

4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Сила сцепленья вяжет пары,
Мощь тяготенья держит миры,
Атомов сродство жизнь создает,
Света господство к знанью ведет.
Н. А. Морозов. Силы природы

Итак, мы рассмотрели строение атомов и молекул – *микроскопических частиц*, имеющих размер $\sim 1\text{Å}$ и адекватно описываемых только квантовой физикой. Невзаимодействующие друг с другом свободные молекулы встречаются только в идеальном газе. Жидкости и твёрдые вещества имеют близкие плотности, существенно превосходящие плотности газов*, поэтому их объединяют термином *конденсированное состояние*.

Встаёт вопрос: какие взаимодействия объединяют частицы в конденсированное состояние («вяжут пары») и удерживают их в нём? Такие взаимодействия (иначе – силы) подразделяют на пять типов: *ковалентные, ионные, межмолекулярные, водородные и металлические*. Последние четыре объединяют термином *нековалентные взаимодействия*.

При рассмотрении вещества, а не отдельной изолированной молекулы, принципиально важно, что любое достаточно большое количество вещества состоит из очень большого (как правило, $\sim N_A$) количества микроскопических частиц. Это *макроскопические системы*, коллективы (есть даже термин – ансамбли) частиц, для описания которых важны их коллективные свойства, в первую очередь – энтропия. Эти вопросы рассматриваются статистической физикой и термодинамикой и выходят за рамки пособия (представления о термодинамике составляют вторую часть нашего курса). Здесь качественно излагаются только первоначальные представления о строении веществ, без которых невозможно адекватно усвоить их физико-химические свойства, прежде всего их геометрическое строение (взаимное расположение частиц) и энергию взаимодействия микро-частиц в основном состоянии.

* При не слишком высоком давлении газов.

4.1. Ковалентные кристаллы

Взаимодействие атомов может приводить к образованию молекул, содержащих не только 2, 3, 4, ..., но $\sim 10^4$ – 10^5 и более атомов. Их называют *макромолекулами* или *высокомолекулярными соединениями* (например, белки, ферменты, ДНК; получены и неорганические макромолекулы). Если макромолекулы состоят из повторяющихся одинаковых или однотипных фрагментов (*мономеров*), их называют *полимерами*, простейшим примером которых является полиэтилен, $(-\text{CH}_2-)_n$, где n может достигать больших значений. Такие одномерные цепочки нежесткие и могут образовывать упорядоченные или неупорядоченные агрегаты (глобулы, клубки). Жесткость появляется при трехмерном строении полимеров. Правильное чередование атомов или молекулярных фрагментов в двух или трех направлениях приведет к образованию *ковалентных* (другое название – *атомных*) *кристаллов*. Это построенные из атомов углерода алмаз и из кремния и кислорода диоксид кремния SiO_2 (прежде всего кварц).

Структурными единицами в таких кристаллах являются **атомы** (поэтому они *атомные*), объединенные **ковалентной связью** (поэтому – *ковалентные*). И хотя в широком смысле любые вещества, включая кристаллические, состоят из атомов, только в атомно-ковалентных кристаллах они являются исходными структурными единицами.

Так, алмаз представляет собой гигантскую молекулу, которую можно увидеть невооруженным глазом (алмаз в 60 карат – это 1 моль углерода, $6 \cdot 10^{23}$ атомов С). Каждый атом образует ковалентные связи с четырьмя такими же атомами, валентные углы – тетраэдрические, и это строго периодически повторяется во всем объеме кристалла, так что можно формально рассматривать алмаз как трехмерный полимер, где мономер – атом С (рис. 28).

В кварце нет молекул SiO_2 с двойными связями, подобных молекулам CO_2 ,

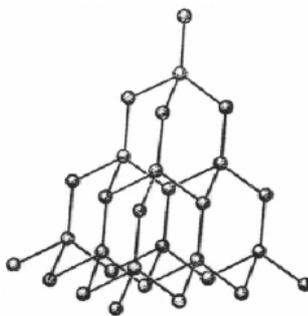


Рис. 28. Фрагмент структуры алмаза (часть атомов не показана, чтобы подчеркнуть тетраэдрическую координацию)

которые должны были бы быть линейными ($C\text{Ч}_{\text{Si}} = 2$)! Кварц – это трёхмерная полимерная макромолекула $(-\text{OSiO}-)_n$, в которой каждый кислород мостиковый, связывает σ -связями одновременно два соседних атома Si. Повторяющимся в пространстве фрагментом (структурным мотивом) являются кремнекислородные тетраэдры, о которых уже подробно говорилось в подразд. 3.6, образующие пересекающуюся во всех трёх измерениях структуру. Валентные углы $\angle\text{OSiO}$ и $\angle\text{SiOSi}$ близки к тетраэдрическим, так как $C\text{Ч}_{\text{Si}} = C\text{Ч}_{\text{O}} = 4$, $K\text{Ч}_{\text{Si}} = 4$, $K\text{Ч}_{\text{O}} = 2^*$.

Природа связи определяет свойства ковалентных кристаллов – физические и химические. Большая энергия ковалентной связи обуславливает прочность таких кристаллов в широком смысле – как к термическим, так и к механическим воздействиям. Поэтому они имеют высокие температуры плавления (не менее 1000°C , например для SiO_2 1728°C), ещё большие температуры кипения и большую твердость (10 у алмаза по Моосу). Направленность ковалентной связи затрудняет механическую деформацию, такие кристаллы отличаются низкой пластичностью и высокой хрупкостью. Насыщаемость ковалентной связи приводит к небольшим координационным числам атомов в атомно-ковалентных кристаллах, совпадающих с типичными значениями ковалентности элементов (3, 4, редко 6) и как следствие к невысокой плотности.

Ковалентные кристаллы, как и все молекулярные соединения, – стехиометрические.

Одно и то же соединение может в твёрдом состоянии иметь **различные структуры – полиморфные модификации.**

Углерод в графите находится в sp^2 -гибридизации и может образовывать плоскую макромолекулу из шестиугольников (эти плоские слои удерживаются вместе благодаря более слабым, чем ковалентные, межмолекулярным вандерваальсовым взаимодействиям). Это другая полиморфная модификация углерода – графит. Углерод в

* Интересно, что при высоких давлениях, $\sim 10^5$ атм, существует полиморфная модификация SiO_2 (стишовит), в которой кремний находится в центре кислородных октаэдров ($K\text{Ч}_{\text{Si}} = 6$). Впрочем, благодаря наличию d-АО Si (в отличие от углерода) может проявлять ковалентность, равную 6; в разд. 3 приводился пример иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

sp-гибридизации образует цепочечный карбин, получен икосаэдрический углерод, частицы которого напоминают по форме футбольный мяч (фуллерены – C₆₀ и др.). И хотя всё это разные формы углерода и некоторые химические свойства этих веществ одинаковы (все горят до CO₂), в целом их химические свойства различны (в алмазе нет кратных связей и т. п.) и отличаются от свойств свободных, изолированных атомов С. Потому связи, объединяющие атомы в ковалентные кристаллы, химические.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое ковалентные кристаллы – полимеры; гигантские молекулы; что-то иное?
2. Почему ковалентные кристаллы имеют высокие температуры плавления и кипения?
3. Почему ковалентные кристаллы имеют высокую твёрдость?
4. Возможно ли в ковалентных кристаллах КЧ = 12?
5. Попробуйте объяснить уменьшение температур плавления и кипения, а также твёрдости в ряду имеющих одинаковые структуры С(алмаз) – Si – Ge.

4.2. Ионная связь и ионные кристаллы

Кроме ковалентной связи, атомы могут объединяться *ионной* и *металлической* связью.

Происхождение *ионной связи* не требует особых комментариев. В предельном случае полярной связи можно считать, что менее электроотрицательный атом полностью отдает свой электрон (или электроны) более электроотрицательному. Образуется пара разноименно заряженных ионов: $A \cdot + \cdot B = A^+ B^-$, которые притягиваются вследствие электростатического взаимодействия. Если в самом грубом приближении считать атомы А и В точечными зарядами, силу их притяжения и энергию ионной связи можно легко вычислить из закона Кулона.

Но всё же, если говорить о молекулах, то реально можно считать такими только галогениды щелочных металлов в газообразном

состоянии*. В остальных случаях, даже при большой разнице ЭО, вклад ковалентной составляющей в связь весьма велик и правильнее говорить о полярной ковалентной связи. Иное дело – конденсированное состояние.

В отличие от ковалентной связи, **ионная – ненаправленная и ненасыщенная**, так как



Рис. 29. Электронная поляризация аниона катионом

электростатическое взаимодействие зависит только от расстояния и не зависит от направления. Взаимодействие ионов всегда сопровождается взаимной **поляризацией** – смещением положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронных облаков в электрическом поле соседних ионов (рис. 29). **Поляризующее действие** иона тем больше, чем больше его заряд и меньше размер. Величина **электронной поляризации** (смещения электронного облака), наоборот, возрастает с увеличением размера частицы и удалением электронов от ядра. Так как при одинаковом заряде катионы почти всегда существенно меньше анионов, практически важны **поляризующее действие катионов и поляризация анионов**.

Любопытно, что если ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной, то и неполярную ковалентную связь – как предельный случай поляризации ионной связи, когда электронная пара аниона настолько смещается к катиону, что можно говорить о её полном обобществлении. Этот пример подчёркивает, что реальная связь всегда имеет промежуточный характер. Вместе с тем концепции ковалентной и ионной связи – не просто наглядные предельные случаи сложного феномена химической связи. Сложность не означает, что это явление не понято. Плодотворность концепции ковалентной связи была в достаточной мере показана в разд. 3 и подразд. 4.1, а ионной – здесь и далее.

* Такие молекулы наблюдают, например, при нагревании кристаллов галогенидов щелочных металлов в вакууме.

При объединении разноименных ионов образуются ионные кристаллы. Типичные примеры – галогениды щелочных металлов, например NaCl и NaF. Структурные единицы здесь – ионы, объединяемые ионной (кулоновской) связью.

Расчеты энергии связи в NaCl и NaF показывают, что связь в них ионная более чем на 99 %. Такие кристаллы действительно реально состоят из катионов (Na^+ и т. д.) и анионов. Водные растворы таких веществ содержат ионы, в них нет молекул, что является одним из важнейших доказательств их ионной природы. Энергия ионной связи сопоставима с энергией связи ковалентной – несколько эВ или $\sim 10^2$ кДж/моль, поэтому кристаллы ионных соединений тоже прочные во всех смыслах: температуры их плавления высокие, ~ 1000 °C, температуры кипения – ещё выше.

В отличие от ковалентной связи, у ионной отсутствует направленность и насыщенность, поэтому число ближайших соседей иона в кристалле в принципе может быть любым и определяется прежде всего размещением ионов в пространстве. Так, у иона Cl^- оно может быть равным и 6 (в NaCl), и 8 (в CsCl), и даже изменяться для разных полиморфных модификаций одного и того же соединения. Не-направленность связи обеспечивает достаточно высокую пластичность ионных кристаллов (особенно при повышенных температурах и давлениях; хорошо известно, что подземные соляные пласты могут течь, как реки, конечно, с меньшими скоростями).

Величина заряда реально существующих в кристаллах одноатомных ионов не превышает 3 ед. СГСЕ, так как при большем заряде поляризующее действие иона должно быть настолько большим, что будет срывать электроны с соседних частиц. Любые рассматриваемые в литературе ионы с большими зарядами (C^{4+} , Si^{4+} , P^{5+} , Cr^{6+} , C^{4-} и т. д.) нужно рассматривать как формальные. Тем не менее, хотя природа связи в оксидах металлов имеет промежуточный характер между полярной ковалентной и ионной, свойства позволяют отнести их скорее к ионным соединениям. Так, в Al_2O_3 координационное число Al равно 6 (сравните с SiO_2) и т. п.

Ионные кристаллы состоят из заряженных частиц, поэтому во внешнем электрическом поле ионы могут перемещаться. Однако ионная связь прочная, её энергия на много порядков превышает дополнительную энергию, приобретаемую ионом в поле. Поэтому ре-

ально может перемещаться только незначительная часть ионов, не более $\sim 10^{-6}$ – 10^{-10} и даже меньше. Это явление (перенос заряда ионами в электрическом поле) называют *ионной проводимостью*. Она существенно возрастает с увеличением температуры (так как при этом экспоненциально растёт количество способных к перемещению ионов). Поэтому реально ионная проводимость проявляется обычно в расплавах и лишь для некоторых ионных кристаллов при повышенных температурах.

