

Министерство образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ»

Факультет электроники
Кафедра микроэлектроники

Материаловедение

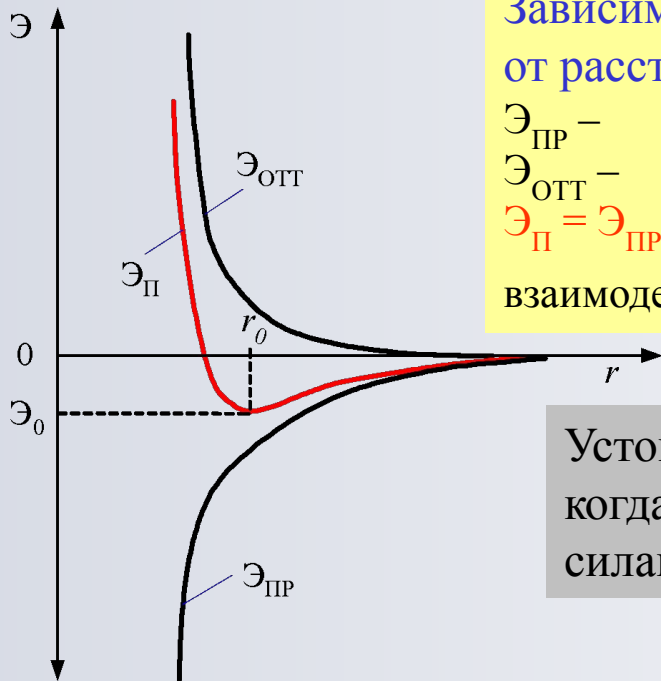
доц. Лазарева Н.П.

тема 2

Основные виды химической связи



Основные виды химической связи



Зависимость энергии взаимодействия двух атомов от расстояния между ними:

$\mathcal{E}_{\text{ПР}}$ – потенциальная энергия притяжения;

$\mathcal{E}_{\text{ОТГ}}$ – потенциальная энергия отталкивания;

$\mathcal{E}_{\text{П}} = \mathcal{E}_{\text{ПР}} + \mathcal{E}_{\text{ОТГ}}$ – полная потенциальная энергия взаимодействия двух атомов.

Устойчивая структура образуется в том случае, когда силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания.

$$\mathcal{E}_{\text{ОТГ}} = b/r^m \quad (6 < m < 12), \text{ где } b \text{ – некоторая константа.}$$

Результирующая функция $\mathcal{E}(r) = \mathcal{E}_{\text{П}}$, определяемая суммой обеих составляющих потенциальной энергии, проявляет отчетливый минимум при $r = r_0$, который соответствует устойчивой атомной конфигурации.

Глубина этого минимума \mathcal{E}_0 характеризует энергию связи взаимодействующих атомов.



Основные виды химической связи

Энергия и тип химической связи зависят от строения валентных оболочек

В элементарных веществах различают три основных вида химической связи: **ковалентную** (гомополярную), **металлическую** и **связь Ван-дер-Ваальса**.

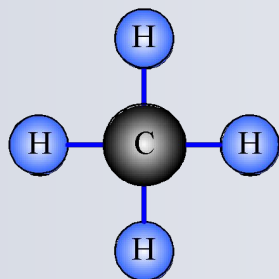
В химических соединениях и растворах (жидких и твердых) часто реализуется **ионная** (гетерополярная) связь.

Ковалентная связь образуется путем спаривания валентных электронов соседних атомов при перекрытии электронных оболочек.

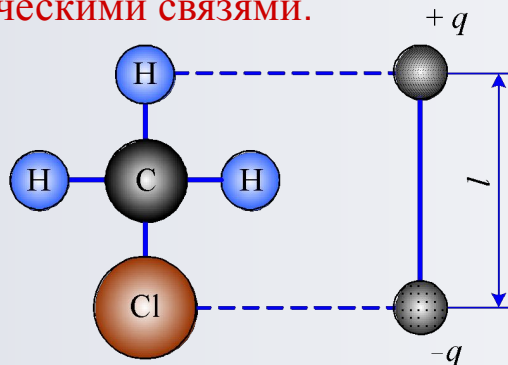
Обобществленные электроны заполняют внешнюю электронную оболочку каждого из взаимодействующих атомов с образованием устойчивой электронной конфигурации, которая подобна электронной структуре атомов инертных газов.

