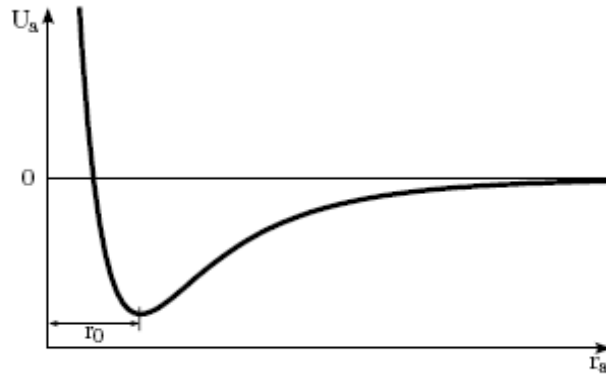


Химични връзки в твърдите тела

Между градивните частици (атоми, молекули и йони) (ГЧ) на твърдите тела действат различни по своята природа сили, които ги задържат на определено разстояние една от друга. Ако частиците са отдалечени на безкрайно голямо разстояние, т.е. изолирани атоми или молекули, те не си взаимодействат помежду си.

Ако обаче изолираните атоми се доближат на някакво разстояние r_a между тях възникват сили на взаимодействие: на привличане, ако разстоянията са по-големи от r_0 и на отблъскване, ако разстоянията са по-малки от r_0 .



Фиг. 1. Енергия на взаимодействие на атомите.

Потенциалната енергия на взаимодействие на атомите се записва така:

$$U_a = \frac{\alpha}{r_a^n} + \frac{\beta}{r_a^m}, \quad (1)$$

където α и β са константи, характеризиращи вида на взаимодействие (привличане или отблъскване), n и m са постоянни числа, определящи степента на съответното взаимодействие. При някакво определено разстояние r_0 настъпва равновесие на силите. Това означава, че образувалата се молекула има минимална енергия на взаимодействие между атомите, а разстоянието r_0 се нарича дължина на връзката. Обикновено $r_0 \approx 1-2\text{\AA}$.

Теорията на валентните връзки разглежда обменно взаимодействие на няколко електрона, пренадлежащи на съседни атоми. Обменното взаимодействие е възможно поради неразличимостта на електроните и електроните на съседни атоми могат да разменят местата си, при което осъществяват връзка между атомите.

При образуване на твърдо тяло, настъпва преразпределение на валентните електрони и възниква химическа връзка, която се характеризира с енергия, дължина, кратност и големини на ъглите между направленията на връзките.

Под **енергия на връзките** се разбира големината на енергията, която се отделя при образуването на молекулата от атоми и тя е от порядъка на 60–80 ккал/мол. С намаляване на дължината на връзката енергията нараства.

Кратността на връзката се характеризира с броя на електронните двойки, участващи в образуването на молекулата. Увеличаването на кратността на връзката води до увеличаване на нейната енергия.

Големините на ъглите между направленията на връзките се използват за определяне на конфигурацията на молекулите. Геометричната конфигурация на молекулите, съдържащи повече от два атома, се определя от взаимното разположение на орбиталите, образуващи насочени химически връзки.

Различават се следните видове химични връзки между частиците:

Йонна връзка, дължаща се на електростатичното взаимодействие между разноименно заредени йони;

Ковалентна връзка, дължаща се на взаимодействието между атомите, при което става вдвояване на валентни електрони с противоположни спинове;

Ван-дер-валсова връзка, дължаща се на поляризационния ефект на полето на движещите се електрони на взаимодействащите си атоми;

Метална връзка, дължаща се на взаимодействието между положително заредените йони на кристалната решетка и свободно движещите се електрони.

Обикновено в кондензираната материя едновременно се проявяват няколко вида връзки.

Ще разгледаме основните видове химични връзки.

Йонна връзка Кристалите, в които се наблюдава йонен характер на връзката между частиците, се състоят от атоми, чиито електронни облаци при обмена на електрони се стремят към стабилна структура на електронните облаци на инертните газове. Енергията на йонните кристали се записва така:

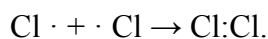
$$U = \frac{AZ_1Z_2e^2}{r} + \frac{B}{r^n}, \quad (2)$$

където A е константата на Маделунг, зависеща от координационното число и типа на кристалната структура, r е разстоянието между най-близките съседни йони, Z_1 и Z_2 са техните заряди, B и n са величини, постоянни за дадено химическо съединение. В ур. 2 първият член се отнася за тази част от енергията, която се дължи на силите на привличане, а втория – енергията, която се дължи на силите на отблъскване.

Съединенията с йонни връзки имат разнородни свойства, които са характерни за типичните метали и неметали. Такива връзки са най-характерни за неорганичните диелектрици, които имат в своя състав йони с противоположни знаци – болшинството соли и някои оксиди, като например ZnO , CdO , NiO , CuO_2 .

Йонните кристали, поради силното електростатично взаимодействие, се отличават с голяма здравина на междуатомните връзки. Затова йонните кристали имат висока температура на топене, малък коефициент на топлинно разширение, висока топлопроводност и твърдост, слаба електропроводимост. В кристалите на чистите елементи йонна връзка не се наблюдава. Трябва да се отбележи обаче, че йонните връзки са с по-малка здравина от ковалентните връзки.

