

Лекция № 3

Ионная связь и ее особенности. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь. Химическая связь в комплексных соединениях. Строение вещества в конденсированном состоянии. Аморфное и кристаллическое состояние вещества. Типы химической связи в кристаллах. Общие представления о строении кристаллов: элементы симметрии, кристаллографические системы, элементарная ячейка кристаллов кубической системы и ее характеристики.

Ионная связь и ее особенности.

При разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов больше 2, смещение валентных электронов настолько велико, что можно говорить об их переходе от одного атома к другому с образованием заряженных частиц – катионов и анионов. В связи с этим считается, что эти частицы взаимодействуют друг с другом по законам электростатики. Образующееся при этом соединение называется ионным.

Характерной особенностью ионной связи является ее ненасыщаемость и ненаправленность. Ионная связь является прочной (энергия ионной связи, как правило, больше энергии ковалентной), а потому ионные соединения, как правило, тугоплавки и высококипящи. Другим предельным случаем образования химической связи между электрически заряженными частицами является металлическая связь.

Межмолекулярные взаимодействия.

Межмолекулярные взаимодействия невалентного характера являются проявлением сил Ван-дер-Ваальса, обусловленных в основном электростатическими эффектами. Силы Ван-дер-Ваальса проявляются при взаимодействии зарядово-сбалансированных систем (суммарный заряд равен нулю) – атомов, молекул, радикалов.

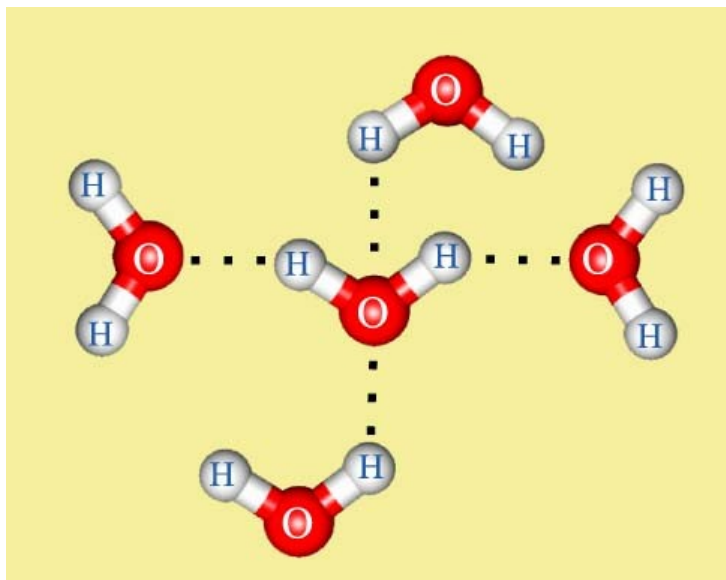
Все эти силы – слабые, порядка нескольких кДж/моль (в десятки и даже сотни раз слабее химических ковалентных), но дальнедействующие, а потому проявляются в основном в газах и жидкостях при низкой температуре.

Именно этими силами объясняется образование кристаллов инертных газов, они же используются при работе чувствительных датчиков сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ).

Водородная связь.

Особый вид химической связи вызван уникальными свойствами водорода. У атома водорода всего один электрон, поэтому, когда он вступает во взаимодействие с более электроотрицательным атомом, электрон, смещаясь в сторону этого атома, почти освобождает свою орбиталь. А, поскольку ядро атома водорода не экранируется внутренними электронными оболочками (их у водорода просто нет!), эта орбиталь становится очень реакционно-способной и принимает электронные пары заполненных орбиталей других атомов, образуя специфическую донорно-акцепторную связь. Специфичность этой связи состоит в том, что акцепторная орбиталь не является совершенно свободной. Поэтому энергия водородной связи (8-80 кДж/моль) меньше энергии ковалентной связи, но больше энергии ван-дер-ваальсовской.

Совершенно уникально влияние водородных связей на структуру и свойства воды и некоторых других веществ. █



Например, в отсутствие водородных связей вода кипела бы при -80°C и, разумеется, наша форма жизни была бы невозможна. █

Химическая связь в комплексных соединениях.

Обычно считается, что отдельные химические элементы, соединяясь между собой, образуют простые соединения, или соединения первого порядка. К ним относятся, например, оксиды, галогениды, сульфиды и т. п.

Но, кроме этих простых соединений, мы уже неоднократно встречались с продуктами их сочетания – соединениями высшего порядка, или комплексными соединениями.

Комплексным соединением (или комплексом) называется сложная частица, состоящая из атома металла в определенной степени окисления, связанного с частицами (молекулами или ионами), способными к самостоятельному существованию. █

Комплекс чаще всего является ионом (катионом или анионом), но, в некоторых случаях, заряд комплекса может быть равен нулю (комплексные соединения типа неэлектролитов).

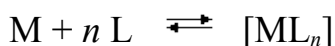
Например, тетраамин медь (II) сульфат $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, с которым вы знакомы по работе в лаборатории, содержит в своем составе комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, который можно рассматривать как один из продуктов взаимодействия сульфата меди и аммиака, причем свойства комплекса отличны от свойств исходных веществ. А комплекс $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (пентакарбонил железа, продукт взаимодействия металлического железа с угарным газом) – нейтральная молекула.