Ионные кристаллы всегда нестехиометрические, но степень этой нестехиометричности очень разная, детальнее об этом будет сказано в подразд. 4.7.

Вопросы для самопроверки

1. Можно ли считать ионные кристаллы полимерами; гигантскими молекулами?
2. Перечислите похожие и отличающиеся свойства ковалентных и ионных кристаллов.
3. Почему ионные кристаллы достаточно твёрдые и вместе с тем пластичные?
4. Что такое поляризация; поляризующее действие?
5. Сравните поляризующее действие Cl^- , K^+ , Ca^{2+} .
6. Сравните поляризуемость O^{2-} и S^{2-} .
7. Степень окисления молибдена в MoO_3 равна +6, кислорода –2. Означает ли это наличие в триоксиде молибдена ионов Mo^{6+} ?
8. Перечислите свойства кварца, которые не позволяют отнести его к ионным кристаллам, несмотря на полярность связи.

4.3. Межмолекулярные взаимодействия и молекулярные кристаллы

4.3.1. Диполь-дипольные взаимодействия

Существуют вещества, молекулы которых сохраняются при переходе в конденсированное состояние. Такие кристаллы называют *молекулярными*. Какие силы удерживают молекулы в конденсированном состоянии в подобных веществах?

Прежде всего это *диполь-дипольное взаимодействие* (иначе – *вандерваальсовое*, в честь впервые рассмотревшего его голландского учёного Ван-дер-Ваальса). Если электрический заряд притягивается

(или отталкивается, в зависимости от знака) внешним электрическим полем, то диполь стремится ориентироваться в поле так, чтобы вектор его дипольного момента был направлен по полю. Для зарядов это приводит к их взаимному притяжению-отталкиванию (известный закон Кулона), а для диполей – к взаимной ориентации и взаимному притяжению (иногда это называют ориентационной поляризацией). Напряженность создаваемого вокруг диполя электрического поля падает $\sim 1/R^3$ (а не $\sim 1/R^2$, как для точечного заряда), и энергия взаимодействия диполей уменьшается с расстоянием быстрее: $E_{д-д} \sim 1/R^6$ (а не $\sim 1/R$, как для зарядов). Диполь-дипольное взаимодействие – более короткодействующее, чем кулоновское, и его энергия для полярных молекул не превышает $\sim 0,05$ эВ (5 кДж/моль), что на порядок меньше энергии ковалентной связи.

И любой заряд, и диполь создают вокруг себя электрическое поле. Поэтому катионы притягивают электроны, а анионы отталкивают, что сопровождается рассмотренной в подразд. 4.2 поляризацией. Диполи также обладают поляризующим действием, хотя и меньшим, чем ионы. Поляризующее действие диполя тем больше, чем больше его дипольный момент и меньше размер.

Именно диполь-дипольное взаимодействие удерживает вместе молекулы углеводородов в жидком бензине или в нефти, или в сжиженном при повышенном давлении природном газе, или в твердых иоде, белом фосфоре, аспирине и т. п. Во всех твердых веществах, относящихся к молекулярным кристаллам, межмолекулярные взаимодействия, удерживающие молекулы в узлах кристаллической решетки, диполь-дипольные.

Существует три типа диполь-дипольных взаимодействий, схематично показанных на рис. 30.

1. **Ориентационное – взаимодействие между постоянными диполями.** Энергия такого взаимодействия прямо пропорциональна дипольному моменту взаимодействующих диполей: $E_{ор.} \sim p_1 p_2 / r^6$, где p_1 и p_2 – величины дипольных моментов, r – расстояние между диполями. Так взаимодействуют молекулы, имеющие отличный от 0 дипольный момент HCl, H₂S, SO₂, и др.

2. Любой диполь создает вокруг себя электрическое поле. Это поле, в свою очередь, приводит к смещению зарядов в окружающих частицах – положительных – по полю, отрицательных – против по-

ля. Вследствие такого смещения ядра и электронов в молекуле, оказавшейся в поле соседнего диполя (причем эффект будет заметен только при очень малых расстояниях, $\sim 1 \text{ \AA}$, когда молекулы практически соприкасаются – не забывают про $1/R^6$), происходит пространственное разделение центров положительного и отрицательного зарядов – возникает (наводится) дипольный момент. В свою очередь, **наведенный дипольный момент второй частицы взаимодействует с первым – это индукционное (или наведенное) взаимодействие.** Говорят еще, что **вторая частица поляризуется первой.**

При этом способности разных молекул поляризоваться разные. **Способность молекулы приобретать наведенный дипольный момент в электрическом поле называют поляризуемостью.** В узком смысле **поляризуемость α** – величина дипольного момента, наведенного электрическим полем единичной напряженности, определяемая из уравнения $(p_e)_{\text{нав.}} = 4\pi\epsilon_0\alpha E$, где $(p_e)_{\text{нав.}}$ – величина наведенного дипольного момента, E – напряженность поля. В этом случае энергия взаимодействия зависит еще и от поляризуемости α : $E_{\text{инд.}} \sim r_1\alpha_2r_2/r^6$ (при взаимодействии одинаковых молекул $\sim \alpha r^2/r^6$).

Величина поляризуемости α (размерность м^3 в системе СИ) в общем зависит от способности электронов смещаться в электрическом поле. Чем слабее связаны электроны в молекуле, тем легче они смещаются полем. Понятно, что поляризуемость тем больше, чем удаленнее валентные электроны от ядер; поляризуемость π -связей в общем больше, чем σ -связей, и т. п.

Таким образом, реальная энергия взаимодействия двух полярных молекул всегда включает оба вклада – ориентационный и индукционный. Например, для обладающей большим дипольным моментом, но относительно небольшой по величине и не имеющей π -связей молекулы HCl преобладает ориентационное взаимодействие, а для большей и имеющей π -связи (т. е. более поляризуемой) SO₂ оба вклада сопоставимы.

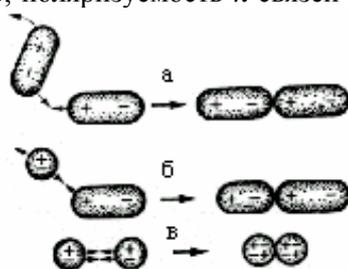


Рис. 30. Диполь-дипольные взаимодействия: ориентационное (а); индукционное (б); дисперсионное (в)

3. Однако, пусть и при достаточно низких температурах, жидкое и твердое состояние существует и для таких веществ, молекулы которых не имеют дипольного момента: O_2 , Ar и др. Как объяснить несомненное наличие межмолекулярного взаимодействия в этих случаях?

Как изложено в разд. 2, электроны в атомах (и молекулах) находятся в постоянном движении. В произвольно зафиксированный момент времени практически невероятно, чтобы центр расположения всех отрицательных зарядов атома совпал с положением ядра – центры положительных и отрицательных зарядов любой частицы не совпадают и хаотически меняют свои положения со временем (конечно, амплитуда такого несовпадения невелика, $\sim 0,1 \text{ \AA}$). В каждый момент времени у любой частицы имеется некоторый **виртуальный дипольный момент**, величина и направление которого все время меняются. Естественно, что в среднем он равен нулю (этот средний дипольный момент называют **постоянным**). Однако оказавшиеся на достаточно близком расстоянии две неполярные частицы могут иметь некоторые виртуальные диполи $(p_e)_{v1}$ и $(p_e)_{v2}$, ориентация которых обеспечивает их притяжение друг к другу с энергией $E_{\text{дисп.}} \sim \alpha_1 \alpha_2 / r^6$ (для одинаковых частиц $\sim \alpha^2 / r^6$). **Это взаимодействие виртуальных диполей называется дисперсионным.** Оно не только не уступает по величине ориентационному и индукционному, но и часто (для не слишком малых частиц) превосходит их.

4.3.2. Молекулярные кристаллы

Итак, близко расположенные молекулы притягиваются друг к другу вследствие диполь-дипольных (вандерваальсовых) взаимодействий, что может привести к переходу газа в конденсированное состояние (при понижении температуры или повышении давления).

Кристаллы с такими связями называют **молекулярными** (вандерваальсовыми). На рис. 31 показана кристаллическая решетка иода, I_2 . Показано, что и в кристалле сохраняются двухатомные молекулы. При переходе в кристаллическое (или жидкое) состояние характеристики ковалентных связей (длины, энергии, валентные углы) изменяются незначительно, так как величина межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия на 2–3 порядка меньше ковалентного, соединяющего атомы внутри молекул.

Поэтому молекулярные кристаллы непрочны термически и механически, температуры их плавления и кипения лежат в диапазоне ~ от 10 до 500 К. При больших температурах энергия тепловых движений частиц превышает энергию слабых межмолекулярных связей, кристаллы плавятся и испаряются, многие такие соединения представляют собой при н. у. газы (H_2 , Ar, CH_4 , C_2H_4 , CO_2 , Cl_2 и др.), или жидкости (C_5H_{12} , Br_2 , PCl_3 , $CHCl_3$ и др.).

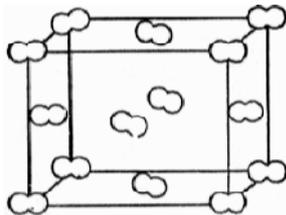


Рис. 31. Кристаллическая структура I_2

Межмолекулярная связь может иметь пространственную направленность, но не такую, как ковалентная связь, а связанную с разделением зарядов в молекуле. Если такого разделения нет, то нет и направленности связи и координационные числа принимают большие значения. На рис. 32 показана кристаллическая структура аргона, состоящая из плотноупакованных атомов Ar, связанных дисперсионными взаимодействиями. Отсутствие направленности связи приводит к тому, что атомы размещаются в пространстве так, чтобы занять максимально возможный объём (*плотнейшую упаковку*, для которой из чисто геометрических соображений КЧ = 12).

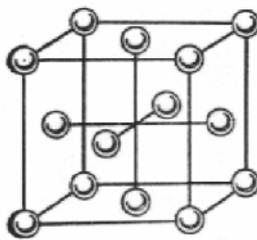


Рис. 32. Кристаллическая структура Ar

Низкая энергия и слабая направленность (в некоторых случаях – полное отсутствие направленности) межмолекулярных связей приводят к низкой твёрдости и высокой пластичности молекулярных кристаллов.

Энергия межмолекулярного взаимодействия зависит от полярности связей в молекулах и их поляризуемости. Чем больше поляризуемость, тем сильнее взаимодействие виртуальных диполей и межмолекулярная связь. Поэтому, например, температуры плавления и кипения простых веществ растут сверху вниз по подгруппам VIIA (от F_2 к At_2) и VIIIA (от He к Rn) ПС.

Молекулярные кристаллы – совокупность слабо связанных молекул, сохраняющих свою химическую индивидуальность. Слабые межмолекулярные связи нельзя рассматривать как химические. Естественно, что молекулярные кристаллы всегда стехиометричны.

Вандерваальсовы взаимодействия существуют в любых кристаллах, но в ковалентных и ионных их энергия пренебрежимо мала по сравнению с энергией химических связей.

4.3.3. Водородная связь

Свойства водородных соединений HF, H₂O, NH₃ сильно отличаются от их аналогов HГ (Г – галоген), H₂X (X – халькоген), ЭН₃ (Э = P, As, Sb, Bi). Если предположить, что межмолекулярное взаимодействие в жидких H₂X вандерваальсовое, то температуры кипения должны расти от H₂O к H₂Te, что и выполняется, но за исключением воды (табл. 11).

Таблица 11

Свойства соединений H₂X

Соединение	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Температура плавления, °С	0	-86	-66	-51
Температура кипения, °С	100	-60	-41	-2

Существенно более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с таковыми для аналогов свидетельствуют о наличии более прочных связей между молекулами в HF, H₂O, NH₃, чем вандерваальсовы. Подобного явления нет в ряду соединений с водородом элементов группы IVA – температуры кипения и плавления монотонно увеличиваются от CH₄ к SnH₄, метан не выпадает из этой закономерности. Пришлось для таких взаимодействий выделить отдельную классификационную «полку». **Дополнительное связывание между атомом водорода одной молекулы, соединённого ковалентной связью с электроотрицательным атомом X, с небольшим электроотрицательным атомом Y другой молекулы (где Y – прежде всего F, O, N), называется водородной связью** (рис. 33, а).