В основе ковалентной связи лежит обменное электронное взаимодействие, которое имеет чисто квантовую природу.

неполярная (симметричная) и полярная молекулы с ковалентными химическими связями.



$$P = 0$$



$$P > 0$$

$$p = q \cdot l$$

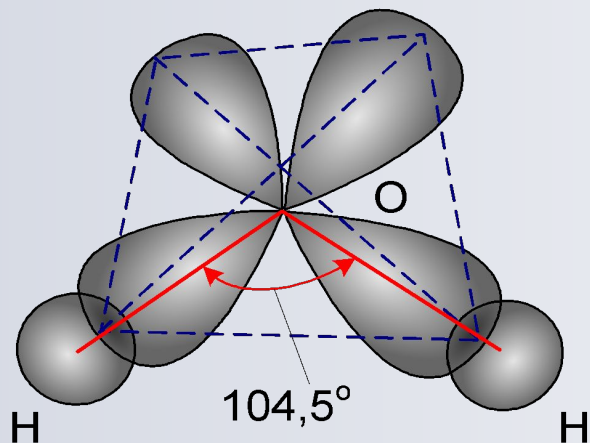
В типичных случаях дипольный момент молекул имеет значение $10^{-30} \div 2 \cdot 10^{-29}$ Кл · м

У молекулы хлористого метила CH_3Cl дипольный момент $p = 6,2 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

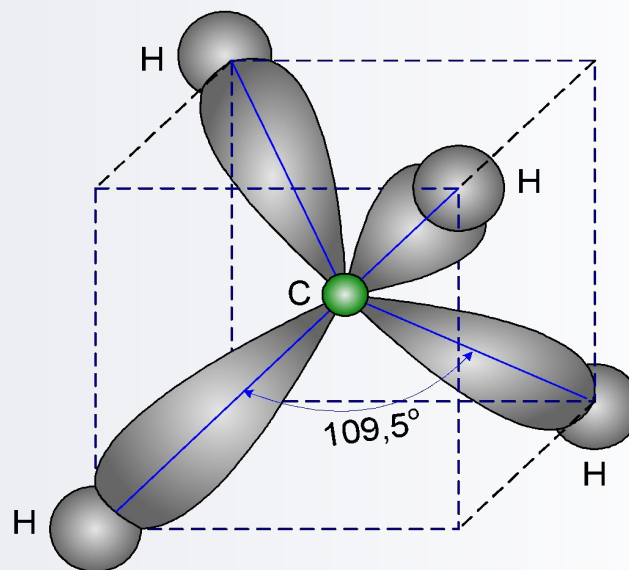


Основные виды химической связи

Ковалентная связь



Форма и расположение
одноэлектронных
атомных облаков в
молекуле воды



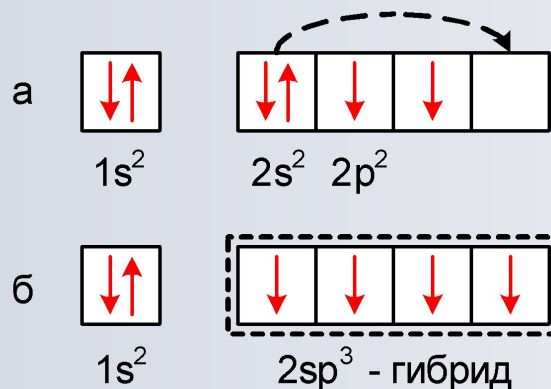
Молекула метана с тетраэдрической
координацией ковалентных связей (указан
средний угол между направленными
связями)

Направленность ковалентных связей характеризуется
валентными углами между связями,



Основные виды химической связи

Ковалентная связь



Распределение электронов по энергетическим состояниям в атомах углерода:

а – уединенный атом в основном состоянии;
б – гибридные орбитали в структурах с тетраэдрической координацией

При образовании молекулы атомы могут возбуждать друг друга и производить «распаривание» некоторых электронов. В частности, при образовании молекулы CH_4 один из электронов атома углерода вследствие возбуждения переходит из $2s$ -состояния в свободную $2p$ -ячейку (б). В результате такого перехода в атоме углерода возникает четыре электрона с некомпенсированными спинами, которые способны участвовать в образовании четырех sp^3 -гибридных ковалентных связей.