Заметим, что в названиях комплексных соединений степень окисления металла обычно записывается в круглых скобках после его наименования в виде числа римской нумерацией.

Образование комплексных соединений особенно характерно для d-металлов, которые имеют многочисленные активно застраиваемые валентные $(n-1)d$ -орбитали, не очень «глубоко» спрятанные под рыхлым внешним ns -электронным слоем. Кроме того, для d-элементов характерно сближение энергий всех электронных уровней, что благоприятствует образованию гибридных орбиталей.

Именно это – образование металлом свободных *гибридных орбиталей*, способных быть акцепторами электронных пар частиц-доноров – и является физической основой возникновения обширного класса комплексных химических соединений.

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в общем виде как некоторую обратимую реакцию:



где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный ион, координирующий вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы. Центр M получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**. Чаще всего это металл с положительной степенью окисления, а частицы L называются **лигандами**.

Все лиганды вместе с комплексообразователем составляют *внутреннюю сферу комплекса* (или, собственно, комплекс) и графически заключаются в квадратные скобки. (Для нейтральных комплексов эти скобки обычно опускаются).

Химическая связь в комплексных соединениях по своей природе является **донорно-акцепторной связью центра-комплексообразователя и лигандов**. Комплексообразователь выполняет функцию акцептора, а лиганды, имеющие электронные пары, играют роль доноров электронных пар.

При этом образуются σ -связи комплексообразователь-лиганд. Количественно образовавшийся комплекс характеризуется *координационным числом комплексообразователя* – КЧ и *дентатностью* лигандов.

Координационное число (КЧ) – число σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Дентатность лиганда - число σ -связей, образуемых данным лигандом с центральным атомом (комплексобразователем).

Строение вещества в конденсированном состоянии. Аморфное и кристаллическое состояние вещества.

Мы рассмотрели строение вещества на микроуровне. А как это проявляется на макроуровне, т.е. на уровне, непосредственно доступном нашим ощущениям? Прежде всего, мы убеждаемся в том, что силы Ван-дер-Ваальса – действительно слабые в наших условиях силы. Убеждает нас в этом существование газов. Межмолекулярные силы не могут удержать и упорядочить частицы газов и они практически свободно движутся в пространстве. Газы всегда стремятся полностью занять доступный объем, они легко сжимаемы и обладают относительно небольшой плотностью.

Однако из всего разнообразия реальных индивидуальных веществ газами являются только немногие.

Дело в том, что Ван-дер-Ваальсовские силы – дальнедействующие. И в этом они подобны гравитации. Так же, как в гравитационных системах, в системах микрочастиц возникают связанные состояния, которые ограничивают движение в определенном объёме. В гравитационных системах связанные состояния возможны при скоростях, меньших некоторой критической (третья космическая скорость). В системах микрочастиц также существует предельная скорость, выше которой энергия теплового движения превосходит энергию Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий. Эта скорость характеризуется критической температурой. При температурах, ниже критической при сближении частиц (увеличении давления) газ конденсируется и вещество переходит в *конденсированное состояние*. Обычно это состояние разделяют на два класса – твердые вещества и жидкости.

И так сложились физические условия на нашей планете, что подавляющее число веществ – более 90% по номенклатуре – в естественном состоянии («стандартные условия» $P=1$ атм и $T=298\text{K}$) находятся именно в конденсированном состоянии.

Деление на твердые тела и жидкости, вообще говоря, условно. В конденсированном состоянии резкой границы между жидкостями и твердыми телами по их механическим свойствам нет – и вода на коротком временном интервале проявляет свойства твердого тела (гидравлическое резание горных пород тонкими струями воды под давлением 800 атм), и текут соляные пласты (в Каспийской впадине осадочные породы выдавливают из недр пласты соли, которая течет со скоростями от нескольких миллиметров до нескольких метров в год, образуя «соляные

крышки» нефтяных и газовых месторождений). А к какому агрегатному состоянию отнести воск, тесто, глину?

А вот абсолютным признаком конденсированного состояния является новое физическое образование – поверхность раздела конденсированной и газообразной фаз.

Фазой называется совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковым составом и свойствами и отграниченная от других частей системы поверхностью раздела.

Так, в смеси сахарного песка и поваренной соли физически – множество отдельных кристаллических частиц-песчинок. Но существуют только три фазы: две твердые конденсированные – сахара и соли, а также одна газообразная – воздух между отдельными песчинками.

Но по внутреннему строению вещества в конденсированном состоянии четко разделяются на две группы – аморфные и кристаллические.

Аморфные тела обладают хаотической структурой. Они могут быть получены и путем медленного охлаждения жидкостей (стеклование) и путем быстрой «заморозки» расплавов (аморфные металлы). Главное общее свойство кристаллов – упорядоченность их структуры.

Кристаллическая решётка - правильное пространственное расположение структурных элементов вещества, характеризующееся периодической повторяемостью в трёх измерениях.

Эта упорядоченность столь велика, что отдельные структурные элементы кристалла (атомы, ионы или молекулы) практически зафиксированы в пространстве вблизи точек, называемых узлами кристаллической решетки.

