

2. Видове кондензирана материя по природата на химичната връзка.

Енергия на химична връзка – Разликата между пълната енергия на даденото тяло и пълната енергия на съставлящите го частици, отдалечени един от друг на безкрайно разстояние. (Допълнителна средна енергия, която води до разпадане на кондензираното тяло.)

Енергия на химичната връзка е енергия на електростатично взаимодействие. Следователно химичната връзка има електростатична природа.

Необходими условия за образуване на кондензирано тяло с помощта на електростатично привличане.

- Положително заредените частици да се намират на такова разстояние една от друга, че кулоновото отблъскване между тях да е минимално.
- Валентните електрони да бъдат един от друг на разстояния, обуславящи минимално отблъскване между тях и максимално привличане между тях и ядрата.
- При изпълнение на горните условия потенциалната енергия на системата може да намалява, без обаче да се увеличава много кинетичната енергия, т.е. общата енергия на системата трябва да е минимална.

Видове кондензирана материя по природата на химичната връзка.

□ Молекулна връзка

Молекулни кристали образуват благородните газове (Ne, Ar, Kr, Xe), O₂, H₂ и др., а също и редица органични съединения. В молекулните кристали няма свободни електрони и те са добри изолатори.

В молекулните кристали молекулите запазват своята относителна самостоятелност и си взаимодействат като електронеутрални обекти със сили от диполен характер. Даже при неполярните молекули във всеки момент време електричният диполен момент е различен от нула. Молекула с електричен диполен момент p_1 създава на разстояние r , където е разположена друга молекула, електрично поле $E_1 = k p_1 / r^3$. В съседната молекула се индуцира диполен момент $p_2 = \alpha E_1$. Потенциалната енергия на взаимодействие между двата дипола е:

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = -\alpha k^2 p_1^2 / r^6 \quad (1)$$

Тя съответства на привличане между диполите, а силите се наричат дисперсионни. Енергията намалява с разстоянието много бързо и затова силите на привличане между молекулите са слаби. Това прави молекулните кристали лесно топими.

При сближаване на две молекули на разстояния, съизмерими с размерите им, между техните електронни обвивки започват да действат и сили на отблъскване.

Тогава потенциалът на взаимодействие (потенциал на Ленард-Джонс) е:

$$\varphi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (2)$$

Константите А и В характеризират взаимодействието между два атома (молекули) от даден тип в газова фаза.

От условието за минимум на потенциалната енергия ($\partial\phi(r)/\partial r = 0$) намираме равновесното разстояние $r_0 = (2B/A)^{1/6}$, заместваме в ур.2 и намираме енергията на връзката:

$$\phi(r_0) = -A^2 / 4B \quad (3)$$

Енергията на връзката е $\approx 0,01 \text{ eV} = 1,61 \cdot 10^{-17} \text{ J}$.

□ Йонни кристали

Най-характерни представители са алкалохалогенните кристали ($A^I B^{VII}$), например NaCl. При тях разноименно заредените йони се привличат с кулонови сили, с потенциална енергия няколко eV. Кулоновото взаимодействие между йоните спада пропорционално на $1/r$ и затова е далекодействащо. В него участват голям брой йони. При малко разстояние между йоните започват да действат сили на отблъскване, подобни на тези при молекулите. Общата потенциална енергия на двойка йони е:

$$W = \frac{ke^2}{r} + \frac{B}{r^m}, \quad m = 9 - 10 \quad (4)$$

Вторият член почти не оказва влияние на енергията на връзката. Затова приемаме, че си взаимодействат твърди йони, плътно разположени един до друг. Валентният електрон на Na^+ е почти изцяло разположен около Cl⁻. Кристалите с чисто йонна връзка най-често са кубични. Енергията на връзката на йонните кристали превишава на два порядъка енергията на връзката на молекулните кристали. Значителната енергия на връзката на йонните кристали определя и високата им температура на топене. Степента на йонност намалява при съединения от типа $A^{II} B^{VI}$ и $A^{III} B^V$.

В йонните кристали съществува силна връзка между електричните заряди и те са типични диелектрици.

□ Кондензирани среди с ковалентна връзка

Най-силно изразена ковалентна връзка образуват елементите от IV група (C-диамант, Ge, Si-силициев карбид, кварц). Съществена роля играе при образуване на молекулите на H_2 , N_2 , O_2 и др. Газове, органични съединения и халогениди

Образува се двойка валентни електрони, едновременно принадлежаща на два съседни атома, вследствие на кулоновото взаимодействие с отчитане на принципа на Паули. Ковалентната връзка е:

- ✓ Насочена (насочено разпределение на електронния облак) – Само s-електронните състояния са сферично-симетрични, а всички останали са асиметрични. Това определя анизотропия на връзката и възможност за възникване на диполен момент в сложни кристали.
- ✓ Наситена – Атомите, в зависимост от броя на електроните във външните орбити, взаимодействат с определен брой други атоми.
- ✓ Бързо намаляваща с разстоянието между взаимодействащите атоми – Тогава намалява плътността на електронния облак.

Ковалентната връзка води до малки координационни числа ($z(\text{диамант})=4$), до малък коефициент на запълване ($k(\text{диамант})=0,34$), т.е. малка плътност на опаковката, до висока твърдост и висока температура на топене.

Енергията на ковалентната връзка е от порядъка на енергията на йонна връзка - няколко eV.

Чисто йонната и ковалентната връзка са гранични случаи, т.к. повечето вещества са със смесена връзка

□ **Метали**

Външните валентни електрони са колективизирани за всички атоми и връзката между положителните йони става чрез електронния газ. Енергията на връзка се създава от електричното привличане между йоните и електронния газ, при отчитане на взаимното отблъскване между положителните йони.

Връзката е по-слаба от йонната и ковалентната и се изменя в широки граници. Тя е ненаситена – най-близките съседи достигат до 12 – и води до най-плътни опаковани структури.

□ **Кондензирани среди с водородна връзка**

Йонът на водорода е с пренебрежимо малки размери (10^{-15}m), в сравнение с размерите на другите йони (10^{-10}m). Затова водородният йон лесно намира място между големите отрицателни йони и ги свързва. Електронната плътност в молекула с връзка O-H, N-H, F-H се измества към електроотрицателния атом (O, N, F) и става електростатично привличане на водородния йон с електроотрицателни атоми от съседни молекули. Създадената при това водородна връзка има енергия около 0,5 eV.

Кондензирани среди с водородна връзка са водата, KH_2PO_4 , много биологични материали, ДНК, при полимеризация на някои химични съединения (HF, NH_4F).