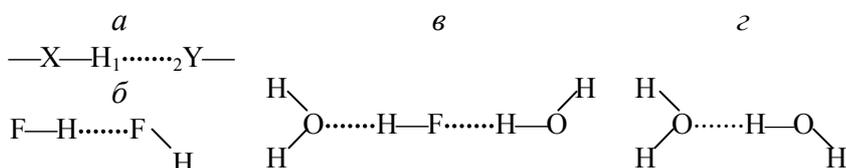


Рис. 33. Примеры водородной межмолекулярной связи

На рис. 33 точечной линией показана водородная связь между двумя молекулами HF (б), между молекулами воды (з) и между тремя молекулами (в). Обычно водородную связь образуют такие атомы водорода, которые связаны в первой молекуле полярной связью с другим атомом X (F, O, N, Cl, S, C*). Партнёром атома H по водородной связи бывают обычно F, O, N, в меньшей степени характерно образование H-связей для Cl, Br и S. Атом водорода попадает на линию, соединяющую атомы X и Y, но не на середину, хотя длина ковалентной связи X–H несколько увеличивается после образования водородом H-связи, она остаётся более короткой и более прочной, чем образующаяся водородная связь H·····Y, обозначаемая обычно точками или пунктиром**.

В метане связи неполярные, и атом C не образует водородной связи с атомами H других молекул CH₄.

Природа водородной связи промежуточная между ковалентной, ионной и диполь-дипольной. Можно рассматривать механизм её образования как сумму совместных вкладов различных типов связи. Частично это полярная ковалентная донорно-акцепторная связь, H – частичный акцептор, Y – частичный донор электронной пары, можно рассматривать вклад от электростатического взаимодействия между H^{δ+} и Y^{δ-} – энергия из-за «частичности» оказывается меньше, чем энергия полноценных ковалентной или ионной связей. Можно трактовать H-связь как предельный случай вандерваальсовой связи, более прочной, чем обычно, из-за малых размеров и, следовательно, большого поляризующего действия, имеющего частичный положительный заряд δ⁺ атома водорода.

Энергия водородной связи тоже промежуточная между значениями, типичными для химических и вандерваальсовых связей, составляет 0,1–0,4 эВ и имеет наибольшие значения, если атом Y – фтор или кислород.

* Атом C может участвовать в водородной связи только в том случае, если на нём имеется частичный положительный заряд из-за участия в другой полярной связи (с O, Cl и т. п.).

** Известен предельный случай водородной связи в ионе HF₂⁻, где H располагается точно посередине между двумя атомами F: [F·····H·····F]⁻.

Важна не трактовка, а результат образования Н-связи. Так, вода оказывается жидкой в диапазоне температур вблизи обычных для Земли и живых организмов исключительно благодаря тому, что вода и лёд «перешиты» водородными связями (каждая молекула образует четыре водородные связи с соседними молекулами – по две за счёт каждого из атомов Н и ещё две за счёт неподелённых электронных пар атома О), чего нет в H_2S и аналогах. Важность этого феномена для жизни на Земле можете обдумать сами: что было бы с водоёмами, да и с нами, если бы H_2O кипела примерно при -80°C , получающихся при экстраполяции данных табл. 11 для $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Te} - \text{H}_2\text{S}$ на воду? Водородная связь имеется и играет важную роль в биологических кристаллах – белках, углеводах, ДНК.

Водородная связь может быть и *внутримолекулярной*, между фрагментами одной и той же молекулы, как правило, органической. В этом случае, оттягивая часть электронной плотности от межмолекулярных связей, она не упрочняет, а разупрочняет конденсированное состояние.

Исключительная роль принадлежит водородной связи в механизме передачи наследственности. Пуриновые и пиримидиновые основания в противоположных нитях двойной спирали ДНК – хранителе и носителе генетического кода – связаны между собой именно водородной связью. Почему?

Допустим, что комплиментарные пары были бы связаны ковалентно, прочными связями. Тогда информация (взаимное чередование нуклеотидов) была бы записана надёжно – разорвать прочные связи трудно. Но как её можно было бы передавать? Во-первых, чтобы разорвать ковалентные связи, нужна большая энергия, т. е. высокие температуры, высокоэнергетическое УФ-излучение или хотя бы видимый свет. Во-вторых, разрывались бы связи не только между комплиментарными нуклеотидами, между двумя нитями двойной спирали, но и такие же ковалентные связи внутри нитей – прочно и надёжно хранимую информацию стало бы невозможно передавать!

Если бы пары носителей информации были бы связаны слабыми вандерваальсовыми связями, лёгкость их разрыва обеспечила бы и лёгкость передачи информации. Но по той же причине информация будет легко искажаться – возникают проблемы с её хранением, сразу

после передачи требуется «замораживание», а для акта передачи опять «размораживание».

И природа нашла оптимум в виде водородной связи, которую достаточно легко разорвать при условиях, характерных для живых организмов (36,6 °С для человека, например), но в то же время не настолько легко, чтобы этот процесс протекал постоянно, как фоновый, что было бы в случае вандерваальсовых связей между носителями генетического кода.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите все три типа диполь-дипольных взаимодействий.
2. Сравните энергии диполь-дипольных и ион-ионных взаимодействий с энергией ковалентных связей.
3. Сравните поляризуемость в рядах He-Ne-Ar-Kr-Rn; SO₂-SeO₂-TeO₂; C₂H₆-C₂H₄-C₂H₂.
4. Приведите свои примеры водородной связи.
5. Почему ковалентная связь насыщаемая, а ионная и вандерваальсовая нет?
6. Для каких типов связи имеется пространственная направленность?
7. Перечислите характерные свойства молекулярных кристаллов.
8. Для каких из перечисленных соединений возможно образование межмолекулярной водородной связи: NH₃, PH₃, C₆H₁₄, C₆H₁₃OH?
9. Какие примерно температуры плавления и кипения имела бы вода при отсутствии водородных связей и что было бы на Земле?

4.4. Зонная теория, металлическая связь и металлы

Для многих металлов характерно небольшое значение энергии ионизации (3,9 эВ для Cs^{*}), т. е. отрыва электрона от атома, что указывает на слабую связь валентных электронов с ядром. Природа этой связи такая же, как и ковалентной, но в образовании металлической связи принципиально важно коллективное взаимодействие валентных электронов, рассматриваемое в *зонной теории твёрдых тел*.

* Вместе с этим у многих металлов $I = 7\div 9$ эВ, а у некоторых (Hg, Sn) даже больше 10 эВ, т. е. больше, чем у некоторых неметаллов.

4.4.1. Представление о зонной теории

При взаимодействии двух атомов с неспаренными электронами образуются две молекулярные орбитали (МО), одна из которых имеет более низкую энергию, чем исходные АО и является связывающей, а уровень второй лежит выше исходных. При взаимодействии трёх атомов образуется три МО, при взаимодействии N атомов – N МО для каждой АО (рис. 34). Подчеркнём, что для такого взаимодействия каждый из N атомов должен иметь соседей на близких (для образования связи) расстояниях, и вся совокупность атомов должна располагаться компактно, т. е. при $N \sim N_A$ речь идёт фактически о конденсированном состоянии.

В результате каждый из исходных энергетических уровней расщепляется в достаточно широкую (~ 1 эВ) полосу (зону), которые разделены зонами запрещённых значений энергии примерно такой же ширины. Эти **энергетические зоны** называют соответственно **разрешёнными и запрещёнными**. Для больших $N \sim N_A$ энергетические уровни внутри разрешённых зон располагаются настолько близко друг от друга, что можно считать разрешёнными все значения энергии в зоне. Разрешённые зоны могут пересекаться, полностью перекрывая некоторые из запрещённых зон.

Заполнение уровней электронами происходит согласно уже описанным принципам – наименьшей энергии и Паули. На одном уровне (внутри разрешённых зон) может располагаться не более двух электронов с разными спинами. Поэтому, как и для дискретных уровней, энергетические зоны могут быть полностью заполненными ($2N$ электронов на N уровнях в зоне), или полузаполненными (N электронов на N уровнях), или вакантными (свободными). Если нет пересечения зон, то верхняя из заполненных, называемая по ана-

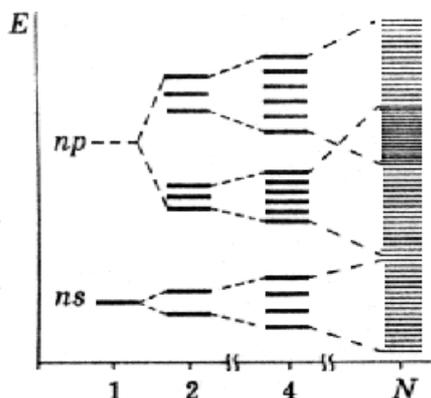


Рис. 34. Расщепление энергетических уровней при взаимодействии 2, 4 и N атомов

логии *валентной*, будет полузаполненной при нечётном числе электронов на соответствующей АО и заполненной при чётном. Первая ситуация реализуется, например, для элементов подгруппы IA; вторая – для IVA. Пересечение зон наблюдается для элементов подгруппы IIIA.

В итоге возможны два принципиально отличающихся по возможности проводить электрический ток (и многим другим важным свойствам) случая: металлы и неметаллы (диэлектрики).

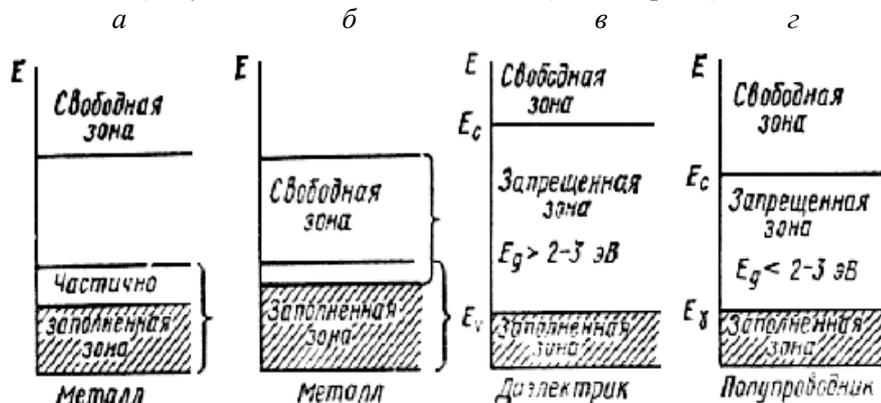


Рис. 35. Зонные диаграммы металлов (а, б), диэлектрика (в) и полупроводника (г)

Первый – когда верхняя из имеющих электроны энергетических зон оказывается частично заполненной (рис. 35) – либо при нечетном числе электронов без пересечения зон (а), либо в случае пересечения и при их чётном числе (б). В этом случае самый верхний из заполненных и самый нижний из вакантных уровней располагаются практически вплотную. Переход валентного электрона на вышележащий уровень требует бесконечно малой энергии (а энергия электрона в реальных полях на много порядков меньше тепловой энергии электронов и тем более энергий, разделяющих зоны). Поэтому в электрическом поле электроны могут свободно перемещаться в пространстве, используя вакантные уровни, т. е. во внешнем поле возникает поток заряженных электронов – электрический ток. Энергетическую зону, в которой возможно перемещение электронов в поле, называют *зоной проводимости*. В рассматриваемом случае

(рис. 35, а и б) нет запрещённой зоны между верхним из заполненных и нижним вакантным уровнями, т. е. между валентной зоной и зоной проводимости. Такие **вещества, в которых валентная зона и зона проводимости совпадают (иначе – ширина запрещённой зоны равна 0), называют проводниками или металлами.**

Вещества, у которых валентная зона оказывается полностью заполненной, относят к неметаллам (диэлектрикам или полупроводникам). В этом случае (рис. 35, в и г) валентная зона отделена от зоны проводимости запрещённой зоной некоторой конечной ширины. Принципиального различия между ситуациями при $T = 0$ К нет, оно лишь количественное, в ширине запрещённой зоны (ЗЗ). Но при температурах порядка комнатной и выше различия в реальной электронной проводимости (способности проводить ток) между такими веществами настолько существенна, что **первые с шириной ЗЗ более 2-3 эВ относят к диэлектрикам или изоляторам** (рис. 35, в), а **вторые с меньшей шириной ЗЗ – к другому классу неметаллов – полупроводникам** (рис. 35, г).