Узлы кристаллической решетки – это те ее точки, где находятся центры масс структурных элементов кристалла.

В кристаллическом состоянии структурные элементы испытывают только тепловые колебания вокруг узлов. Именно узлы характеризуют геометрическую структуру кристаллической решетки. По тому, какой тип частицы располагается в узле кристалла, они делятся на *атомные, ионные и молекулярные*.

Главное отличие кристаллов от аморфных тел – наличие анизотропии свойств.

Анизотропия - это зависимость свойства от направления.

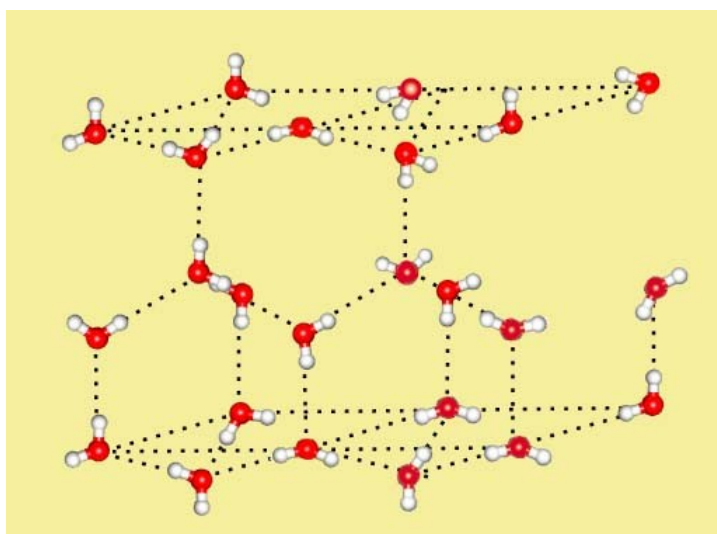
Анизотропия у кристаллов проявляется в самом широком диапазоне свойств - механических (твёрдость, прочность, пластичность), электрических (электропроводность, диэлектрическая проницаемость), оптических (показатель преломления, прозрачность), тепловых (теплопроводность) и многих других.

Свойства жидкостей и аморфных тел сочетают свойства хаотического движения частиц в газах и свойства строгой упорядоченности в кристаллах.

Поэтому рассмотрим подробнее структуру и свойства кристаллических тел.

Типы химической связи в кристаллах.

Все рассмотренные нами типы химических связей реализуются в кристаллах природных тел: ковалентная (алмаз, кремний), ионная (NaCl , BaSO_4), металлическая (все металлы), водородная (водяной лёд, борная кислота H_3BO_3), межмолекулярное Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие (I_2 , CH_4).



Структура льда с водородными связями

Часто структура связей оказывается смешанной, например, ковалентная полярная и ионная (кварц, рутил).

Кристаллы с ковалентными связями обладают, как правило, высокой прочностью и температурой плавления, но малой электро- и теплопроводностью.

Кристаллы с ионной связью также достаточно прочны и тугоплавки, также плохо проводят электрический ток и тепло. К тому же они хрупки – ударные деформации нарушают баланс электрических сил и возникающее электростатическое отталкивание разрушает кристалл.

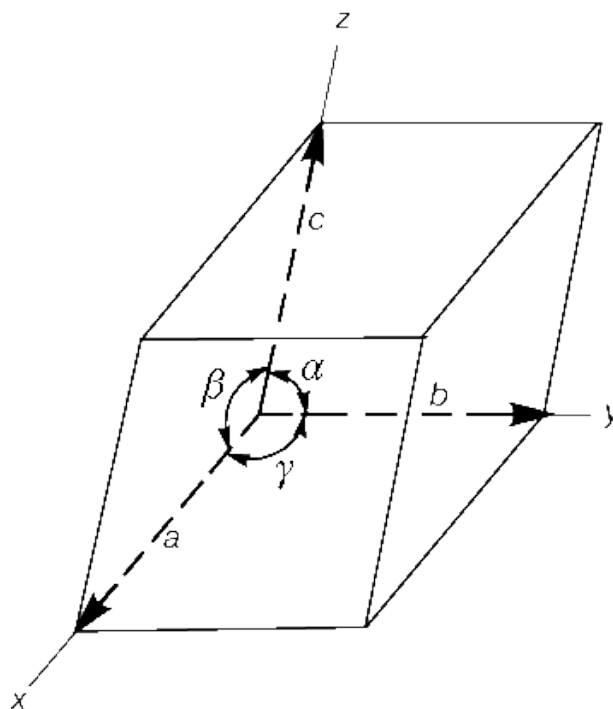
Кристаллы с металлической связью прочны, хорошо проводят электрический ток и тепло, пластичны. Последнее объясняется тем, что при сдвиге атомов из узлов не приходится разрывать направленные ковалентные связи, а наличие свободных электронов не дает нарушить баланс электрических сил.

Кристаллы с водородными и Ван-дер-Ваальсовскими связями обладают невысокой прочностью и низкой температурой плавления.

Общие представления о строении кристаллов: элементы симметрии, кристаллографические системы, элементарная ячейка кристаллов кубической системы и ее характеристики.

Изучением внутреннего строения и формы кристаллов занимается кристаллография. По своей сути – это раздел математики, связанный со стереометрией и топологией.

