено тем, что для конфигураций с полностью заполненными электронными оболочками исключается существование других, более сильных механизмов связи.

1.2 Ковалентная связь

. Ф. А. Кекуле и А. В. Г. Кольбе в 1857 в соответствии с представлениями валентности выдвинули положение, что углерод обычно имеет валентность 4, образует 4 связи с другими атомами. А.С.Купер в 1858 указал, что атомы углерода, связываясь между собой, могут образовывать цепочки. В его записи химические формулы имели очень большое сходство с современными, связи изображались чёрточками, соответствующими валентным связям между атомами. Термин «химическое строение» впервые ввёл А. М. Бутлеров в 1861. Он подчёркивал, сколь существенно выражать строение единой формулой, показывающей, как в молекуле соединения каждый атом связан с др. атомами. Согласно Бутлерову, все свойства соединения предопределяются его молекулярным строением; он выразил уверенность, что точную структурную формулу можно установить по результатам изучения путей синтеза данного соединения.

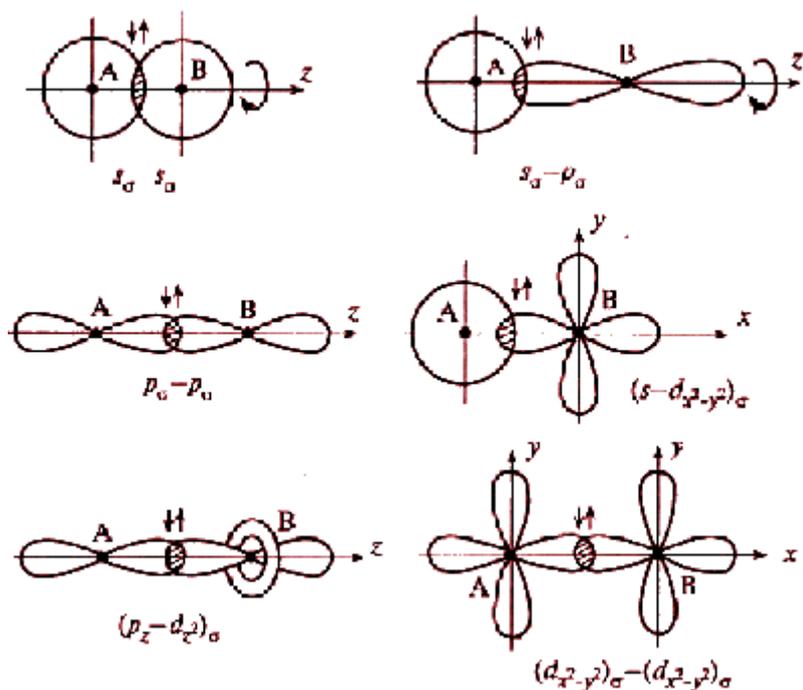
В 1927 датский физик О. Бурро выполнил квантовомеханический расчёт молекулярного иона водорода и показал, что единственный электрон в этом ионе занимает орбиталь, называемую молекулярной орбиталью, которая простирается вокруг обоих протонов. Теоретический расчёт энергии связи этого молекулярного иона, т. е. разности между суммарной энергией отдельного атома и протона и энергией иона в его основном состоянии, привёл к значению $255 \text{ кДж моль}^{-1}$, прекрасно согласующемуся с экспериментом. Вскоре было отмечено, что электронную структуру молекулярного иона водорода можно рассмотреть, используя волновую функцию основного состояния атома водорода. По мере сближения атома водорода и протона появляется возможность выхода электрона из области, окружающей одно ядро, в область, окружающую второе ядро, причём в каждом случае электрон занимает $1s$ -орбиталь. Молекулярная орбиталь, образованная как сумма этих двух $1s$ -орбиталей, является хорошим приближением к молекулярной орбитали, полученной Бурро путём решения волнового уравнения Шрёдингера. Если образовать волновую функцию как разность двух $1s$ -орбиталей, то это, как было показано, отвечает не притяжению, а отталкиванию. Первая волновая функция является симметричной линейной комбинацией двух $1s$ -функций и отвечает устойчивому состоянию, образованию одноэлектронной ковалентной связи, тогда как вторая функция, являющаяся антисимметричной линейной комбинацией тех же $1s$ -функций, отвечает неустойчивому состоянию. В том же году (1927) было выполнено два квантовомеханических расчёта химической связи в молекуле водорода. Американский физик Э. У. Кондон использовал метод молекулярных орбиталей, приписав молекуле водорода структуру, в которой за основу была принята орбиталь H_2^+ , рассчитанная Бурро, причём к этой орбитали были отнесены оба электрона с противоположными спинами. Немецкие физики В. Гейтлер и Ф. Лондон