Тепловая энергия электронов пропорциональна kT , где k – постоянная Больцмана. При $T > 0$ К отдельные электроны могут иметь достаточно высокую энергию и «перескакивать» из валентной зоны в зону проводимости. Фактически это процесс возбуждения электронов из основного состояния, совершенно аналогичный электронному возбуждению в атомах или молекулах. Он может происходить под действием как температуры, так и света. При этом становится возможным и движение возбуждённых в зону проводимости электронов (их так и называют – **электроны проводимости**), и движение оставшихся в валентной зоне электронов по образовавшимся вакантным уровням.

Доля электронов проводимости $N/N_0 \sim \exp(-\Delta E/kT)$ при T , не превышающих температуры плавления, очень мала и не превышает 10^{-10} при реальных $\Delta E \cong 1$ эВ (здесь N – количество электронов проводимости; N_0 – общее количество валентных электронов; ΔE – ширина запрещённой зоны; k – постоянная Больцмана; T – температура). Поэтому удобнее рассматривать не движение большого количества электронов в валентной зоне, $N \sim N_A$, а движение образованных ими вакансий, называемых **дырками**, имеющими формально поло-

жительный заряд (рис. 36). Количество электронов проводимости и дырок в валентной зоне равны, дырки движутся по полю, электроны – против поля. Такие вещества называются *собственными* (компенсированными) *полупроводниками*. При большой ширине запрещённой зоны (более 2–3 эВ) носителей заряда (электронов проводимости и дырок) так мало, что их нельзя зафиксировать не только при комнатной, но и при более высоких температурах, вплоть до плавления, и реально такие вещества не проводят ток – это диэлектрики. При меньшей ΔE проводимость можно обнаружить до температур плавления, такие вещества относят к полупроводникам.

Собственный полупроводник – это возбуждённый диэлектрик. При $T = 0\text{ K}$ в основном состоянии, он не проводит, при $T > 0\text{ K}$ величина проводимости на много порядков уступает проводимости металлов (в металлах в проводимости участвуют все валентные электроны независимо от T , в полупроводниках количество участвующих в проводимости частиц экспоненциально растёт с T). Реально представляют интерес и находят широкое применение не собственные, а другие, *примесные полупроводники*.

При наличии в полупроводнике небольших количеств иных атомов (примеси) в зависимости от заполнения его зон, числа электронов примеси и её природы возможно разное расположение локальных энергетических уровней атомов примеси – в разрешённых зонах или в запрещённой. Электроны примеси, располагающиеся на уровнях в зоне проводимости, присоединяются к электронам проводимости и незначительно увеличивают их общее количество. Не представляет особого интереса и расположение энергетических уровней примеси примерно в середине запрещённой зоны, хотя и влияющее на проводимость. Интересны и нашли широкое применение два предельных случая расположения энергетических уровней примеси – вверху или внизу запрещённой зоны при полностью

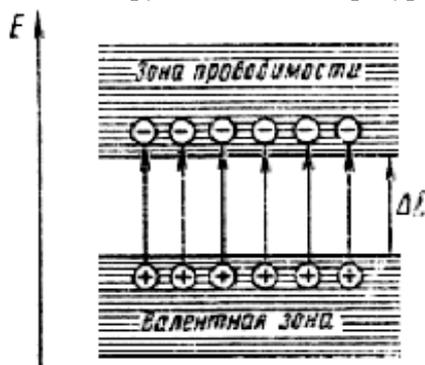


Рис. 36. Зонная диаграмма собственного полупроводника

заполненной валентной и вакантной зоне проводимости (рис. 37 и 38 соответственно).

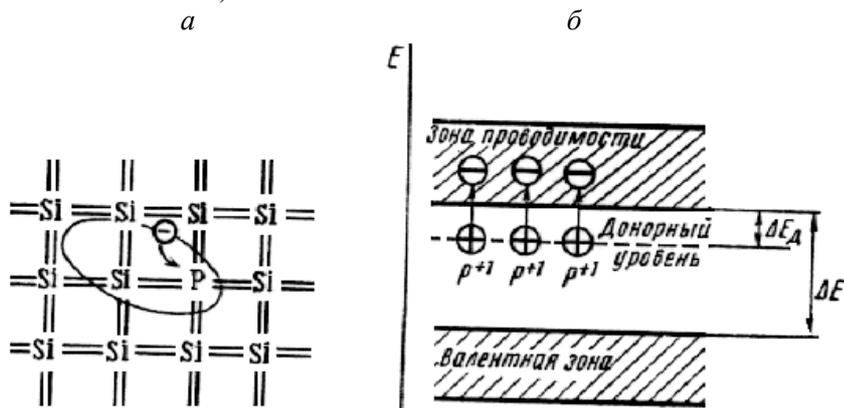


Рис. 37. Возникновение электрона проводимости для кремния, содержащего примесь фосфора (а) и его зонная диаграмма (б)

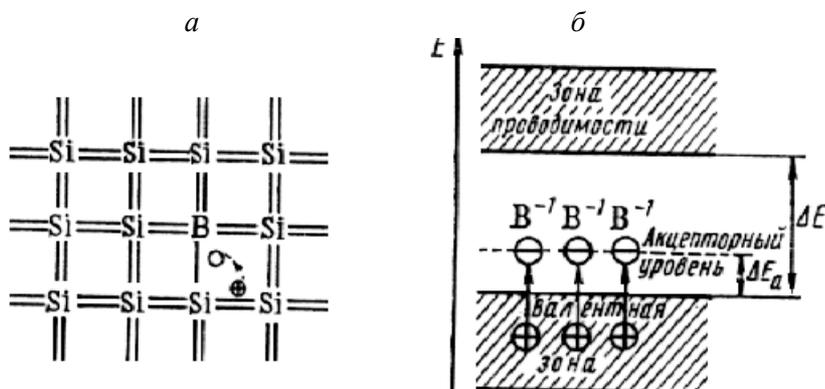


Рис. 38. Возникновение дырки для кремния, содержащего примесь бора (а) и его зонная диаграмма (б)

В первом случае, например при наличии в кремнии (гр. IVA, ковалентность 4) фосфора (VA, 5 валентных электронов), возбуждение одного из электронов фосфора в зону проводимости, требующее энергии ΔE_d (см. рис. 37), происходит гораздо легче, чем собственных электронов Si из его валентной зоны, так как ΔE_d меньше ширины запрещенной зоны ΔE (обычно примерно на порядок). Уже

при комнатной T вся примесь может ионизоваться до P^+ и количество электронов проводимости становится примерно равным количеству атомов примеси. Причём в веществе имеются только отрицательно заряженные носители заряда. Такие полупроводники называются *электронными*, или *n-типа* (negative).

Другая ситуация – уровни примеси внизу запрещённой зоны, рядом с потолком валентной – показана на рис. 38. Здесь примесь (например, трёхвалентный бор в кремнии) легко захватывает электроны из валентной зоны Si, ионизуясь до B^- , при этом образуются положительные носители заряда в валентной зоне – дырки. Это полупроводники *p-типа* (positive), или *дырочные*.

Возможно присутствие в полупроводнике одновременно донорных и акцепторных примесей и смешанная проводимость (n и p).

Именно рассмотренные явления лежат в основе таких устройств, как диоды, транзисторы, фотоэлементы, интегральные схемы, служащие основой компьютерных процессоров, и т. п. Конечно, для соответствующих устройств используются не природные примеси, наоборот, соответствующий полупроводниковый материал (чаще всего Si или Ge) сначала тщательно очищают, а потом допируют (легируют), вводя в необходимых количествах нужные добавки в заданные места кристалла. При этом концентрации добавок могут быть очень малы – 10^{-5} % и менее, и должны точно выдерживаться по составу и количеству. Но для химии важнее, что одним из многих замечательных свойств полупроводников является то, что крайне малые количества примеси (10^{-5} % и менее) вызывают изменение количества электронов проводимости на много порядков. Небольшие изменения количества самих примесей могут вызывать неаддитивные изменения концентрации электронов проводимости и дырок. Эти явления проявляются в химических реакциях, существенно меняя их скорость и механизм. А полупроводники – вовсе не экзотика, к ним относятся не только Si и Ge, но и многие сульфиды. Оксиды металлов, как правило, диэлектрики. Но, как показано выше, между диэлектриками и полупроводниками нет резкой границы и рассмотренные явления имеют место и в оксидах, в том числе при протекании реакций окисления металлов или восстановления оксидов, имеющих важное значение, в том числе и для геологии.

В табл. 12 систематизирована классификация веществ по электронной проводимости. Если соотнести эту классификацию с классификацией твёрдых веществ по типам связи, то проводниками (металлами) оказываются такие простые вещества, которые легко отдают свои валентные электроны для обобществления, т. е. имеют малые потенциалы ионизации, а также их соединения и растворы (сплавы).

Таблица 12

Классификация веществ по электронной проводимости

Класс	Металлы (проводники)	Неметаллы (диэлектрики)			
		Есть ЗЗ, $\Delta E \neq 0$			
ЗЗ	Нет ЗЗ	Диэлектрики	Полупроводники		
Ширина ЗЗ ΔE , эВ	0	> 2-3 эВ	< 2-3 эВ (обычно даже < 1эВ)		
			собствен- ные	примесные	
			n-типа	p-типа	
Носители заряда	Электроны проводимости	Нет заметной проводимо- сти	Электроны проводимо- сти и дырки	Электроны проводимо- сти	Дырки
Источник носителей	Собственные валентные e		Собствен- ные ва- лентные e	Донорные e примеси	Дырки (из-за ионизации примеси)
Количество носителей	$\sim N_0$	Практически нет	Очень мало ($< 10^{-10} N_0$)	Мало ($\sim N_{II} \ll N_0$)	
Влияние тем- пературы на проводимость	Слабо умень- шается с рос- том T		Резко рас- тёт с рос- том T	Сложно растёт с ростом T	

Примечание. ЗЗ – запрещённая зона; N_0 – общее количество валентных электронов; N_{II} – количество атомов донорной или акцепторной примеси.

Ковалентные кристаллы – непроводники (неметаллы). Ширина запрещённой зоны для простых ковалентных кристаллов тем меньше, чем меньше потенциал ионизации, поэтому для элементов группы IVA изоструктурные алмаз – типичный диэлектрик, Si, Ge, Sn – полупроводники со всё меньшей шириной ЗЗ, устойчивой полиморфной модификацией олова является металлическая, Pb – металл. Ионные кристаллы, естественно, неметаллы, ширина ЗЗ коррелирует

с разностью электроотрицательностей атомов, составляющих соединение. Поэтому соединения $A_I B_{VII}$, где A_I и B_{VII} – атомы соединений I и VII групп ПС соответственно (NaCl, LiF и др.) являются типичными диэлектриками, как и относящиеся к типу $A_{II} B_{VI}$ оксиды щелочноземельных металлов. Зато многие сульфиды, селениды, теллуриды (ZnS, CdTe и т. п.) – полупроводники. К типичным полупроводникам относятся соединения типа $A_{III} B_V$ (GaAs, InSb и др.), для которых разность ЭО элементов невелика, связь в которых не ионная, а полярная ковалентная.

В молекулярных кристаллах валентные электроны обычно локализованы, и они являются диэлектриками. Но существуют соединения, обладающие специфической структурой (полимерными цепочками сопряжённых связей), по которым могут перемещаться электроны – органические металлы (или полупроводники).

4.4.2. Металлы

Совсем популярно можно считать, что в металлах отрицательно заряженные валентные обобществлённые (принадлежащие всем атомам) электроны, свободно двигаясь в зоне проводимости между положительно заряженными ионами металла, «склеивают» их в единое целое – металлический кристалл (или расплав). При этом электроны, как в атомах и молекулах, находятся в определенных состояниях; только разрешенные значения энергии представляют не набор дискретных уровней, а совокупность довольно широких значений – энергетических зон. Внутренние электроны, как обычно, строго принадлежат «своим» атомам и нам неинтересны.