Кристаллические решетки описываются в специальных кристаллографических координатных осях:



Задав 6 параметров – отрезки a, b, c и углы α, β, γ получают параллелепипед, который называется элементарной ячейкой, а параметры – параметрами решетки.

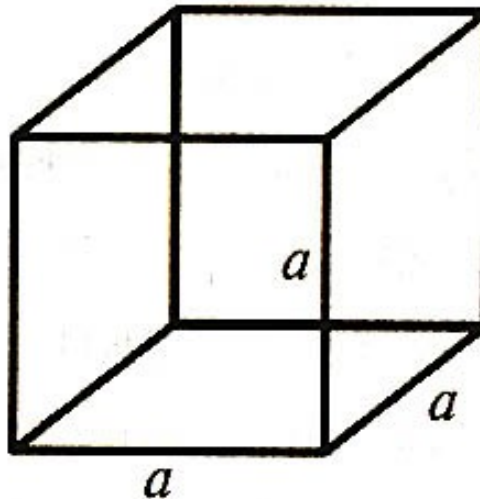
Сдвиг элементарной ячейки по оси на величину a, b, c соответственно, называется *трансляцией элементарной ячейки*.

В зависимости от значений параметров решетки у кристаллов появляются различные элементы симметрии – центр, оси, плоскости. Оси симметрии у кристаллов бывают только 1, 2, 3, 4, 6 порядков (положения частиц повторяются при повороте на 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ оборота вокруг соответствующей оси).

Дадим теперь строгое определение понятию кристалла. **Кристалл – это часть пространства, занятая параллельными трансляциями элементарной ячейки.**¹³

Доказано, что существует 7 различных сочетаний параметров решетки, которые называются *сингониями* (вместе + углы): триклинная, моноклинная, ромбическая, тетрагональная, тригональная, гексагональная и кубическая. ■

Рассмотрим подробнее кубическую сингонию.



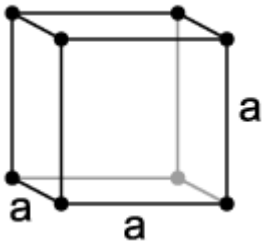
$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Элементарная кристаллическая ячейка кубической системы и её характеристики.

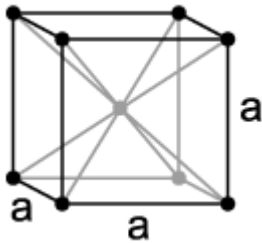
Все ячейки (и кубическая в их числе) описываются следующими характеристиками:

1. n - число формульных единиц, необходимых для построения решетки.
2. d - кратчайшее расстояние между структурными единицами в решетке. $d=r_1+r_2$. Для металлов $d=2r_a$, где r_a – радиус атома.
3. K - координационное число (число структурных единиц, находящихся на кратчайшем расстоянии от данного узла).

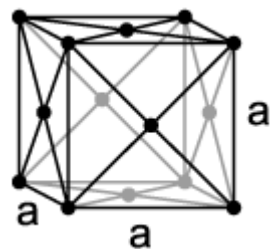
Ячейки могут заполняться атомами по-разному. Рассмотрим некоторые из заполнений кубической сингонии. Оказалось (О.Браве), что возможны 3 варианта заполнения ячейки кубической сингонии:

Простая кубическая (ПК)

$$n=1; d=a; K=6$$

Объемноцентрированная кубическая (ОЦК):

$$n=2; d= a\sqrt{3}/2; K=8$$

Гранецентрированная кубическая (ГЦК):

$$n=4; d= a\sqrt{2}/2; K=12$$

Мы рассмотрели эти типы элементарных ячеек, поскольку именно они характерны для многих солей и всех металлов – основных конструкционных материалов, с которыми приходится иметь дело современному инженеру.

Для ячеек кубической сингонии можно получить следующие соотношения, связывающие параметры решетки с физическими свойствами кристалла:

$$V = a^3 = m/\rho = \frac{MZ}{\rho N_A},$$

Где V - объём элементарной ячейки, m – масса элементарной ячейки, ρ - плотность вещества, Z – число формульных единиц, M – молярная масса вещества, N_A – число Авогадро.

Величина Z определяется из знания величины n и химической формулы вещества.

Сказанное, разумеется, не исчерпывает всего богатства мира кристаллов. Из практически важных новых объектов, рассматриваемых в кристаллографии, обратим внимание на следующее. Некоторые органические вещества, имеющие в своем составе длинные полярные молекулы, при определенной температуре упорядочивают свою внутреннюю структуру и становятся *жидкими кристаллами*. В зависимости от их структуры жидкие кристаллы подразделяются на три класса: нематические, смектические и холестерические.

Разумеется, рассмотренные нами закономерности относятся к идеальной модели. Реальные кристаллы гораздо богаче по своим свойствам и это делает кристаллографию не столько разделом математики, но, прежде всего, междисциплинарным разделом химии и физики.

Дополнительные материалы

О связи электроотрицательности и степени ионности связей можно прочесть здесь <http://www.hemi.nsu.ru/text134.htm>

Важной химической характеристикой ионов является их *поляризуемость и поляризующее действие*. Физически это обусловлено тем, что и атомы, и ионы и молекулы являются *нуклидо-электронными системами*, содержащими пространственно-разделенные положительные (ядра атомов, т.е. нуклиды) и отрицательные (электроны) заряды.