отнесли один электрон, с положительным спином, к $1s$ -орбитали одного атома водорода, а второй, с отрицательным спином, к $1s$ -орбитали другого атома водорода. Волновая функция для данной молекулы была суммой этой функции и функции, в которой два электрона менялись местами – электрон с положительным спином относился ко второму атому, а с отрицательным – к первому атому. Оба расчёта, как Кондона, так и Гейтлера и Лондона, привели к выводу об устойчивости молекулы водорода с энергией связи, превышающей приблизительно в 1,7 раза энергию связи в молекулярном ионе водорода. Связь между двумя атомами водорода в молекуле водорода – прототип связи с поделенной электронной парой по Льюису, обычно называют ковалентной связью.

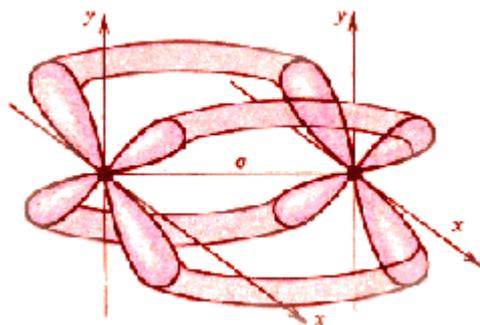
Иными словами, для образования ковалентной связи необходимо наличие двух электронов с противоположными спинами и по одной стабильной орбитали у каждого из двух связываемых атомов. Ковалентная связь, которую иногда называют гомополярной, образуется за счет взаимодействия между двумя электронами в условиях, когда эти электроны обобществлены парой соседних атомов. Как следствие такого обобществления в области между двумя атомами возникает высокая плотность электронного заряда. Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

Перекрытие атомных орбиталей

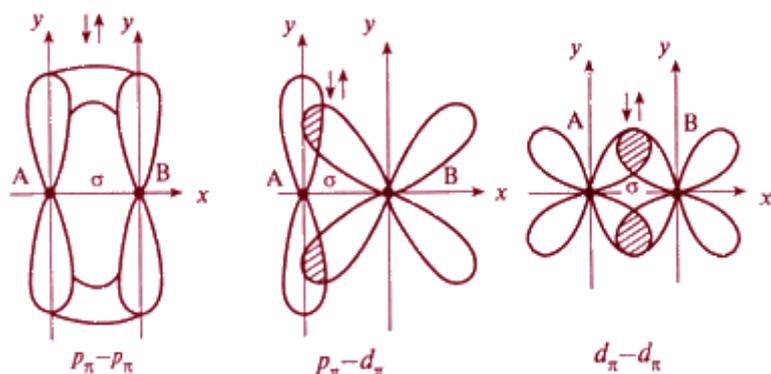
При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрытии орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрытия их атомных орбиталей. Перекрытие атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь. Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрытия атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает структуру химической частицы.



Перекрывающиеся орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.



Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь. Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает структуру химической частицы. При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются π -связи.



В результате этого между атомами возникают кратные связи:

Одинарная (σ)	Двойная ($\sigma + \pi$)	Тройная ($\sigma + \pi + \pi$)
F-F	O=O	N≡N

С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи. Помимо σ - и π -связей, возможно образование еще одного вида связи - δ -связи. Обычно такая связь образуется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у атомов d - и f -орбиталей путем перекрывания их "лепестков" сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4-5.

Например, в октахлородиренат(III)-ионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ между атомами рения образуются четыре связи.

Механизмы образования ковалентных связей

Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: **обменный** (равноценный), **донорно-акцепторный**, **дативный**.