Наличие в металлах свободно перемещающихся электронов приводит к особенностям, отличающим металлы от неметаллов: высокие электропроводность и теплопроводность, «металлический» блеск и др.

Металлическая связь ненаправленная, ненасыщенная, кристаллические структуры металлов представляют собой плотную укладку одинаковых шаров. Наиболее плотно можно разместить шары в пространстве, если у каждого будет по 12 соседей – 6 в слое и по 3 сверху и внизу. Именно такие плотноупакованные структуры наиболее характерны для многих металлов, хотя встречается число ближайших соседей, равное 8 (тоже довольно большое число по

сравнению с обычными значениями ковалентности). Любопытно, что такие совершенно различные вещества, как кристаллы благородных газов и многие металлы, включая Cu и γ -Fe, имеют одинаковую кристаллическую решетку (см. рис. 32) – вследствие ненаправленности дисперсионной диполь-дипольной и металлической связи. Большие значения КЧ приводят к высоким плотностям металлов, а ненаправленность связи – к их пластичности (так называемая ковкость; некоторые металлы очень твёрдые и не слишком пластичные, но об этом ниже).

Электропроводность металлов велика (в ней участвуют все валентные электроны) и максимальна при $T = 0$ К (когда реже столкновения электронов с ионами), в отличие от полупроводников, которые не проводят ток при низких температурах и начинают слабо проводить только при высоких; доля электронов, участвующих в переносе заряда в полупроводниках, составляет всего 10^{-10} – 10^{-5} от общего числа валентных электронов и растет с температурой.

Природа металлического взаимодействия, как и всех других химических связей, – электромагнитная. Резкой границы между металлической и ковалентной связью нет, как нет её между ковалентной и ионной связью. Чем легче атомы отдают валентные электроны, т. е. чем меньше потенциал ионизации I , тем больше тенденция к образованию металлической связи при образовании конденсированного состояния. Поэтому в наибольшей степени проявляются металлические свойства у щелочных металлов (группа IA), а самый «металлический» металл – цезий*.

Большинство простых веществ (более 80 из примерно 100) – металлы, в ПС они находятся слева от диагонали B – Si – As – Te – At (для длинной формы, исключая Ge). Общеупотребительное разделение на «металлы» и «неметаллы» условно, строгим является данное в п. 4.4.1 физическое определение **металлов как электронных проводников при 0 К**. Поэтому типичный полупроводник германий, имеющий запрещённую зону шириной 0,7 эВ, никак нельзя отнести к металлам, как это делается иногда в химической литературе. Все d- и f-элементы – металлы.

* Точнее, франций, но его свойства изучены слабо.

Энергия металлических связей сопоставима со связями ковалентными и ионными (~ 1 эВ). Температура кипения самого «непрочного» металла, Cs, равна 668°C , остальных металлов ещё выше (для оценки прочности металлической связи корректно сопоставлять именно температуры кипения, когда эта связь разрывается, а не температуры плавления – разрушения кристаллической решётки, так как в жидком состоянии металлические свойства сохраняются).

В большинстве реальных металлов, особенно для d- и f-элементов, природа связи промежуточная между металлической и ковалентной. Если щелочные металлы отдают в зону проводимости (иными словами, для образования металлической связи) все валентные электроны, т. е. по одному электрону на атом, щелочноземельные (Ca, Sr, Ba, Ra) по два электрона, то для таких d-элементов, как Zr (группа IVB), из четырех валентных электронов в зоне проводимости находится только 1,2 (в среднем, потому число не целое), у Nb (VB) – 1,4 из пяти. Остальные валентные электроны участвуют в образовании ковалентной связи – отсюда такая высокая термическая и механическая прочность и малая пластичность таких металлов. Так, температура плавления W равна 3420°C , кипения $\sim 5700^\circ\text{C}$; хорошо известна прочность Ti, применяющегося для изготовления особо прочных корпусов подлодок, и т. п.

Причины отличий свойств металлов главных и побочных подгрупп ПС сложны и выходят за рамки пособия; заметим лишь, что это связано с относительно малыми (для такого большого числа электронов) размерами атомов d- и f-элементов при большом заряде ядер и соответственно сильном притяжении к ним валентных электронов.

Итак, металлы – это именно и непременно кристаллы (или расплавы, жидкости); отдельные атомы металла в газе (при высоких T) металлическими свойствами не обладают.

Металлы образуют друг с другом многочисленные интерметаллические соединения – как стехиометрические, так и нет.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое *энергетические зоны*? перечислите их виды.
2. Являются ли разрешённые энергетические зоны сплошными или состоят из дискретных уровней?

3. К какому классу веществ относился бы твёрдый Be (а также Mg, Ca и т. д.), если бы для него не было пересечения зон?
4. В чём различие между металлами (проводниками) и неметаллами (непроводниками); между диэлектриками и полупроводниками?
5. Изобразите зонные диаграммы металла, полупроводника и диэлектрика в основном состоянии; в первом возбуждённом (когда один электрон перешёл на самый низкий из вышележащих уровней). Сравните энергии возбуждения.
6. Почему электрическое сопротивление металлов с температурой растёт, а полупроводников падает?
7. Сравните проводимость металлов и полупроводников.
8. Почему концентрация носителей в примесных полупроводниках обычно выше, чем в собственных, даже при очень малых количествах примесных атомов?
9. Какова природа металлической связи?
10. Каковы отличительные особенности металлической связи? Как они проявляются в свойствах металлов?
11. Сравните типичные энергии ковалентной, ионной и металлической связи.
12. Что общего может быть между металлическими и молекулярными кристаллами?
13. Приведите примеры s-, p-, d- и f-металлов.
14. Приведите свои примеры металлов, полупроводников и диэлектриков.
15. Какие разные вещества скрываются за широким термином *неметаллы*?

4.5. Сравнение разных типов связи

Казалось бы, для описания разных типов связи – ковалентной и металлической, использованы совершенно разные подходы. Для описания металлов – зонная теория, тогда как ковалентные кристаллы представлены в подразд. 4.1 как гигантские макромолекулы или полимеры с такими же двухэлектронными двухцентровыми ковалентными связями, как в небольших, состоящих из нескольких атомов молекулах. На самом деле противоречия нет.

Как уже упоминалось несколько раз в разд. 3, использованный здесь (как и в огромном числе учебников) метод валентных схем –

самое наглядное для изложения, особенно первоначального, представление о ковалентной связи, не более того. Правильнее (но не всегда наглядно) было бы для всех случаев рассматривать участие **всех** валентных электронов **всех** атомов в образовании связи в частице с образованием молекулярных орбиталей. Тогда для частицы из N атомов, каждый из которых предоставляет для образования связи определённое количество электронов, должно образовываться N_{AO} орбиталей и N_{AO} энергетических уровней, если число исходных АО обозначить как N_{AO} при любых N .

Можно и валентные электроны в алмазе или кварце рассматривать находящимися на молекулярных орбиталях (которые при большом $N \sim N_A$ правильнее называть кристаллическими, КО). Этот подход даёт наличие энергетических зон, характерных для неметаллов (так, для алмаза ширина запрещённой зоны 5,7 эВ). Но, в отличие от метода ВС, метод МО-КО (или зонная теория) не позволяет столь наглядно, как показано в подразд. 4.1, предсказать для C и Si в кристаллах координационные числа, равные 4, валентные углы и др. Причина этого – разная реальная степень делокализации валентных электронов в разных кристаллах. Впрочем, это наблюдается и в разных молекулах; в частицах с сопряжёнными связями реально делокализуются между несколькими (а не двумя) атомами многие электроны. При рассмотрении σ -связей связывающая пара в большинстве случаев действительно локализована между двумя атомами и нет необходимости рассматривать гипотетически возможную делокализацию электронов. Так и в кристаллах: в типичных металлах все электроны реально делокализированы между всеми атомами и без учета этого факта просто невозможно построить модель, скольконибудь удовлетворительно описывающую свойства металлов.

Напротив, в кристаллах неметаллов (диэлектриков и полупроводников) степень делокализации низка. Свойства ковалентных кристаллов можно адекватно описать, считая, что связывающие пары электронов принадлежат только двум соседним атомам.

Межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия и ковалентная связь также не отгорожены непроходимой стеной. На рис. 30 показана кристаллическая структура иода, I_2 . По типу связи это молекулярный кристалл. Но если произвести точное измерение расстояний между атомами I в кристалле и в газе, то оказывается,

что в кристалле оно больше. Увеличение легко объяснимо: соседние молекулы благодаря дисперсионным взаимодействиям притягиваются друг к другу, в результате ковалентная связь в молекуле ослабляется по сравнению с газом, где таких взаимодействий нет. Но эффект увеличения межатомного расстояния в кристалле по сравнению с газом для однопипных Br₂, Cl₂, F₂ гораздо меньше, чем для иода, и уменьшается снизу вверх по подгруппе VIIA из-за уменьшения дисперсионных взаимодействий с уменьшением поляризуемости.

Таблица 13

Различные типы взаимодействий в конденсированном состоянии

Тип взаимодействия	Между какими частицами действует	Механизм	Энергия, эВ	Направленность	Насыщаемость	Характерные КЧ
ковалентный	атомы	обобществление электронных пар	1–10	есть	есть	низкие: 2, 3, 4
ионный	ионы	кулоновский	5–10	нет	нет	6, 8
металлический	катион – валентные электроны	квантовое обобществление вал. е	1–5	нет	нет	высокие: 12, 8
вандерваальсовый	молекулы	диполь – дипольный	0,001 – 0,05	может быть	нет	нет
водородная связь	атом Н одной молекулы с атомами F, O, N другой молекулы	промежуточный	0,1	есть	есть	2 по Н

Происходит перераспределение электронной плотности: если для фтора она практически полностью локализована между атомами **внутри** молекулы и её почти не остаётся для межмолекулярных взаимодействий, то для иода при сохранении основной доли электронной плотности между атомами в молекуле её заметная доля перераспределяется **между** молекулами. В результате энергия ковалентной связи I–I при переходе молекулы в кристалл уменьшается в большей степени, чем при переходе в кристалл молекулы F–F.

Межмолекулярная связь I₂-I₂ сильнее, чем F₂-F₂ из-за увеличения радиуса атомов и поляризуемости. Поэтому температуры плавления и кипения в подгруппе VIIA растут сверху вниз по ПС (фтор газообразен при н. у.^{*}, а иод кристалличен).

Итак, любые связи между частицами – атомами, ионами, молекулами – следствие перераспределения электронной плотности. И всё же, хотя нет резкой границы между ковалентной и ионной связью, ковалентной и металлической и даже между ковалентной и вандерваальсовой, хотя реально эти предельные типы взаимодействий реализуются для относительно небольшого количества веществ, выделение этих предельных типов и их природы позволяет не только объяснить многие физико-химические свойства реальных веществ, но и обладает предсказательной способностью. В табл. 13 сопоставлены характеристики разных типов связи.

Именно тип взаимодействия между частицами (структурными составляющими вещества в кристалле) полностью определяет физико-химические свойства веществ в конденсированном состоянии. Сводка некоторых важных свойств кристаллов с разным типом связи приведена в табл. 14.

Как упоминалось выше, предельные типы связи характерны для относительно небольшого количества простых веществ или соединений не слишком сложного состава, и даже в простых веществах связь может иметь промежуточный характер, или, иначе, в связь могут давать вклад разные механизмы. Для рассмотрения химических превращений иногда полезна классификация кристаллов по однотипности и однородности связей, предложенная Р. Эвансом. Кристаллы, в которых имеется единственный тип связи и нет выделенных групп атомов между которыми существуют связи, отличающиеся по энергии, относят к *гомодесмическим*. Энергию связи в них можно охарактеризовать одним-единственным числом. Это многие так называемые истинные металлы (без ковалентного вклада) и их сплавы; молекулярные кристаллы благородных газов; подробно рассмотренные выше ковалентные кристаллы алмаз (связь C-C) и кварц (связь Si-O) и многие другие; те ионные кристаллы, которые состоят из одноатомных ионов (NaCl, CaF₂ и т. п.).