Поляризуемость – способность атомов, ионов и молекул поляризоваться при воздействии внешнего электрического поля.

Поляризующее действие – способность атомов, ионов и молекул поляризовать своим электрическим полем партнера по взаимодействию.

Как правило, это взаимно-противоположные характеристики – чем выше поляризационное воздействие, тем ниже поляризуемость.

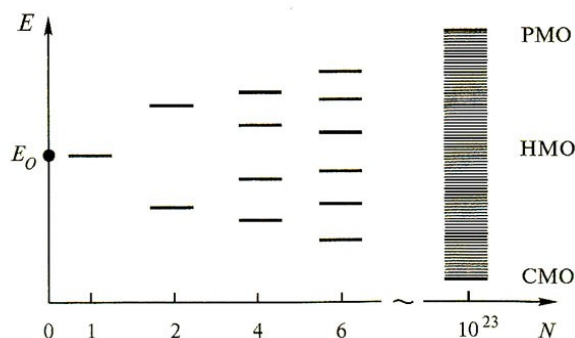
При поляризации частиц нарушается симметрия распределения заряда, с повышением степени ковалентности связи возникают электрические диполи и усложняется картина взаимодействия: при увеличении длины диполя он может «вернуть» часть электронной плотности. С поляризацией связано такое качество веществ, как их окрашенность.

Понятие о металлической связи.

Как мы уже отмечали, в соответствии с методом МО ЛКАО, в общем случае, при взаимодействии N АО получается N МО. Если эти АО принадлежат атомам металла в макроскопическом по размеру образце, то N порядка числа Авогадро N_A , т.е. $6,022 \cdot 10^{23}$. При этом энергия электронов на этих орбиталях составляет несколько электрон-вольт, т.е. порядка 10^{-18} Дж. Но, в соответствии с Принципом Паули, *каждый электрон* должен иметь отличную от других энергию. Вследствие этого образуется *энергетическая зона*, состоящая из множества орбиталей, причем переход с одной из них на другую требует ничтожной энергии порядка 10^{-40} Дж. В энергетической зоне при этом происходит

«плавный переход» от связывающих к разрыхляющим орбиталям. Фактически электроны в таких зонах (если они не полностью заполнены!) становятся «электронным газом», удерживающим целостность кристаллической решетки.

Вот как это выглядит на энергетической диаграмме:



Образование энергетической зоны:

E_0 — энергия валентного электрона в изолированном атоме; N — число атомов

Вследствие образования энергетической зоны электроны и приобретают полную свободу движения по всему металлическому кристаллу, который представляет собой «решетку» из слабозаряженных атомов. Под действием приложенного напряжения электроны перемещаются внутри кристаллической решетки и валентные электроны становятся *электронами проводимости*.

Это приводит к тому, что металл становится электропроводным, а, вследствие отсутствия строгой фиксации атомов (нет направленных химических связей) ещё и пластичным. Вот почему определение Ломоносова о том, что «Металлы суть тела светлые, кои ковать можно» остается справедливым и сегодня.

Первая его часть относится к специфическому рассеянию света на свободных электронах («металлический блеск»), а вторая говорит о пластичности металлической решетки, не «ужесточенной» направленными ковалентными связями.

Поскольку каждый атом участвует в образовании большего числа связей, чем, например, в двухатомной молекуле при том же числе валентных электронов, то минимум энергии системы (или максимум энергии связи) достигается при расстояниях больших, чем в случае двухцентровой связи в молекуле. Поэтому межатомные расстояния в металлах заметно больше, чем в соединениях с ковалентной связью (металлический радиус атомов всегда больше ковалентного радиуса).

■ Ян-Дидерик Ван-дер-Ваальс



См. о нем http://www.alhimik.ru/great/van_der_vaals.html

■ Эти силы вызваны в основном тремя типами дипольного взаимодействия:

1. Ориентационного, когда диполи ориентируются друг относительно друга

$$H^{\delta+} - F^{\delta-}$$

$$F^{\delta-} - H^{\delta+}$$

что приводит к фиксации такой ориентации.

2. Индукционного, когда ион или диполь наводит дипольный момент у легкополяризуемого атома или иона и взаимодействует с наведенным диполем.

3. Дисперсионного, когда хаотическое движение зарядов во взаимодействующих частицах синхронизируется, что приводит к дополнительному притяжению частиц.