При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная *p*-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле BF_3 перекрывается с *p*-орбиталью иона F^- , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе $[\text{BF}_4]^-$ все четыре ковалентные связи бор-фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из *s*- и *p*-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает *d*-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl_2 образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные *3p*-электроны. Кроме того, происходит перекрывание *3p*-орбитали атома Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной *3d*-орбитали атома Cl-2, а также перекрывание *3p*-орбитали атома Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной *3d*-орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl_2 является более прочной, чем молекула F_2 , в которой ковалентная связь образуется только по обменному механизму:

Молекулы	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Энергия связи, кДж/моль	155	240	190	149

1.3 Ионная связь

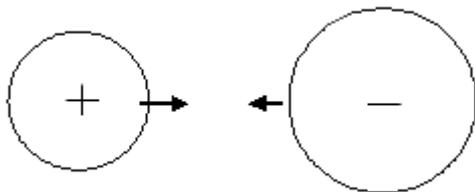
Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

При образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по сравнению со свободными атомами. В предельном случае это приводит к образованию заряженных частиц - ионов (от греческого "ион" - идущий).

Взаимодействие ионов

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион - катион (в переводе с греческого - "идущий вниз"). Так образуются катионы водорода H^+ , лития Li^+ , бария Ba^{2+} . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы - анионы (от греческого "анион" - идущий вверх). Примерами анионов являются фторид ион F^- , сульфид-ион S^{2-} .

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь, и образуются химические соединения. Такой тип химической связи называется ионной связью:

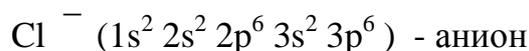
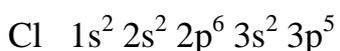
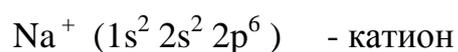
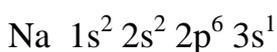


Ионная связь - это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.

Механизм образования ионной связи можно рассмотреть на примере реакции между натрием и хлором. Атом щелочного металла легко теряет электрон, а атом галогена - приобретает. В результате этого возникает катион натрия и хлорид-ион. Они образуют соединение за счет электростатического притяжения между ними.

Состояния атомов

Состояния ионов



Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому о ионной связи говорят как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому "молекулой" ионного соединения следует считать весь кристалл.

Для возникновения ионной связи необходимо, чтобы сумма значений энергии ионизации E_i (для образования катиона) и сродства к электрону A_e (для образования аниона) должна быть энергетически выгодной. Это ограничивает образование ионной связи атомами активных металлов (элементы IA- и IIA- групп, некоторые элементы IIIA-группы и некоторые переходные элементы) и активных неметаллов (галогены, халькогены, азот).

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому; электроны частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80% ионная, а на 20% - ковалентная. Поэтому правильнее говорить о **степени ионности** (полярности) ковалентной химической связи. Считают, что при разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50% ионной. При большей разности соединение можно считать ионным.

Ионной моделью химической связи широко пользуются для описания свойств многих веществ, в первую очередь, соединений щелочных и щелочноземельных металлов с неметаллами. Это обусловлено простотой описания таких соединений: считают, что они построены из несжимаемых заряженных сфер, отвечающих катионам и анионам. При этом ионы стремятся расположиться таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания - минимальными.