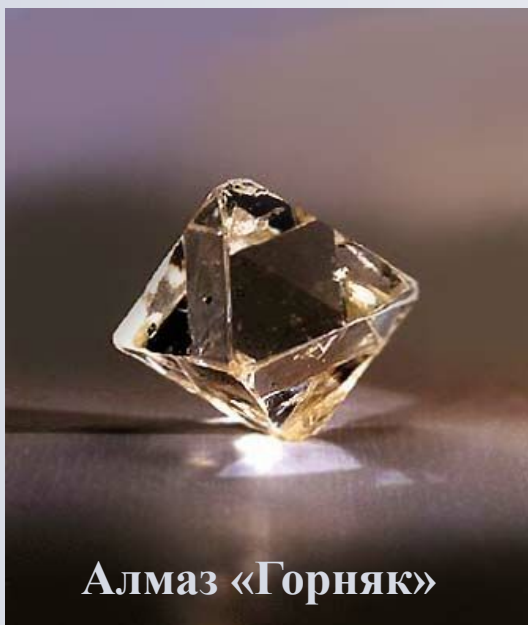
Гибридизация валентных электронов углеродного атома сопровождается искажением их электронных облаков. Вместо конфигураций, свойственных s - и p -состояниям, облака каждого электрона при sp^3 -гибридизации приобретают резко асимметричную форму, вытянутую в одну сторону от ядра атома и одинаковую для всех четырех электронов

Основные виды химической связи

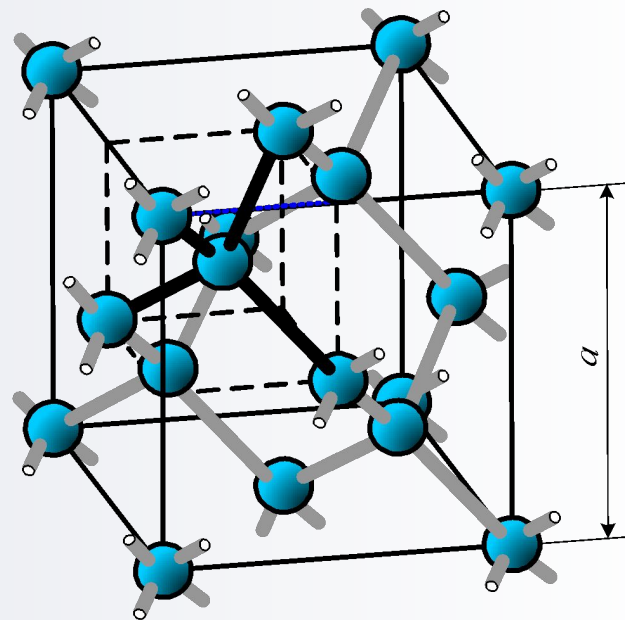


Ковалентная связь

Вид и структура алмаза



Алмаз «Горняк»



Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью, высокой твердостью и высокой температурой плавления таких веществ, как алмаз и карбид кремния.