* Н. у. – нормальные условия: температура 0° С и давление 1 атм.

Свойства кристаллов с различным типом связи

Тип кристалла	Примеры	Энергия связи, эВ	Температуры плавления и кипения	Механические свойства
Ковалентный	C (алмаз), SiO ₂ (кварц)	1–10	Высокие, более 1000 К	Очень твердые, хрупкие
Ионный	NaCl, MgO	5–10	Высокие, ~1000 К	Твердые
Металлический	Li, Cs	1–5	Высокие*	Пластичные, твердые
Вандерваальсовый	Ar, I ₂ , CH ₄ , PCl ₃	0,001–0,05	Низкие	Непрочные, пластичные
С водородными связями	HF, H ₂ O, ДНК, белки	0,1	Средние	Непрочные, пластичные

В *гетеродесимических* кристаллах имеются связи различных типов или отличающиеся по энергии. Это прежде всего молекулярные кристаллы (кроме благородных газов); графит; содержащие многоатомные ионы ионные вещества; многие металлы (та же ртуть) и др.

Например, в структуре FeS₂ (пирит) имеются близко расположенные друг к другу пары атомов серы, что позволяет отнести пирит к ионным кристаллам (ионная связь между Fe²⁺ и S₂²⁻, в последнем атомы серы связаны ковалентной связью).

В CaCO₃ (кальцит, арагонит) имеется ионная связь между Ca²⁺ и многоатомным треугольным анионом CO₃²⁻, в котором атомы С и О связаны ковалентной полярной связью.

В сульфате меди (II) CuSO₄ атомы S и O связаны ковалентной полярной связью внутри аниона SO₄²⁻; анионы и катионы Cu²⁺ объединяются связью с преимущественно ионным характером. В кристаллогидрате CuSO₄·5H₂O (медный купорос) появляются ковалент-

* Температуры плавления некоторых металлов низкие (Hg, Cs, Ga), но, во-первых, как упомянуто выше, в контексте характеристики прочности связи правильнее рассматривать T кипения, во-вторых, строение кристаллов Hg, Ga и некоторых других металлов более сложное, чем рассмотрено здесь: они содержат группировки атомов, и связь в них нельзя считать чисто металлической.

ные полярные связи между Н и О в молекулах воды, между медью и атомами О молекул воды (донорно-акцепторный механизм) и водородные связи (Н с О из сульфата и соседних молекул воды).

Другой пример таких кристаллов – силикаты. Ковалентные полярные связи Si–O в силикат-анионах сочетаются в них с ионными взаимодействиями между катионами и анионами (часто полимерными), например между Li^+ и Al^{3+} и цепочечными $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ (показаны в подразд. 3.6 на рис. 26) в относящемся к классу пироксенов сподумене $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$.

Но рассмотрение таких соединений выходит за рамки нашего курса и настоящего пособия – это предмет кристаллохимии. Пример с медным купоросом приведён для того, чтобы дать представление о связях в конкретном, среднем по сложности состава и строения, веществе.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите предельные типы взаимодействий частиц для конденсированного состояния. Какие из них могут реализоваться и не для конденсированного состояния?
2. Сравните важнейшие свойства разных типов взаимодействий.
3. Если вещество существует при н. у. в газообразном состоянии, что можно сказать о природе связи в его кристаллах?
4. Как проявляется в свойствах кристаллов направленность связи? Приведите примеры.
5. В каких типах кристаллов связь ненаправленная? Как это проявляется в свойствах кристаллов?
6. Для каких типов кристаллов характерны высокие координационные числа и почему?
7. Чем объясняется существенное различие в температурах кипения и твёрдости щелочных и d-металлов?
8. Перечислите характерные свойства ковалентных кристаллов, приведите свои примеры таких веществ.
9. Приведите примеры гомо- и гетеродесмических кристаллов.
10. Приведите свои примеры веществ, в кристаллах которых имеются и ионные, и ковалентные связи.

Таблица 15. Свойства агрегатных состояний

Свойство	Газ		Жидкость			Твёрдые тела	
	идеальный	неидеальный	при $T \sim T_c$ ($T \ll T_{пл.}$)	при $T \sim T_{пл.}$	жидкие кристаллы	некристаллические	кристаллические
Энергия связей между структурами составляющими E_{ij}	$E_{ij} = 0 \ll E_k$ $E_k = 3kT/2$	$E_{ij} \ll E_k$	$E_{ij} \sim E_i$	$E_{ij} > E_i$	$E_{ij} > E_i$	$E_{ij} \gg E_i$	
Расстояние между частицами r_{ij} и их размер R_i	$r_{ij} \gg R_i$		$r_{ij} > R_i$	$r_{ij} \cong R_i$	$r_{ij} \cong R_i$	$r_{ij} \cong R_i$	
Степень заполнения пространства частицами p	$p \ll 1$		$p = 0,3 \div 0,7$			$p = 0,3 \div 0,7$	$p = 0,34 \div 0,74$
Упорядоченность	Нет	Почти нет	Ближний порядок	1- или 2- мерн. дальн. порядок	Ближний порядок	Дальний порядок	
Характер движения частиц	Поступательное, свободное	Поступ., почти свободное	В основном колебательное			Колебательное	
Что сохраняет	Ничего		Только объём			Форму и объём	
Сжимаемость	Очень большая		Практически несжимаемы			Малая	
Анизотропия	Нет		Нет	Есть	Нет	Есть	

Примечание. E_{ij} – энергия взаимодействия частиц составляющих конденсиров. фазу; E_k – кинетич. энергия частиц; E_i – тепловая энергия частиц.

4.6. Агрегатные (фазовые) состояния вещества и химическая связь

Различия в агрегатном состоянии (*твёрдое, жидкое, газообразное**) иногда приводят к отличиям не только в физических, но и химических свойств вещества. Но сначала уточним отличия в физических свойствах.

4.6.1. Газ

Газообразное состояние вещества описывают моделями идеального и неидеального газа. **Идеальный газ – совокупность бесконечно малых, невзаимодействующих частиц** (молекул) определённой массы. При отличной от 0 К температуре они имеют среднюю кинетическую энергию $mv^2/2 = 3kT/2$, где m – масса молекулы; v – скорость; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К·моль – постоянная Больцмана. Легко оценить среднюю скорость молекул в газе; для O_2 при 300 К это ~ 480 м/с, при этом часть молекул имеет большие, часть – меньшие скорости, все хаотически двигаются, сталкиваясь со стенками удерживающего газ сосуда. Важно понимать, что это **тепловое поступательное движение частиц в газе не требует подвода энергии извне, присуще частицам и продолжается всегда**. Поэтому газ заполняет весь сосуд полностью, **он не сохраняет ни форму, ни объём**. Газ нет необходимости перемешивать – он перемешивается самопроизвольно, причём с высокими (для реальных значений T) скоростями. Так, стоит убрать перегородку, разделяющую два различных газа, и они через некоторое время полностью перемешаются.

Из этой модели следует подтверждённое экспериментами уравнение Менделеева–Клапейрона, описывающее состояние идеального газа:

$$pV = \nu RT, \quad (7)$$

где p – давление; V – объём; ν – количество газа (в молях); $R = 8,31$ Дж/К·моль = 0,082 л·атм/К·моль – универсальная газовая постоянная; $R = N_A \cdot k$, N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана. Отсюда легко вычислить полезную величину – объём 1 моля идеального газа при н. у. – 22,4 л/моль.

* Плазма здесь не рассматривается.

Газы легко сжимаются: как видно из уравнения (7), изотермическое увеличение давления в 2 раза приводит к уменьшению объёма газа также в 2 раза.

Модель идеального газа хорошо описывает свойства реальных газов при не слишком высоких давлениях и не слишком низких температурах, когда действительно можно полностью пренебречь взаимодействием молекул: количество молекул газа в 1 см^3 при н. у. $\sim 3 \cdot 10^{19}$, среднее расстояние между частицами $\sim 10^{-6} \text{ см} = 100 \text{ \AA}$ значительно (примерно на два порядка) превышает размер самих молекул, плотность составляет $\sim 0,001 \text{ г/см}^3$.

При больших давлениях уже нельзя пренебрегать столкновениями между молекулами в газе, а при низких температурах – их взаимным притяжением за счёт вандерваальсовых сил. Такие газы называют неидеальными, существуют их различные модели. В целом свойства неидеальных газов не очень существенно отличаются от идеального – в уравнение (7) вносятся незначительные поправки.

4.6.2. Жидкость

При дальнейшем понижении T (повышении p) вещества переходят в конденсированное (чаще жидкое) состояние*. Конденсация (кристаллизация) – резкое изменение всех свойств вещества: плотности, энергии, подвижности частиц и др. Между газом, жидкостью и твёрдым состоянием нет плавных переходных состояний, превращения веществ из одних агрегатных состояний в другие (**фазовые переходы, ФП**) происходят скачкообразно**!

Причины конденсации – ковалентные и нековалентные взаимодействия, рассмотренные в пп. 4.1–4.5. Энергия этих взаимодействий в конденсированном состоянии как минимум сравнивается с тепловой энергией частиц (молекул, атомов, ионов), а чаще превосходит её. Последствия этого важны и многочисленны: увеличение

* Для каждого вещества существуют значения температуры и давления, называемые критическими, T_c и p_c ; при $T < T_c$ и $p > p_c$ вещество не может существовать в газообразном состоянии. В критической точке различие между газом и жидкостью утрачивается.

** Скачкообразность изменения свойств при ФП не означает, что эти превращения происходят мгновенно и сразу во всём объёме вещества.

плотности на порядки, до $\sim 1 \div 10 \text{ г/см}^3$ *; трудность взаимного перемещения частиц – для этого требуются затраты энергии, так называемый активационный механизм диффузии; сохранение объёма; появление границ раздела (поверхностей, отделяющих конденсированные вещества от внешней среды); практическая несжимаемость и др.

Жидкости сохраняют объём, но не форму – они, как и газ, принимают форму сосуда**. Более строго это означает, что в жидкостях отсутствует сопротивление деформации – даже при действии на поверхность жидкости бесконечно малой силы, направленной параллельно поверхности, жидкость претерпевает конечную, причём необратимую сдвиговую деформацию (её модуль сдвига равен 0).

В обычных, классических жидкостях взаимное расположение частиц частично упорядоченное: если описывать вокруг выделенной частицы сферы увеличивающегося радиуса r и откладывать по оси ординат количество других частиц, оказавшихся на этой сфере, то график при малых r будет представлять собой кривую с максимумами и минимумами, но чем больше r , тем более сглаженными будут эти максимумы – это пример *ближнего порядка*. Например, непосредственно вокруг частицы (в первой координационной сфере) может быть восемь соседних частиц, а во второй от 11 до 13 и т. п. В газе никакого упорядоченного размещения частиц в пространстве нет в принципе; в кристаллах, наоборот, периодичность размещения частиц идеальна, даже при $r \rightarrow \infty$ – *дальний порядок*.

Если аккуратно налить в один сосуд две смешивающиеся жидкости и сохранять условия, при которых не образуется конвекционных потоков, перемешивание может происходить разное время в зависимости от их *вязкости*, но в любом случае существенно дольше, чем для газов.

Свойства классических жидкостей не зависят от направления – они *изотропны* (как и газы). Но существуют анизотропные жидкости с дальним порядком – **жидкие кристаллы** (другое название – *мезофазы*). Они образуются в тех случаях, когда молекулы имеют

* При условиях, не слишком близких к критической точке.

** Малые количества могут (для минимизации энергии) принимать сферическую форму (например, капельки ртути) или, наоборот, растекаться по поверхности сосуда (смачивание).

вытянутую форму и «упаковываются» в жидком состоянии параллельно друг другу. Дальний порядок в них может соблюдаться только в одном или в двух направлениях.

Свойства жидкостей существенно зависят от температуры. Вблизи температур плавления некоторые их свойства (прежде всего подвижность частиц и вязкость) близки к свойствам твёрдых веществ, а вблизи температур кипения приближаются к газам.