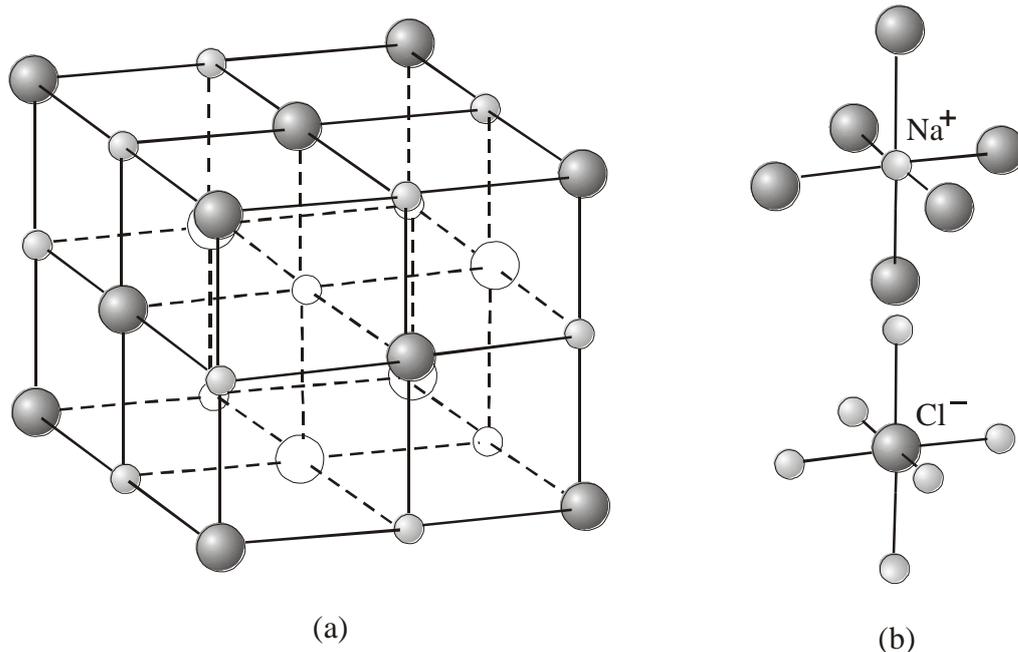


Рис. 1.14. (а) Кристаллическая структура NaCl. Пространственная решетка – гранецентрированный куб, базис состоит из иона Na^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. (б) В кристалле каждый ион окружен шестью ближайшими соседями с зарядом противоположного знака

Структура хлористого натрия показана на рисунке 1.14. Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам, характерным для атомов инертных газов. Распределение заряда каждого иона в ионном кристалле приближенно обладает сферической симметрией. В кристалле NaCl, электрон от Na переходит к Cl, в результате чего возникает катион Na^+ (энергия ионизации 5,1 эВ) и анион Cl^- (выделяется энергия, равная энергии сродства к электрону 3,61 эВ) с электронными конфигурациями, характерными для атомов неона и аргона соответственно ($\text{Na}^+ - 1s^2 2s^2 2p^6$, $\text{Cl}^- - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). Энергия связи в кристалле NaCl обусловлена в основном кулоновским взаимодействием и составляет величину 7,9 эВ на одну молекулу. Кристаллическая структура

формируется в результате кулоновского притяжения между ионами противоположного знака и отталкивания между ионами одного знака.

Энергия взаимодействия ионов Na^+ и Cl^- может быть представлена в виде суммы энергии кулоновского притяжения $U_{\text{кул}} = e^2/4\pi\epsilon_0 r$ и энергии отталкивания $U_{\text{отт}} = B \cdot \exp(-r/\rho)$, возникающего вследствие принципа Паули.

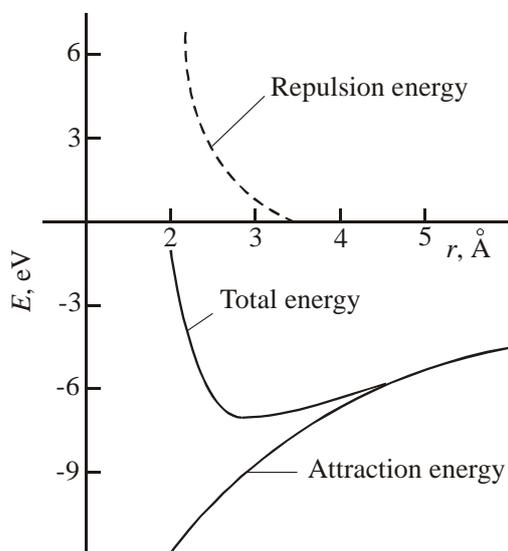


Рис 1.15. Энергия молекулы Na^+Cl^- , рассчитанная по (1.6). Характерная длина $\rho = 0.345 \text{ \AA}$, минимум полной энергии приходится на расстояние $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$.

Связь между ионами Na^+ и Cl^- будет устойчивой тогда, когда энергия

$$U(r) \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (1.78)$$

будет минимальна. Вклад кулоновской энергии и энергии отталкивания в полную энергию кристалла показан на рисунке 1.15.

Эти правила образования связи между отдельными ионами Na^+ и Cl^- с учетом геометрических соображений оказываются вполне справедливыми и для кристалла NaCl . Катион натрия Na^+ окружен шестью ближайшими соседями Cl^- , двенадцатью следующими за ближайшими соседями анионами Na^+ на расстоянии $\sqrt{2}r_0$, восемью следующими за ними катионами Cl^- на расстоянии $\sqrt{3}r_0$ и т. д. Таким образом, полная энергия кулоновского притяжения, приходящаяся на одну ионную пару, равна сумме бесконечного ряда

$$U(r) \approx -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right) \left\{ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right\} = -1,748 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right) = -\alpha \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right). \quad (1.79)$$

Множитель α называется *постоянной Маделунга* (Маделунг 1918). Величина α для данной решетки определяется ее геометрией. Решетка цинковой обманки имеет $\alpha = 1,638$, для CsCl $\alpha = 1,763$.