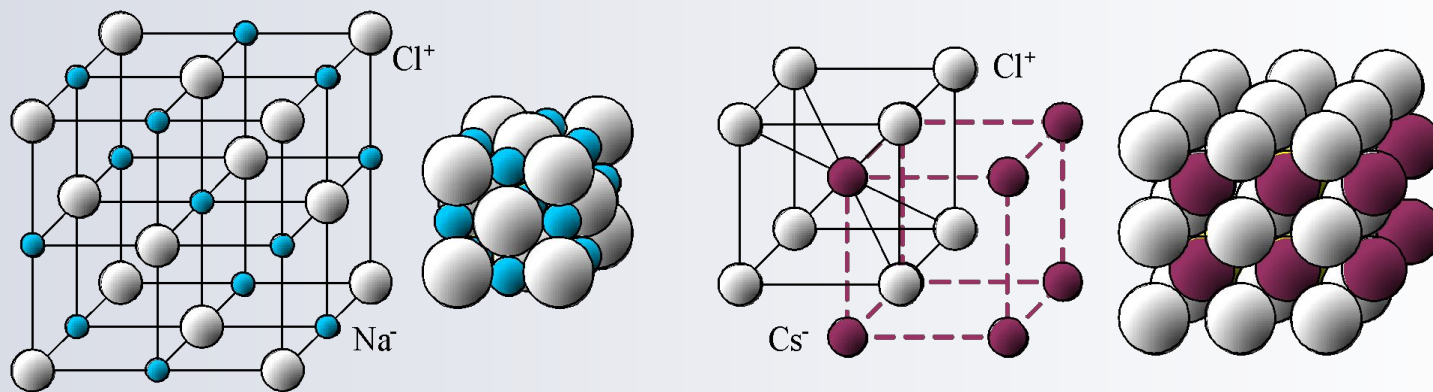
Внутримолекулярные связи в органических молекулах с ковалентными связями также достаточно прочны, а низкие температуры плавления и низкая механическая прочность органических полимеров являются следствием межмолекулярных сил, которые не являются ковалентными.



Основные виды химической связи

Ионная связь

Ионная связь возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи наиболее характерен для ионных кристаллов.



Структура (элементарная ячейка) и плотная упаковка ионов хлористого натрия NaCl и структура (элементарная ячейка) и неплотная упаковка ионов хлористого цезия CsCl

Способность атомов захватывать или отдавать электрон при образовании химических связей характеризуется их **электроотрицательностью**.

За приближенную меру электроотрицательности атома χ принимают полусумму энергии ионизации $\mathcal{E}_И$ и энергии сродства к электрону $\mathcal{E}_С$, т.е.

$$\chi = (\mathcal{E}_И + \mathcal{E}_С) / 2.$$

Основные виды химической связи



Ионная связь

Количество ближайших соседей, окружающих данный ион в кристаллической решетке, называют **координационным числом**. Координационное число K возрастает с увеличением размера катиона т.е. по мере приближения соотношения r_K/r_A к единице.

Допустимые диапазоны изменения отношения r_K/r_A для ионных кристаллов с различным координационным числом:

K	4	6	8	12
r_K/r_A	0,225÷0,414	0,414÷0,732	0.732÷1,0	1,0

Отношение ионных радиусов натрия и хлора $r(\text{Na}^+) / r(\text{Cl}^-)$ равно 0,541. Для структуры NaCl координационное число $K = 6$, т.е. каждый катион натрия должен находиться в **октаэдрическом** окружении шести анионов хлора.

В кристаллах CsCl $r(\text{Cs}^+) / r(\text{Cl}^-) = 0,912$, т.е. ион цезия достаточно велик, чтобы вокруг него расположилось 8 анионов хлора, не соприкасаясь друг с другом, без появления сил отталкивания между их электронными оболочками. Решетка объемно-центрированного куба, в которой кристаллизуется CsCl, отличается наиболее плотной упаковкой.

Изменение соотношения размеров частиц влечет за собой смену типа кристаллической решетки.



Основные виды химической связи

Металлическая связь

В основе металлической связи

лежит обобществление внешних валентных электронов.

Специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла, и обобществленные электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя электронное облако, которое оказывает «цементирующее» действие на кристалл, объединяя в единую систему всю совокупность одноименно заряженных ионов.

Под влиянием двух противоположных сил – «стягивающего» действия коллективизированных электронов и сил отталкивания между ионами – последние фиксируются на некотором равновесном расстоянии друг от друга, соответствующем минимуму потенциальной энергии системы.

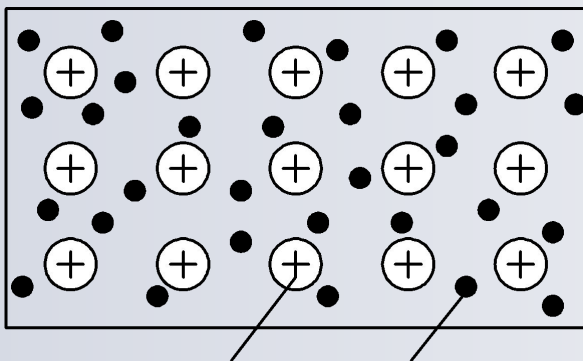


Схема внутреннего строения металлов:

1 – атомные остовы; 2 – «свободные» электроны

Металлические связи являются ненасыщенными и ненаправленными.