Подробнее об этих силах см. здесь (стр. 49 – 54)

<http://books.ifmo.ru/book/pdf/277.pdf#search=%22%D1%81%D0%B8%D0%BB%D1%8B%20%D0%92%D0%B0%D0%BD-%D0%B4%D0%B5%D1%80-%D0%92%D0%B0%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%81%D0%B0%22>

■ Большое сродство жидкого аммиака к ионам H^+ позволяет провести эффектный опыт по «пластификации» дерева. Дерево в основном состоит из целлюлозы: длинные полимерные цепи молекул целлюлозы соединяются между собой с помощью водородных связей между гидроксильными группами $-OH$ (иногда их называют водородными мостиками). Одна водородная связь довольно слабая, но так как молекулярная масса целлюлозы достигает 2 миллионов, а мономерных звеньев (глюкозных остатков) в молекуле свыше 10 тысяч, длинные молекулы целлюлозы сцеплены друг с другом очень прочно. Жидкий аммиак с легкостью разрушает водородные мостики, связывая ионы водорода в ионы NH_4^+ , и в результате молекулы целлюлозы приобретают способность скользить относительно друг друга. Если деревянную палочку опустить на некоторое время в жидкий аммиак, то ее можно гнуть как угодно, как будто она сделана не из дерева, а из алюминия. На воздухе аммиак через несколько минут испарится, и водородные связи снова восстановятся, но уже в другом месте, а деревянная палочка вновь станет жесткой и при этом сохранит ту форму, которую ей придали.

<http://www.krugosvet.ru/articles/111/1011104/1011104a1.htm>

■ О других аномалиях воды, связанных с водородной связью, см.

<http://www.o8ode.ru/article/water/udivit/>

■ Теория комплексных соединений была создана швейцарским химиком Альфредом Вернером.



(О нем см. здесь <http://www.krugosvet.ru/articles/111/1011188/1011188a1.htm>)

Приведенное определение является модификацией следующего утверждения:

Комплексным ионом (или комплексом) называется сложный ион, который состоит из атома элемента в определенном валентном состоянии, связанного с одной или несколькими молекулами, или ионами, способными к самостоятельному существованию.

(<http://www.oglibrary.ru/data/demo/2281/22810005.html>) Оно наиболее часто используется в учебной литературе, но его нельзя считать совершенным.

■ Однако среди исключений из этого правила есть весьма распространенные в практической химии комплексы. Например, аммоний-катион NH_4^+ . Он является «дважды исключением», ибо азот - неметалл, и, к тому же, имеет степень окисления $(-III)$. По сути, формулу этой частицы следовало бы писать как $[NH_4]^+$. Но исторически сложилось так,

что состав аммония был определен задолго до возникновения теории комплексных соединений и «обычная формула» приобрела нормативное значение.

«Простым» и часто встречающимся исключением являются и многие анионы распространенных кислот. Например, сульфат-анион SO_4^- по своему строению является своеобразным донорно-акцепторным комплексом с комплексообразователем S(VI) в состоянии sp^3 -гибридизации и четырьмя лигандами O^{2-} . Признать сульфат-анион «полноправной» комплексной частицей не позволяет тот факт, что лиганд O^{2-} не может существовать в растворе.

Также исключениями из этого правила являются и соединения, в которых М – нейтральный атом. Это, например, карбонилы.

Связь между типом гибридизации, координационным числом и геометрией структуры комплексов приведена в следующей таблице:

Таблица. Примеры связи типа гибридизации орбиталей комплексообразователя с геометрией комплекса.

| Тип гибридизации | КЧ | Геометрия комплекса | Примеры |
|--------------------------|----|---------------------------|--|
| sp | 2 | линейная | $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ |
| sp^2 | 3 | треугольная | $[\text{HgI}_3]^-$ |
| sp^3 | 4 | тетраэдр | $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ |
| dsp^2 | 4 | квадрат | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ |
| $sp^3d(z^2)$ | 5 | тригональная бипирамида | $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ |
| $sp^3d(x^2y^2)$ | 5 | квадратная пирамида | $[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ |
| sp^3d^2 , d^2sp^3 | 6 | октаэдр | $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ |
| sp^3d^3 | 7 | пентагональная бипирамида | $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ |

http://www.alhimik.ru/compl_soed/gl_6.htm

Когда силами Ван-дер-Ваальса можно пренебречь совершенно, мы имеем дело с идеальными газами, подчиняющимися закону состояния идеальных газов Клапейрона-Менделеева.

Бенуа Поль Эмиль Клапейрон



о нем см.

<http://www.krugosvet.ru/articles/11/1001111/1001111a1.htm>

Это уравнение имеет вид:

$$PV=(m/M)RT$$

где P- давление, V- объем, m – масса, M- молярная масса, R- универсальная газовая постоянная, T- абсолютная температура.

В технике, однако, часто приходится встречаться со случаями, когда межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) приходится учитывать и тогда необходимо применять другие уравнения состояния для реальных газов (самое распространенное – уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

где: p - давление газа,

V - объем, занимаемый данным количеством молей газа,

n - количество молей,

R - универсальная газовая постоянная,

T - абсолютная температура,

a, b - константы Ван-дер-Ваальса, подбираемые для разных газов эмпирически по величинам отклонений от идеального поведения. Они рассчитываются на 1 моль газа. Их численные значения можно найти в специальных таблицах (см., например, здесь:

[http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap1\(3\).html](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap1(3).html))

■ Более подробно о жидком состоянии см. http://www.cnsnb.ru/scripts/sw/cgi_4.exe?CM=cgi4_2&PRM=a=http://www.cnsnb.ru/AKDiL/0048/base/R7/030011.shtm,query=,ret=default.htm,cgi=http://www.cnsnb.ru/scripts/sw/cgi_4.exe и <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%96%D0%B8%D0%B4%D0%BA%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C> и <http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1180747&s=>).