Определение постоянной Маделунга с помощью выражения (1.78) требует суммирования бесконечного ряда, который сходится медленно. Методы точного суммирования таких рядов были разработаны Эвальдом (1921) и Эвьеном. В основе этих методов лежит разбиение пространства вокруг одного иона на зоны, заключенные между последовательными многогранниками. Поверхности многогранников выбираются таким образом, чтобы полный заряд каждой зоны был равен нулю, а заряд иона, находящегося на границе между двумя зонами, равномерно распределялся между ними.

Из выражений для энергии отталкивания двух ионов и (1.78) находим, что полная энергия образования одной молекулы ионного кристалла из

ионов, отделенных друг от друга на бесконечное расстояние, записывается в виде

$$E_i = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + C \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (1.80)$$

где значения C и ρ могут быть получены только с помощью квантовомеханического расчета.

С учетом того, что при равновесном значении расстояния r_0 между ближайшими соседями энергия имеет минимум. Дифференцируя выражение (1.80) имеем

$$\frac{dE_i}{dr} = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{C}{\rho} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right). \quad (1.81)$$

Из условия $(dE/dr) = 0$ при $r = r_0$ следует, что

$$C = \frac{\alpha \rho e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right). \quad (1.82)$$

Таким образом,

$$E_i = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 - \left(-\frac{r\rho}{r_0^2} \right) \exp\left(\frac{r_0 - r}{\rho}\right) \right]. \quad (1.83)$$

При равновесном значении $r = r_0$

$$E_{\text{дв.и.}} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 - \left(\frac{\rho}{r_0} \right) \right]. \quad (1.84)$$

Поскольку константа ρ по сравнению с r_0 невелика (составляет несколько процентов r_0), энергия связи определяется главным образом энергией Маделунга.

Оставшуюся неизвестную константу ρ можно определить воспользовавшись данными об объемной сжимаемости χ . Для этого рассмотрим бесконечно малое изменение объема кристалла dv (на одну молекулу) при давлении p . Для хлорида натрия можно считать объем одной пары ионов $v = 2r^3$, его изменение $dv = 6r^2 dr$. Совершаемая при этом изменении работа равна $dE = pdv = 6pr^2 dr$ и давление

$$p = -\frac{1}{6r^2} \frac{dE}{dr} \quad (1.85)$$

и

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{1}{6r^2} \frac{d^2 E}{dr^2} + \frac{1}{3r^3} \frac{dE}{dr}. \quad (1.86)$$

Так как $(dE/dr) = 0$ при $r = r_0$, т. е. при равновесном расстоянии между ионами, в правой части выражения (1.83) второе слагаемое обращается в нуль.

Сжимаемость χ , связана с зависимостью давления от объема следующим образом:

$$\chi = -\frac{1}{v} \frac{dv}{dp} = -\frac{3}{r} \frac{dr}{dp}. \quad (1.87)$$

Выражая dp/dr через χ , и сравнивая полученное значение с (1.84) имеем при равновесном расстоянии r_0

$$\left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right)_{r_0} = 18r_0 / \chi. \quad (1.88)$$

Дважды дифференцируя уравнение (1.82) и сравнивая этот результат с (1.88), находим, что

$$\rho/r_0 = \left[1 + (72\pi\epsilon_0 r_0^4 / \alpha e^2 \chi) \right]^{-1}. \quad (1.89)$$

Таким образом, энергию связи можно вычислить, если известны равновесное значение периода решетки, постоянная Маделунга и сжимаемость.

Данные о свойствах ионных кристаллов собраны в работах многих авторов. В частности, Мотт и Герни считают, что для всех двадцати кристаллов галогенидов щелочных металлов (как для структуры типа NaCl, так и для структуры типа CsCl) вполне удовлетворительным является значение $\rho = 0,345 \text{ \AA}$, но для различных соединений значение множителя C в выражении для энергии отталкивания $C \exp(-r/\rho)$ меняется в широких пределах. Это обусловлено тем, что положительные ионы щелочных металлов и отрицательные ионы галогенов с полностью заполненными электронными оболочками ведут себя по существу как несжимаемые сферы, касающиеся друг друга при равновесных расстояниях. В табл. 1.1 приведены значения радиусов некоторых ионов.