4.6.3. Твёрдое состояние

Твёрдые тела отличаются от газов и жидкостей прежде всего сопротивлением к деформации – как направленным параллельно (сдвиговым), так и перпендикулярно их поверхности (сжимающим или растягивающим), их упругие модули не равны 0. Иначе – **твёрдые тела сохраняют форму**. До определённого предела (*предела упругости*) деформация обратима, после него становится необратимой (пластической), далее происходит разрушение твёрдого тела на меньшие фрагменты. Эти механические свойства твёрдых тел не связаны непосредственно с их кристаллическостью, а в первую очередь определяются типом химической связи (что уже рассмотрено в пп. 4.1–4.5).

Твёрдые вещества могут быть (в принципе) *кристаллическими* и *некристаллическими (аморфными)*. Некристаллические часто можно рассматривать как замороженные жидкости, отличающиеся от них только сопротивлением сдвигу и меньшей подвижностью*. Как правило, подвижность частиц в твёрдых телах (почти независимо от их кристаллическости) на порядки меньше подвижности в жидкостях.

Кристаллы с сохраняющимся до $r \rightarrow \infty$ дальним порядком называют *идеальными*. Взаимные перемещения частиц в них вследствие полного заполнения частицами всех узлов решётки, возможно только путём обмена местами, что требует больших затрат энергии, так как частицам нужно «протискиваться» между соседними («пустое» пространство в кристаллах обычно минимально); такое перемеще-

* Строение некристаллических веществ изучено пока гораздо в меньшей степени, чем кристаллов. Но последние исследования показывают, что для некоторых некристаллических веществ их строение отличается от строения соответствующих жидкостей.

ние можно сравнить с обменом местами пассажирами в переполненном автобусе. Поэтому, как правило, реально диффузия в кристаллах происходит с участием вакантных узлов – дефектов решётки, см. далее в подразд. 4.7. Особенности движения частиц для различных агрегатных состояний схематически показаны на рис. 39.

Кристаллы – анизотропны, некристаллические вещества обычно изотропны. Существуют природные некристаллические вещества и получаемые искусственно (путём быстрого охлаждения расплавов, механическими воздействиями, химическими реакциями и др.). Известный пример аморфного вещества – оконное стекло, представляющее по составу силикатную систему. Кварц может существовать как в кристаллическом, так и в аморфном (стеклообразном) состоянии. В последнем со-

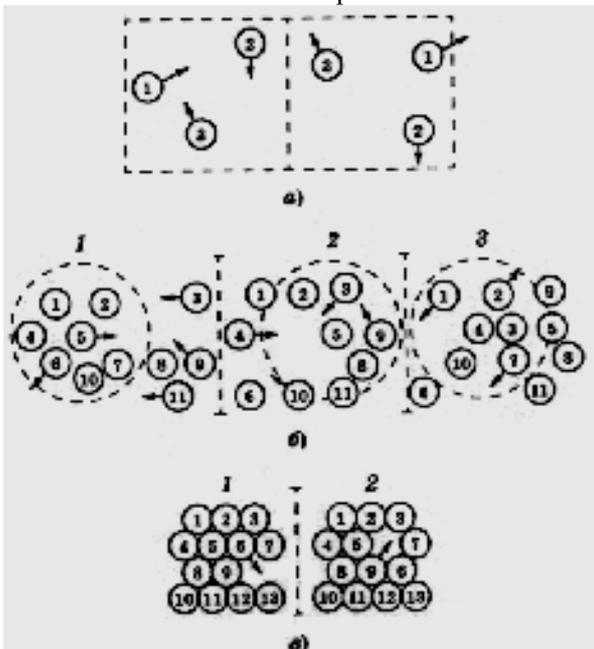


Рис. 39. Схемы перемещения частиц в: газе (а), жидкости (б) и твёрдом теле (в): цифры сверху обозначают взаимное расположение пронумерованных частиц в разные моменты времени

храняются кремнекислородные тетраэдры (ближний порядок), но далее периодичность их размещения постепенно нарушается при увеличении r (отсутствие дальнего порядка). *Стёкла* – разновидность некристаллических веществ, получаемых при быстром охлаждении расплавов; они имеют более высокую энергию по сравнению с кристаллическим состоянием, при нагревании снова превращаются в жидкость.

Получены аморфные полупроводники (кремний), так что зонная структура разрешённых значений энергии тоже не связана напрямую с кристаллическостью. Это всё примеры ковалентных некристаллических веществ. Труднее получить аморфные металлы, но получены и они (для простых металлов некристаллическое состояние устойчиво только при очень низких температурах, для сплавов и соединений – и при комнатной). Известны аморфные соединения с ионно-ковалентной связью (например, оксиды). Не получены аморфные чисто ионные соединения – нарушение регулярного чередования разноимённо заряженных ионов приводит к слишком большому увеличению энергии. Трудно представить и аморфные молекулярные соединения, так как, даже если их получить, они легко восстановят кристаллическое состояние вследствие малой (по сравнению с тепловой) энергией межмолекулярных взаимодействий.

Следует отличать *некристаллические* и *поликристаллические* вещества. Хотя в кристаллах имеется дальний порядок, они конечны. Реальные размеры кристаллов (они могут иметь названия микрорекристаллов, кристаллитов, блоков, зёрен) различных природных веществ разные – от $\sim 50 \text{ \AA}$ до 1 дм; они могут сосуществовать друг с другом, как зёрна в металлах, разделяясь межзёренными (межкристаллитными и т. п.) границами, или с кристаллами других веществ, тогда границы раздела называют межфазными. Кристаллическое вещество независимо от размеров кристаллов, характеризуется определённой температурой плавления^{*}; только при этой температуре могут сосуществовать кристаллы и расплав. Некристаллические плавно изменяют свои свойства (плотность, вязкость и т. п.) при повышении температуры в достаточно широком интервале и не имеют точной температуры плавления.

Обобщение различий в физических свойствах веществ в разных агрегатных состояниях дано в табл. 15, с. 122.

4.6.4. Химические изменения при изменении агрегатного состояния

Иногда в химической учебной литературе говорится, что изменение агрегатного состояния вещества – чисто физический процесс,

^{*} Опять-таки при размерах менее 1000 \AA температура плавления для некоторых веществ может зависеть от размера кристалла.

химические свойства при этом не меняются (или меняются слабо). Это действительно так для молекулярных веществ, как подробно разобрано выше в п. 4.3.2.

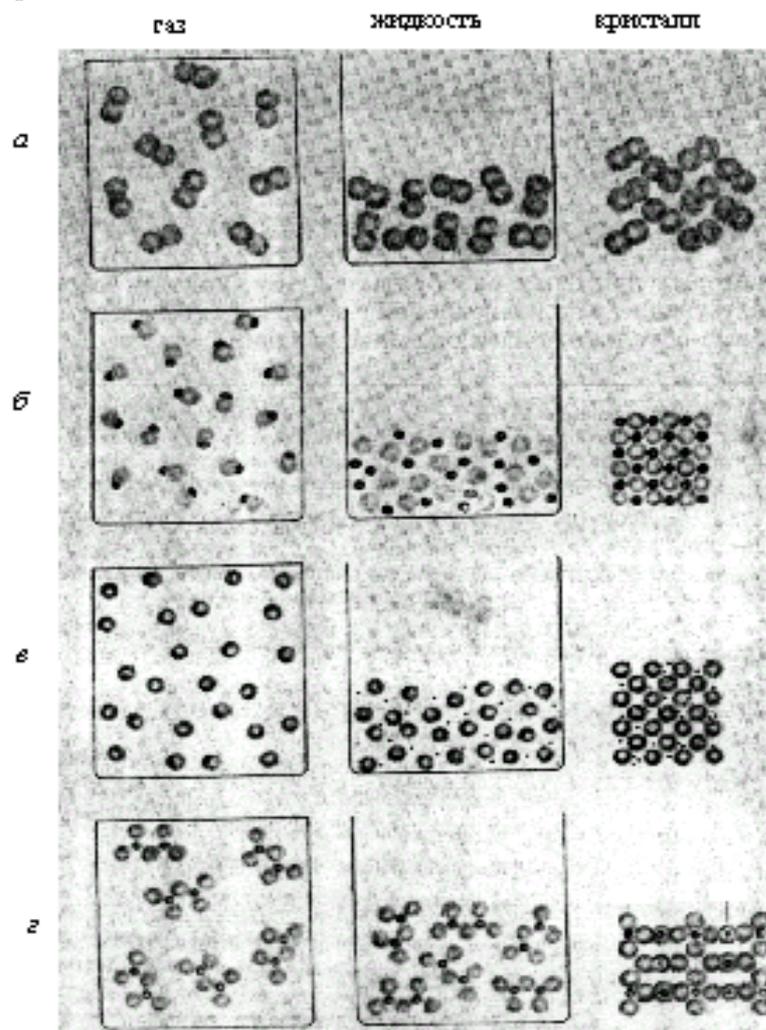


Рис. 40. Структурные изменения при фазовых переходах.

а – вещество состоит из одинаковых молекул во всех фазах (I_2); *б* – двухатомные молекулы в газе, ионы в жидкости и кристалле ($NaCl$); *в* – атомы во всех фазах, но в жидкости и кристалле электроны делокализованы, металлическое состояние (Ag); *г* – нейтральные молекулы в газе и жидкости, ионы NO_2^+ и NO_3^- в кристалле (N_2O_5)

Для веществ, имеющих в конденсированном состоянии связи иного типа, чем вандерваальсовы, ситуация сложнее. Некоторые типичные примеры приведены на рис. 40. Молекулярный I_2 (а) сохраняет двухатомные молекулы с неполярной ковалентной связью в любых агрегатных состояниях.

Ионный $NaCl$ (б) сохраняет характер связи при переходе в расплав, но в газе появляются двухатомные молекулы, отсутствующие в конденсированном состоянии. Впрочем, ионный характер связи сохраняется. Однако ситуация реально усложняется тем, что кроме молекул в газовой фазе могут находиться атомы Na и Cl и молекулы Cl_2 (вследствие этого все ионные кристаллы, строго говоря, нестехиометрические, но об этом ниже).

О принципиальном отсутствии металлической связи в газообразном состоянии, содержащем отдельные атомы (на рис. 40, в – Ag) говорилось в п. 4.4.2.

Возможно и изменение типа связи при изменении агрегатного состояния. Например, молекулярный в газе и в жидком состоянии N_2O_5 при переходе в кристаллическое состояние самоионизуется, образуя кристалл с различными связями – ковалентными полярными внутри ионов NO_2^+ и NO_3^- , между которыми действуют ионные связи (см. рис. 40, г). В данном случае фазовый переход сопряжён с химическим превращением.

Превращения ковалентных кристаллов и жидкостей в газообразное состояние детально не изучены; как правило, они протекают при очень высоких температурах. Но и из общих соображений понятно, что они должны сопровождаться разрывом ковалентных химических связей и состав газа (кроме простых веществ) в принципе может отличаться от состава, характерного для конденсированного состояния.

Вопросы для самопроверки

1. В чём сходство и отличия между: газом и жидкостью; жидкостью и твёрдым состоянием; жидкими и твёрдыми кристаллами?
2. Могут ли быть анизотропными жидкость; газ?
3. Возможно ли (и при каких условиях) поступательное движение частиц в твёрдых кристаллах?

4. Сравните количество частиц в 1 см^3 воды при н. у. для газообразного, жидкого и твёрдого состояния (для плотности льда можно использовать значение $0,9 \text{ г/см}^3$).
5. Оцените среднее расстояние между молекулами в жидкой воде; сравните его со средним расстоянием между частицами в газе при н. у.
6. Сравните монокристаллы, поликристаллы и некристаллические вещества. Если взять одно и то же вещество в этих формах, то какие свойства одинаковы, какие отличаются?

4.7. Нестехиометрические соединения и дефекты решётки

Нет в мире совершенства.
А. Сент-Экзюпери. Маленький принц

Идея о постоянных, целочисленных, не зависящих от способа и условий получения соотношения количества атомов разных элементов в соединении была выдвинута в начале XIX в. Дальтоном. Стехиометрические соединения в его честь называют **дальтонидами**.