Ковалентна връзка. Кристалите, в които се наблюдава ковалентен характер на връзката между частиците, се състоят от атоми, чиито валентни електрони с противоположен спин осъществяват обменно взаимодействие. Сдвоените електрони едновременно принадлежат на взаимодействащите си атоми, но не са свързани с нито един от тях. При вдвояването на два електрона се образува единична връзка. Например при образуването на молекулата на хлора Cl_2 се получава:



В този случай всеки атом дава само един електрон и образува единична ковалентна връзка, като се сдвоява с електрон с противоположен спин от съседен атом. Възможни са обаче взаимодействия с по-голяма кратност на връзката, когато се образуват двойни, тройни или четворни ковалентни връзки, като се сдвояват съответно четири, шест или осем електрона.

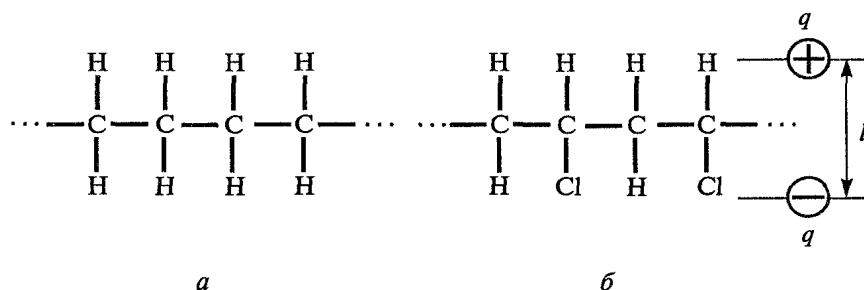
При ковалентните връзки електронната двойка е обща за атомите, влизащи в молекулата. Ако двуатомната молекула се състои от атоми на един елемент (H_2 , N_2), то електронната двойка принадлежи в еднаква степен на двата атома. В този случай молекулата и ковалентната връзка се наричат неполярни или неутрални. В тях центровете на положителните и отрицателните заряди съвпадат.

Ако двуатомната молекула се състои от атоми на различни елементи, то електронната двойка може да е отместена към единия атом. В този случай ковалентната връзка се нарича полярна, а молекулата с полярна връзка се нарича полярна или диполна и за нея центровете на положителните и отрицателните заряди не съвпадат. Диполната молекула се характеризира с електричен диполен момент:

$$p = ql,$$

където q е абсолютната стойност на заряда, а l е разстоянието между центровете на положителния и отрицателния заряд.

Ако в многоатомните молекули зарядът е разположен симетрично, то те са неполярни. Ако атомите са разположени несиметрично, то молекулите са полярни.



Фиг.2. Схема на неполярната молекула на полиетилен (а) и полярната молекула на поливинилхлорида (б).

За ковалентните връзки е характерна пространствена наситеност и насоченост на връзките в направление на най-голямата плътност на сдвоените електрони. Веществата с ковалентни връзки имат висока температура на топене, голяма твърдост, слаба електропроводимост и химическа инертност. Към тях се отнасят кристалите на германия, силиция, диаманта, съединения на елементи от средните групи на Менделеевата таблица като SiC, BN.

Разновидност на ковалентната връзка се явява донорно-акцепторната връзка. Тя възниква между атоми, способни да отдават електрони (донори) и атоми, способни да приемат електрони (акцептори). Примери за такива материали са съединенията на арсена – галиев арсенид GaAs и индиев арсенид InAs.

Ван-дер-валсова връзка (молекулна). Тези сили се дължат на доста слабите сили на електростатичното привличане на диполите, дължината на връзките и енергията са практически еднакви в рамките на координационната сфера. Същността на Ван-дер-валсовите връзки се състои в това, че електрическото поле на електроните, движещи се около ядрото на атома, действа на движението на електроните на съседния атом. При това става мигновена взаимна поляризация на електронните орбити с образуване на диполи. Тяхното електростатическо взаимодействие създава ориентационни и индукционни ефекти, които създават връзката в твърдото тяло. Енергията на кристалната решетка, дължаща се на наличието на тези сили е:

$$\Delta U = -\hbar\omega_0 \frac{a^2}{2r^6} = -\frac{a}{r^6} \quad (3)$$

където ω_0 е собствената честота на прост хармоничен осцилатор, a е поляризуемостта на осцилатора (атома). С увеличаване на обема на атома и на броя на валентните електрони силите на връзката нарастват. Подобни сили на взаимодействие съществуват във всеки кристал, но техният дял в сумарната сила на взаимодействие на атомите е различен и за болшинството вещества е много малък. Твърдите тела с ван-дер-валсови връзки между атомите са добри изолатори. Те имат слаба здравина и ниска температура на топене.

С помощта на Ван-дер-валсовите сили се образуват молекулите на твърдите водород H_2 , азот N_2 , въглеродния диоксид CO_2 и някои органични съединения – полиетилен, тефлон.

Особен вид молекулна връзка е водородната връзка, която се образува от водородния йон (протон), разположен между два йона на съседни молекули. Такива връзки има водата и някои органични съединения.

Метална връзка. Този вид връзки се отнасят към нелокализираните химически връзки и са характерни само за металите, в които йоните образуват скелета на кристалната решетка, в който свободно се предвиждат електроните и равномерно запълват целия кристал. За металите са характерни големите стойности на електроотрицателността и на топлопроводимостта, които се обясняват със свободното преместване на електроните в кристала (подобно на молекулите на идеалния газ). Силите на привличане между йонните решетки и електронния газ обуславят устойчивостта на системата като цяло и това са сили на металната връзка. Тъй като металната връзка не е насочена, то разположението на йоните в решетката се приближава до плътна опаковка на сфери. На това се дължи и тяхната висока пластичност. Металната връзка е ненаситена. Характерът и големината на силите на връзката определят реакционната способност на телата, тяхната микротвърдост, висока топлопроводимост и електропроводимост. Болшинството метали имат високи температури на топене и на кипене.