Таблица 1.1. Радиусы ионов в галогенидах щелочных металлов

катионы	$r_c, \text{ \AA}$	анионы	$r_a, \text{ \AA}$
Li ⁺	0.475	F ⁻	1.110
Na ⁺	0.875	Cl ⁻	1.475
K ⁺	1.185	Br ⁻	1.600
Rb ⁺	1.320	I ⁻	1.785
Cs ⁺	1.455		

Следует отметить: 1) электроотрицательность не является физической величиной, которую можно непосредственно измерить; 2) значение электроотрицательности зависит от числа зарядов, которые несет ион; 3) понятие электроотрицательности используется главным образом для оценки степени ионности рассматриваемой связи, и имеет значение только разность электроотрицательностей. При этом может оказаться, что один и тот же атом, в зависимости от природы других атомов, с которыми он связан, может в одних случаях проявлять электроположительные свойства, а в других - электроотрицательные. Введение понятия электроотрицательности, с учетом широко применяемого в теоретической химии принципа аддитивности, говорит о том, что химическая связь в молекулах или кристаллах имеет не

идеальный – ионный или ковалентный, но некоторый промежуточный характер.

В чисто ковалентных связях электронная плотность распределена симметрично между атомами. В чисто ионных соединениях максимум электронного облака связи совпадает с центром одного из ионов. В случае же промежуточной, полярной связи центр тяжести электронного облака смещен от середины межатомного расстояния к одному из соседних атомов. Это смещение, выраженное в процентах, определяет степень ионности связи. Степень ионности полярной связи $A - B$ должна быть пропорциональна разности электроотрицательностей.

Число кристаллов, химическую связь в которых можно рассматривать как чисто ковалентную (например, алмаз) или чисто ионную (например, LiF), несравненно меньше, чем число кристаллов, в которых связь имеет промежуточный характер. Поэтому, говоря о веществах с ионной или ковалентной связью, следует иметь в виду не идеальную связь, а преимущественно ионную или ковалентную.

Для реализации чисто ионной связи в соединении необходимо наличие двух компонент: электроположительной компоненты (катион) и электроотрицательной компоненты (анион). Этим требованиям хорошо удовлетворяют галогениды щелочных металлов. Однако в соединениях элементов с менее выраженными электроположительными и электроотрицательными свойствами степень перехода заряда от катиона к аниону меньше 100 %. Например, благородные металлы имеют большую энергию ионизации, чем щелочные, и поэтому связь в галогенидах серебра в меньшей степени относится к ионной, чем в галогенидах щелочных металлов. Если рассматривать соединения элементов, у которых разность электроотрицательностей уменьшается, то мы будем наблюдать непрерывный переход от чисто ионных связей к чисто ковалентным.

При наличии частичного обобществления электронов, связь можно рассматривать как результат *резонанса* ионной и ковалентной конфигураций зарядов. В этом случае волновую функцию электрона, участвующего в образовании такой связи, можно записать в виде

$$\psi = \psi_{cov.} + \lambda \psi_{ion.} \quad (1.93)$$

Здесь $\psi_{cov.}$ и $\psi_{ion.}$ - нормированные волновые функции для чисто ковалентной и чисто ионной связей соответственно, а λ - параметр, определяющий степень ионности:

$$\text{Ионность, \%} = \frac{100\lambda^2}{1 + \lambda^2}. \quad (1.94)$$

Значение λ определяется из квантовомеханических расчетов. Таким образом, смешанный характер связи приводит к появлению добавки к энергии связи:

$$\Delta = E_{cov.} - E, \quad (1.95)$$

которую нередко называют ионно-ковалентной резонансной энергией.

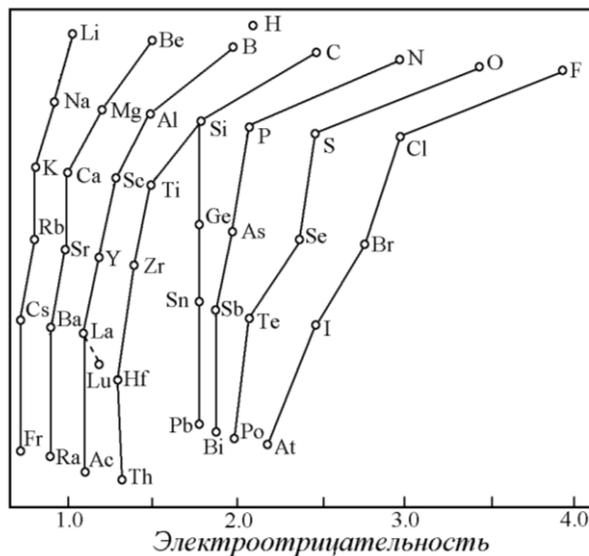


Рис. 1.16. Электроотрицательность некоторых элементов (Полинг, 1960). Масштаб по оси абсцисс выбран так, чтобы для резонансной энергии Δ выполнялось соотношение (1.95)

Для полуколичественных оценок величин λ и Δ используется шкала электроотрицательности различных элементов. Эта шкала представлена в виде таблицы 1.2, а также на рис. 1.16.