Атомы металлов обладают способностью образовывать твердые растворы большой концентрации с элементами различной валентности.

Большинство чистых металлов имеют структуру, соответствующую наиболее плотной шаровой упаковке кубического или гексагонального типа ($K = 12$)

Металлическим кристаллам свойственна пластичность (ковкость) при деформациях.

Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокой электрической проводимостью и высокой теплопроводностью.



Основные виды химической связи

Молекулярная связь (связь Ван-дер-Ваальса)

Наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия.

Существование межмолекулярного притяжения объясняется согласованным движением валентных электронов в соседних молекулах, благодаря чему возникает упорядоченная система мгновенных электрических моментов (диполей).

Взаимодействие между ними способствует понижению потенциальной энергии молекул

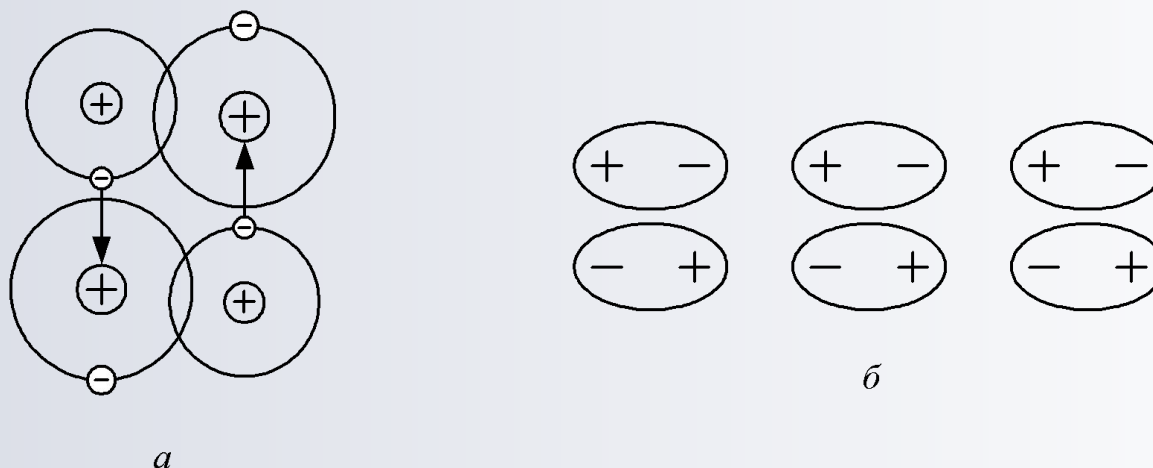


Схема образования межмолекулярной связи Ван-дер-Ваальса:
a – дисперсионное взаимодействие; *б* – ориентационное взаимодействие



Основные виды химической связи

Молекулярная связь (связь Ван-дер-Ваальса)

Притяжение между флуктуирующими диполями называется **дисперсионным взаимодействием (а)**.

Потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия сильно зависит от расстояния r между молекулами и определяется выражением $\mathcal{E}_{ДД} = -B / r^6$, где B – некоторая константа.

Если молекулы являются диполями от природы, между ними возникает **электростатическое взаимодействие**, стремящееся расположить молекулы в строгом порядке (б), которому соответствует минимум потенциальной энергии системы.

Взаимодействие полярных молекул, называют **ориентационным**.

Потенциальная энергия молекул зависит от температуры. При низких температурах, когда достигается полная ориентация диполей, энергия ориентационного

взаимодействия $\mathcal{E}_{ор}$ подчиняется соотношению

$$\mathcal{E}_{ор} = -\frac{\mu^2}{2\pi\epsilon_0 r^2}$$

Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной. Она возникает между любыми частицами, но это наиболее слабая связь. В явном виде связь Ван-дер-Ваальса обнаруживается в молекулярных кристаллах, образуемых молекулами с насыщенными связями – в кристаллах предельных углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , парафин и т.п.), в кристаллы инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe и др.). Молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления (например, у парафина состава $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ $T_{пл} = 50^\circ\text{C}$).