

Типы связи

- Кристаллы 5 типов химической связи 1) Ионные, 2)Ковалентные, 3)Металлические, 4)Молекулярные, 5)водородные

1. В **ионных** кристаллах внешние валентные электроны переходят от атомов металла, которые становятся положительно заряженными катионами, к атомам неметаллов, отрицательно заряженным анионам. Это приводит к электростатическому взаимодействию между ними. При этом у ионов заполнены р - оболочки. Взаимодействие ионов является кулоновским:

$$U_{\text{ион}}(r) = - Z_1' Z_2' e^2 r^{-1} = b r^{-n}, \quad (1)$$

где r - расстояние между центрами ионов, b и n - параметры, которые могут быть найдены из сжимаемости кристаллов ($n = 6-9$), Z_1' и Z_2' - эффективные заряды ионов (в Na Cl $Z_1' = +0,8e$, $Z_2' = -0,8e$). В межатомном пространстве электронная плотность $\rho(r)$ близка к нулю.





- 2. В случае **ковалентной** связи пары валентных электронов соседних атомов обобществляются, образуя своеобразные "мостики" электронной плотности между связанными атомами. Силы взаимодействия между атомами являются направленными и имеют квантово - механическую природу (обменное взаимодействие). Потенциальная энергия взаимодействия феноменологически равна:
- $U(r) = a r^{-m} = c \exp(-\alpha r),$ (2)
- где $m = 4$, α , c — константы.

3. Природа **металлической** связи та же, что и ковалентной. Происходит обобществление внешних электронов (валентных), однако характер локализации этих электронов иной, - они приблизительно равномерно заполняют все межатомное пространство, образуя общий электронный газ, который и осуществляет коллективное взаимодействие с положительно заряженными ионными остовами атомов металлов. Расстояния между атомами для 3-х основных типов связи в кристаллах составляют 0,15-0,25 нм.



- 4. В **молекулярных** кристаллах атомы внутри молекул объединены прочными ковалентными связями, а атомы соседних молекул взаимодействуют за счет более слабых ван дер - Ваальсовых сил, имеющих дипольное происхождение.
- Кристаллы с водородной связью - лед
- Каждому кристаллическому веществу присуща определенная кристаллическая структура. Образование той или иной кристаллической структуры определяется общим принципом термодинамики: наиболее устойчива структура, которая при данном давлении и данной температуре T имеет минимальную свободную энергию $F = U - TS$, где U - энергия связи кристалла (энергия, необходимая для разъединения кристалла на отдельные атомы или молекулы) при $T = 0 \text{ K}$, S -энтропия. Свободная энергия тем выше, чем сильнее связь в кристаллах. Она составляет 400 – 80 кДж/моль для кристаллов с ковалентной связью, несколько меньше у ионных и металлических кристаллов и наиболее низка для молекулярных кристаллов – 4-40 кДж/моль. Теоретическое определение свободной энергии и предсказание структуры пока возможны лишь для сравнительно простых случаев.