Согласно Полингу, ионность в процентах с хорошей точностью связана с разностью электроотрицательностей следующим соотношением

$$\text{Ионность, \%} = 100 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{x_A - x_B}{2} \right)^2 \right] \right\} \quad (1.96)$$

1.4.6 Металлическая связь

В ионном и ковалентном кристалле валентные электроны связаны с определенными атомами, а в металле межатомная связь является результатом коллективизации электронов. В типичной металлической структуре каждый атом имеет много ближайших соседей и много связей. Каждая из связей слабая, но металл обладает заметной прочностью, потому что число связей велико.

Металлические структуры характеризуются тем, что имеют большие межъядерные расстояния. Во многих металлах для образования металлической связи достаточно обобществить по одному электрону от каждого атома. Именно это происходит в литии, у которого на внешней оболочке имеется всего один электрон. Кристалл лития следует рассматривать как решетку ионов Li^+ (радиусом $0,68 \text{ \AA}$), окруженных электронным газом, плотность которого составляет один электрон на атом.

В табл. 1.3 приведены характеристики трех типичных металлических структур.

Таблица 1.3. Три распространенные структуры металлов

Структура	Металл	Число ближайших соседей	r_0
1	2	3	4
о.ц.к.	Литий	8 атомов на расстоянии r_0 6 атомов на расстоянии $2r_0 / \sqrt{3}$	3.04 Å
1	2	3	4
г.ц.к.	Медь	12 атомов на расстоянии r_0	2.56 Å
г.п.у	Цинк	12 атомов на расстоянии r_0	2.66 Å

В квантово - механическом представлении металлы представляют собой совокупность положительно заряженных «ионных остовов» с большими промежутками между ионами, заполненными «электронным газом» таким образом, что на макроскопическом уровне система остается электронейтральной. Волновые функции электронов, составляющих этот газ, сильно перекрываются и полностью делокализованы (при наличии периодического ионного потенциала они представляют собой блоховские функции). Связь в металлических кристаллах обуславливается тем, что *средняя* энергия валентного электрона *меньше*, чем у изолированных атомов. Для более строгого рассмотрения металлической связи необходимо учесть электростатическое отталкивание электронных остовов (экранированных электронным газом), вандерваальсово притяжение между этими ионами и их отталкивание из-за перекрытия электронных оболочек (последние два взаимодействия очень слабы), связь, обусловленную незаполненностью внутренних оболочек (имеющую большое значение для переходных элементов), а также корреляцию электронов внутри электронного газа.

Основные черты металлического кристалла представляются в следующем виде:

1. Периодическое расположение атомных остатков, или ионов. Каждый ион состоит из атомного ядра и электронов, образующих заполненные оболочки. Согласно принципу Паули электрон, находящийся в заполненной оболочке данного атома, должен быть связан исключительно с этим атомом.
2. Квазиоднородная плотность отрицательного заряда обусловлена всеми внешними электронами, движущимися с тепловыми скоростями. Они образуют «газ» свободных электронов, равномерно распределенных по всему пространству. Коллективное действие этих электронов обеспечивает связь в твердом теле. Плотность свободных электронов может составлять от одного электрона на атом ($2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$) и выше в зависимости от валентности атомов, образующих металл. Схематически такая совокупность атомных остатков и электронов изображена на рис. 1.17.

Средняя плотность заряда для комбинации, изображенной на рис. 1.17, равна нулю в силу электрической нейтральности твердого тела. Однако, рассматривая *локальное* распределение, можно предположить, что плотность

заряда ρ должна иметь периодические максимумы, накладывающиеся на однородное распределение отрицательного заряда электронного газа. Поскольку данный атомный остаток, состоящий из заполненных оболочек, обычно значительно меньше межатомного расстояния, ноны, как правило, занимают только малую часть всего объема и максимумы плотности хотя и невелики, но сосредоточены в малом объеме.

$$\text{Из уравнения Пуассона } \nabla^2 U = -\rho/\epsilon_0 \quad (1.97)$$

следует, что в металлическом кристалле должно существовать трехмерное периодическое распределение электростатического потенциала, как показано на рис. 1.18. Форма и высота каждого максимума потенциала зависят от особенностей распределения заряда в атомном остатке.