■ Внутри конденсированной фазы движение частиц ограничивается тем, что при средней энергии теплового движения частица не может покинуть объем фазы.

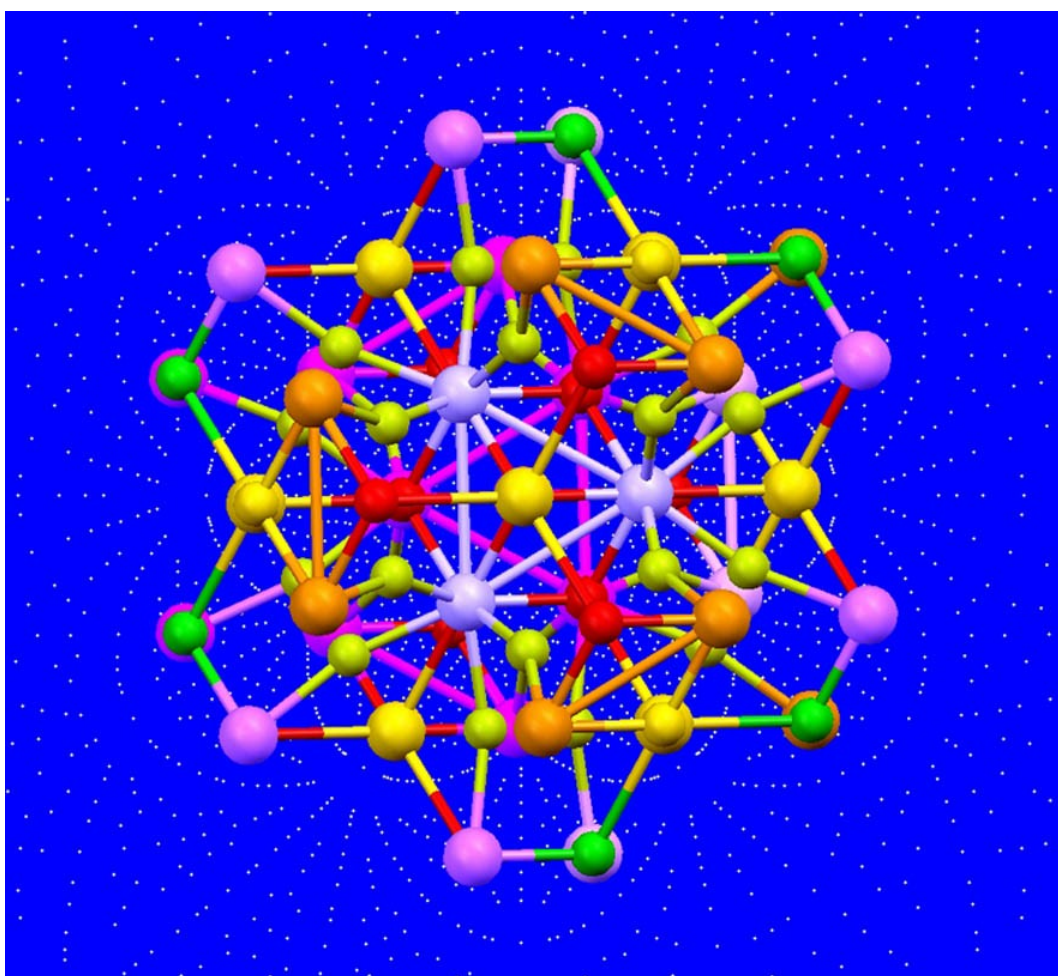
На характер движения начинают влиять силы валентного взаимодействия, структурирующие ближнее окружение движущейся частицы. Большую роль приобретает вязкость – внутреннее сопротивление движению частиц, обусловленное тем, что перемещению частицы препятствует ее взаимодействие с ближайшими соседями.

Вязкость жидкостей изменяется в очень широки пределах и допускает возникновение случаев, когда энергии теплового движения при данной температуре не хватает для её преодоления и вещество в целом приобретает механические свойства твердого тела (явление стеклования). Такие твердые тела называются стеклообразными.

■ В последней четверти XX века было открыто существование ещё одной группы структур твердого тела – квазикристаллы. Квазикристалл – это одна из форм организации структуры твёрдых тел, наряду с кристаллами и аморфными телами (стёклами), характеризующаяся осью симметрии, запрещенной в классической кристаллографии и наличием дальнего порядка. Это твердые тела с осью симметрии 5, 8, 10 и 12 порядка. И структура квазикристалла не может быть получена с помощью параллельной трансляции элементарной ячейки.

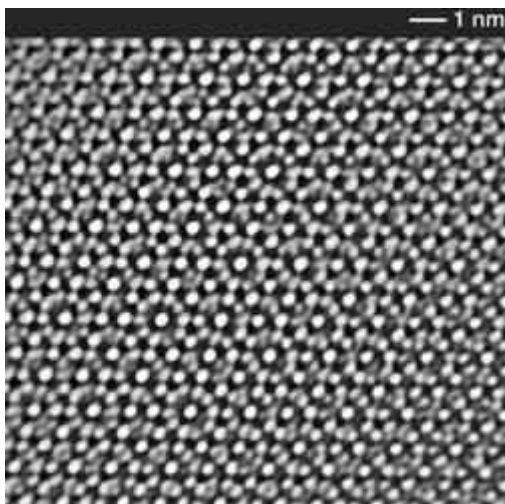
Квазикристаллы были открыты в 1984 г. группой Д.Шехтмана в экспериментах по дифракции электронов на быстроохлаждённом сплаве Al_6Mn (см. «[Physical Review Letters](#)», Vol. 53, 1984, p.1951 - 1954).