В противовес этому Бертолле выдвинул гипотезу о том, что точно измеренные соотношения атомов разных элементов в соединениях различаются в зависимости от способа получения и внешних условий (температуры, давления и др.). Такие соединения называют **бертоллидами**. Например, состав двухатомного соединения не является точно A_1B_1 , а меняется в некоторых пределах ($A_{1-x}B$ или $A_{1+x}B$, где $x \ll 1$). Теперь известно, что правы были оба: в природе существуют как дальтониды, так и бертоллиды.

Как должно быть очевидно из предыдущего изложения, все вещества с ковалентными связями (молекулярные соединения и ковалентные кристаллы) – дальтониды. Конечно, реальные вещества всегда содержат такие количества примесей, которые остаются при самых современных методах очистки, даже если их так мало, что они не могут быть обнаружены существующими способами анализа. Но это не меняет сути – типичные значения ковалентности однозначно задают стехиометрический состав молекул.

Ионные соединения, строго говоря, всегда бертоллиды, хотя далеко не всегда эти отклонения в химическом составе могут быть зафиксированы существующими методами; для некоторых веществ они находятся в очень узких пределах.

В п. 4.6.3 дано определение идеального кристалла. Но совершенства нет и в мире кристаллов. Строго доказано (из второго начала термодинамики – стремления энтропии к максимуму), что при любой температуре $T > 0$ К в кристалле должны быть **дефекты решётки** – отклонения от правильного, периодического размещения частиц в пространстве. Подчеркнём, что речь идёт не о примесях – конечно, они есть в любых кристаллах всегда и могут размещаться либо в узлах решётки, замещая собственные атомы, либо внедряясь в междоузлия, где в беспримесном кристалле ничего нет. Отдельные атомы (ионы, молекулы) примеси называют *примесными дефектами* (именно так распределены примеси в примесных полупроводниках, см. п. 4.4.1; возможно и иное размещение примесей в основном веществе – в виде совокупности примесных частиц, образующих трёхмерные включения или двумерные границы и т. п.).

Собственные дефекты подразделяют на **дефекты решётки** (точечные, или 0-мерные) и **дефекты кристалла** (одно- и двумерные). Дефекты решётки для состоящего из частиц одного элемента кристалла (одноатомного кристалла) могут быть двух типов: **вакансия** (отсутствие атома в узле) (рис. 41, *а*) или **междоузельный атом**, занимающий свободное в идеальном кристалле место (см. рис. 41, *б*).

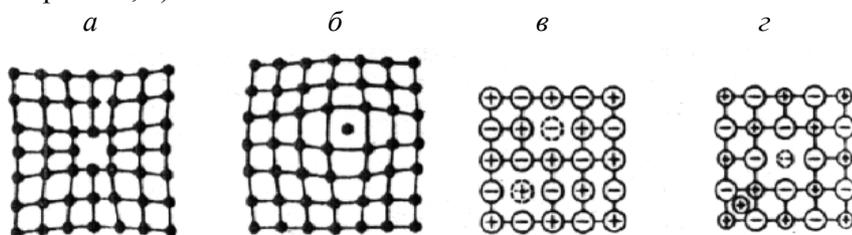


Рис. 41. Точечные дефекты в одноатомном кристалле: *а* – вакансия; *б* – междоузельный атом и в бинарном ионном кристалле; *в* – дефект Шоттки; *г* – дефект Френкеля.

Если исходить из модели идеального кристалла (все атомы в своих узлах), то покинувший узел и оставивший вакансию атом может оказаться либо на поверхности кристалла (тогда вакансию называют **дефектом Шоттки**), либо в междоузлии (тогда пару междо-

узельная частица–вакансия, совсем не обязательно располагающихся близко друг от друга, называют **дефектом Френкеля**).

В двухатомных кристаллах (здесь рассмотрим только случай ионного кристалла M^+X^-) любой дефект приводит к нарушению электронейтральности кристалла, поэтому должна происходить компенсация заряда и элементарный дефект – обязательно парный. В принципе возможны образование **пары вакансий (в катионной и анионной подрешётках) – дефект Шоттки** (см. рис. 41, в); образование **пары катион в междоузлии – катионная вакансия – дефект Френкеля** (см. рис. 41, г); пара анион в междоузлии – анионная вакансия; пара катион и анион в междоузлиях; наконец, катион в анионном узле и наоборот (антиструктурный дефект). Как правило, анионы гораздо крупнее катионов и не могут размещаться в междоузлиях; антиструктурные дефекты характерны для металлических кристаллов, а в ионных приводят к слишком сильному электростатическому отталкиванию. Поэтому практическое значение имеют только первые два случая.

Количество дефектов решётки в кристалле экспоненциально растёт с увеличением температуры, но даже при T , близких к плавлению, доля дефектов от числа атомов кристалла не превышает 10^{-6} (обычно гораздо меньше). Тем не менее наличие точечных дефектов очень важно: именно дефекты (вакансии или междоузельные частицы) обеспечивают диффузию в кристаллах и протекание многих твердофазных химических реакций. Для большинства бинарных ионных кристаллов характерно наличие дефектов Шоттки, и только в некоторых (в частности, в галогенидах серебра) имеются дефекты Френкеля.

Наконец, кроме рассмотренных вариантов компенсации заряда в двух- (и многоатомных) кристаллах, возможна компенсация не за счёт противоположной ионной подрешётки, а за счёт электронов. Например, в кристалле $NaCl$ образуются анионные вакансии, которые захватывают электрон от ушедшего из кристалла атома хлора (так называемые F-центры). В итоге электронейтральность сохраняется, но хлора в кристалле остаётся на один атом меньше, чем натрия – это и есть одна из главных причин нестехиометрии ионных кристаллов.

На самом деле для NaCl и подобных (например, KCl, NaF) отклонения от стехиометрии очень малы ($\text{Na}_1\text{Cl}_{1-x}$, где $x \approx 0,0000001$ и менее), их трудно или невозможно обнаружить при помощи обычных методов химического анализа и фиксируются они только косвенно, по непосредственному наблюдению F-центров.

А вот для многих оксидов, сульфидов и других соединений, в которых металл может проявлять различную степень окисления, нестехиометричность в зависимости от внешних условий (в первую очередь – от парциального давления кислорода и температуры) достигает $x \approx 0,1$ и более, что легко обнаружить химическим анализом. По этой причине невозможно получить (и не существует в природе) строго стехиометрический оксид железа (II) FeO – железа в нём всегда меньше, чем кислорода за счёт того, что катионные вакансии компенсируются переходом равного количества катионов в состояние Fe^{+3} . Очень широкая область нестехиометричности, причём часто в обе стороны, характерна для многих оксидов, сульфидов и подобных им соединений переходных металлов, способных проявлять различную валентность, как V, Nb, Zr, Mo, W, Fe, Co, Ni и т. п. * Например, состав оксида титана (II) TiO изменяется от $\text{Ti}_{0,7}\text{O}$ до $\text{TiO}_{1,3}$; оксида титана (IV) TiO_2 от $\text{TiO}_{1,9}$ до $\text{TiO}_{2,0}$; сульфида свинца (II) от $\text{Pb}_{0,9995}\text{S}$ до $\text{PbS}_{0,9995}$, т. е. величина x меняется очень существенно и заметно, до 0,3 для TiO. Нитрид циркония образует непрерывный ряд от $\text{ZrN}_{0,56}$ до $\text{ZrN}_{1,0}$, существует много нестехиометрических интерметаллических соединений и т. д. Нестехиометрические соединения – вовсе не экзотика, к ним относится широкий круг соединений, включая важные геологические минералы (гематит, магнетит, галенит и многие другие). В некоторых случаях нестехиометрические бинарные соединения можно рассматривать как *твёрдые растворы вычитания* (раствор хаотически расположенных вакансий одного из элементов в кристаллической структуре).

Другой тип нестехиометрических соединений – соединения внедрения (включения), реализующиеся тогда, когда один из атомов

* Существует и иной механизм реализации нестехиометрического состава, не связанный с наличием точечных дефектов, – так называемые сдвиговые структуры, когда происходит чередование блоков различной (но определённой) стехиометрии в пространстве кристалла.

настолько меньше других, что может размещаться в междоузлиях решётки, образованной остальными атомами. При этом могут реализоваться два предельных случая связи – связь между внедрённым атомом и атомами в узлах имеет примерно такую же прочность, как и между атомами в узлах, и слабое связывание внедрённых атомов. Примером соединений первого типа являются карбиды переходных металлов, например TiC_x . Их можно считать твёрдыми растворами внедрения (раствор хаотически расположенных междоузельных частиц в кристаллической решётке).

Соединения второго типа называют клатратами. Например, такие благородные газы, как Ar, Kr или Xe (или молекулы Cl_2), внедряются (включаются) в имеющиеся в структуре льда пустоты. Связи между Xe и H_2O слабые, вандерваальсовы, но удержанию внедрённой частицы внутри решётки льда способствует то, что молекулы гостей оказываются как бы запертыми внутри полостей решётки хозяина. Так как пустот имеется восемь на каждые 46 молекул H_2O , то и стехиометрия соответствующая: $46H_2O \cdot 8Xe$ или $Xe \cdot 5,75H_2O^*$.

Очень важны для геологии относящиеся к этому типу *газовые гидраты* – соединения метана или других углеводородов с водой. Известны месторождения газовых гидратов, сопоставимые по запасам с месторождениями природного газа. Клатраты $CH_4 \cdot 5,75H_2O$ или состава $8M \cdot 136H_2O$, где M молекула больших, чем метан, размеров (например, C_3H_8) из-за непрочных вандерваальсовых связей между молекулами углеводородов и воды неустойчивы и разлагаются при н. у. на углеводород и воду, но стабильны при пониженных температурах и повышенных давлениях. При условиях их устойчивости газовые гидраты внешне и по физическим свойствам похожи на лёд. В одном объёме воды растворяется примерно 200 объёмов газа.

Другая разновидность соединений хозяин–гость – размещение частиц гостей между слоями решётки хозяина. Примеры: соединения графита с некоторыми металлами (например, с калием – состава KC_8) и с кислотами (HNO_3 , H_2SO_4) или галогенидами металлов; TiS_2

* Любопытно, что существует соединение кремния Na_8Si_{46} , имеющее такую же структуру: атом Si связан с четырьмя соседними, подобно молекулам H_2O , а атомы Na занимают свободные полости, как Xe.

с органическими аминами; $\text{Al}(\text{OH})_3$ с солями лития состава $[\text{Al}(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{LiX}$, где X – анион Cl , $(\text{CO}_3^{2-})_{0,5}$ и др. Такие соединения, в которых сохраняются слои решётки хозяина, называют *интеркалянтами* (интеркаляционными соединениями).

Различные соединения внедрения бывают и стехиометрическими, и нестехиометрическими.

При больших концентрациях точечных дефектов возможно взаимодействие между ними с образованием пар, троек и других ассоциатов дефектов.

Из одномерных дефектов кристалла простейшим примером являются рёбра кристалла, а самым важным – *дислокации*, играющие важнейшую роль в процессах пластической деформации и роста – растворения кристаллов. Из двумерных – различные *поверхности* (границы зёрен и кристаллитов, межфазные и др.). Здесь отметим только, что частицы, входящие во все эти дефекты (т. е. располагающиеся на нарушениях периодического расположения атомов в кристалле), и соседние частицы обладают избыточной энергией. В состоянии с минимальной энергией таких нарушений быть не должно (кроме граней кристалла, обеспечивающих минимум энергии). А вот некоторое – равновесное – количество точечных дефектов должно существовать при $T > 0\text{K}$ обязательно.

Вопросы для самопроверки

1. Какое соединение следует считать бертоллидом – $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, сохраняющий этот состав в широком интервале температур и давлений, или $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$, для которого x варьируется от 0 до 0,0002 при изменении условий?
2. Почему молекулярные кристаллы не бывают бертоллидами?
3. Какие типы точечных дефектов возможны для одноатомных кристаллов; для двухатомных?
4. Почему в ионных кристаллах существуют и катионные, и анионные вакансии, но известны только межузельные катионы?
5. Как может быть компенсирована вакансия катиона в TiO за счёт анионной подрешётки? За счёт электронов?
6. Приведите свои примеры минералов, основу которых составляют нестехиометрические соединения.
7. Почему газовые гидраты неустойчивы при н. у.?