В модели *свободных электронов* считается, что влиянием периодичности электростатического потенциала можно *пренебречь*. Расчеты делаются в предположении, что электроны движутся совершенно *свободно* по всему объему металла, наталкиваясь на потенциальный барьер у поверхности твердого тела. Этот барьер, представляющий собой работу выхода A , преодолевается электроном эмиссионных процессах. Плотность свободных электронов порядка 10^{28} м^{-3} и выше в зависимости от места атомов металла в периодической таблице. Статистическое рассмотрение этих электронов при полном пренебрежении межатомным потенциалом наиболее успешно применимо (в квантовой форме) к одновалентным щелочным металлам, хотя в первом приближении они дают правильное представление и поведении многовалентных металлов, таких, как алюминий и свинец. Сравнение свойств твердых тел, имеющих различные типы химической связи представлено в таблице 1,4

Таблица 1.4. Типы связей в твердых телах

Тип связи	Типичные примеры			
	Вещество	Кристаллическая структура	Энергия связи, эВ/молекула	Межатомное расстояние, Å
Вандерваальсова	Аргон	Г.ц.к.	0.1	3.76
	Хлор	Тетрагональная	0.3	4.34
Ковалентная	Si	Кубическая(ал)	3.7	2.35
Ионная	KCl	Кубическая	7.3	3.14
	BaF ₂	Кубическая	17.3	2.69
Водородная	Лед	Гексагональная	0.5	1.75
Металлическая	Na	О.ц.к.	1.1	3.70
	Ag	Г.ц.к.	3.0	2.88

1.4 Водородная связь

Атом водорода, имеющий лишь один электрон, кроме ковалентной, может участвовать также в образовании дополнительной электростатической связи со вторым атомом, обладающим сильной электроотрицательностью. Таким атомом может быть атом фтора, кислорода и в меньшей степени азота.

Эта дополнительная связь называется *водородной связью*. Она осуществляется между двумя атомами или структурами. Энергия одной водородной связи может изменяться в пределах 0,1—0,5 эВ.

Водородная связь обеспечивает сцепление между молекулами H_2O в кристаллах обыкновенного льда, которые имеют структуру типа вюрцита, причем расстояние атомами кислорода соседних молекул составляет 2,76 Å. Это расстояние более чем в два раза превышает межъядерное расстояние O – H (0,96 Å) в изолированной молекуле воды. Существует множество подтверждений того, что часть водородных связей продолжает существовать и в воде. Наличием водородных связей объясняется необыкновенно высокая для этого соединения с молекулярной массой 18 температура кипения и теплота испарения. Высокие диэлектрические свойства воды и льда также обусловлены существованием водородных связей.

Водородные связи играют важную роль в полимеризации таких соединений, как HF, HCN и др. Водородные связи ответственны за сегнетоэлектрические свойства твердых тел, таких, как KH_2PO_4 . Учет водородных связей имеет большое значение для понимания свойств многих органических соединений и биологических веществ. Например, соединение $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, может существовать в виде хорошо известных изомеров: диметилового эфира $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. В последнем водородные связи образуются между водородом одной гидроксильной группы и кислородом соседней молекулы, но конфигурация молекулы эфира препятствует образованию водородной связи. Вследствие этого точка кипения и теплота испарения этилового спирта много выше, чем у диметилового эфира.

В биологических веществах водородные связи обеспечивают связь макромолекул в белках и нуклеиновых кислотах. Особенно важна роль водородных связей в предложенной Криком и Уотсоном [9] модели двойной спирали для дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), в которой связь между двумя антипараллельными цепочками нуклеотидов обеспечивается *исключительно* водородными связями между отдельными парами азотистых оснований (аденином и тиминном, гуанином и цитозинном). Ряд водородных связей может расщепиться при копировании генов во время деления клетки, однако сцепленная полная молекула ДНК имеет конечную жесткость и кристаллизуется в виде структур, которые дают четкую картину дифракции рентгеновских лучей.