Метод дифракции электронов позволяет определить упорядоченность в расположении атомов твердого тела при фиксации результата прохождения пучка электронов через исследуемое твердое тело. Этот метод аналогичен методу рассеяния рентгеновских лучей (лауэграмма). И в том, и в другом случае (электроны или рентгеновские лучи), картина рассеяния однозначно может быть расшифрована:



Лауэграмма кристалла (рис. предоставлен А.М.Голубевым)

В 2009 г. квазикристаллы обнаружены и в природе: в минерале хатырkit. (<http://www.sciencemag.org/content/324/5932/1306>). Этот уникальный минерал найден только в одном месте - в триасовых вулканических породах из района Лиственитового ручья на российском Корякском нагорье, которое спускается к побережью Берингова моря между Камчаткой и Анадырским заливом.



Дифракция рентгеновских лучей на хатыркине. ФОТО: Science/AAAS

«Учёные нашли во фрагментах пород, собранных на Корякском нагорье, естественные квазикристаллы размером до 200 микрон. Они состоят из атомов железа, меди и алюминия и имеют сложную – регулярную, но не строго периодическую – структуру, с несколькими (до шести штук) осями пятого порядка. До сих пор квазикристаллы получали лишь в лаборатории, а какой геологический процесс приводит к их формированию в естественных условиях, осталось непонятным и после нынешнего открытия».
http://www.gazeta.ru/news/science/2009/06/05/n_1369319.shtml

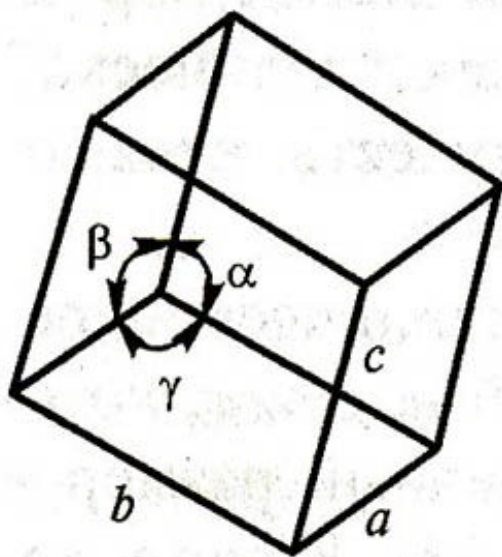
Вот что написал в 2005 г. популярный журнал «Наука и жизнь» о проблемах, встающих перед наукой в связи с существованием этой группы структур вещества: «Более чем двадцатилетнее исследование квазикристаллов, несмотря на всю свою плодотворность, все еще оставило много нерешенных вопросов. Например, классические кристаллы имеют "день рождения" и при благоприятных условиях способны к росту, но до сих пор неизвестно, как растут квазикристаллы. В отличие от растений, которые вырастают изнутри, кристаллы растут снаружи путем последовательного добавления все новых и новых частиц к внешним граням. Объяснить подобным образом рост квазикристаллов невозможно. В книге Р. Пенроуза "Новый ум короля" говорится, что процесс роста квазикристаллов обусловлен нелокальным механизмом, когда наращиваются сразу целые группы частиц, которые как бы заранее договариваются подойти к поверхности в нужный момент времени. "Наличие такого свойства, - говорится в книге, - одна из причин серьезных разногласий, возникающих сегодня в связи с вопросом о квазикристаллических структурах и их выращивании, так что было бы неразумно пытаться делать окончательные выводы до тех пор, пока не будут разрешены некоторые основополагающие вопросы". <http://www.nkj.ru/archive/articles/2102/>

К таким «основополагающим» (по мнению Р.Пенроуза) вопросам относятся, прежде всего, вопросы осмысления физического смысла квантовой механики и физических реализаций математических абстракций.

Исходя из этого, можно предположить, что квазикристаллы являют собой пример реализации такого гипотетического квантового явления, как эвереттские склейки. Это предположение исходит из того факта, что квазикристаллическая структура образуется при совмещении двух «классических» кристаллических структур, периоды решеток которых относятся как иррациональные числа. Каждая из этих структур «растет» в своей ветви реальности, а результат их взаимодействия – квазикристалл – становится склейкой между ними.

■ Вот как выглядят первые шесть сингоний:

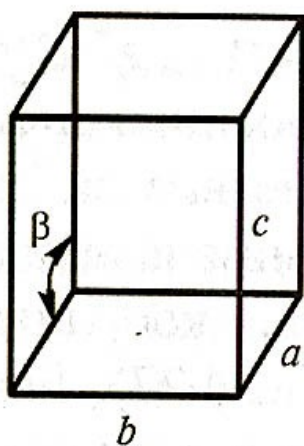
Триклинная



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

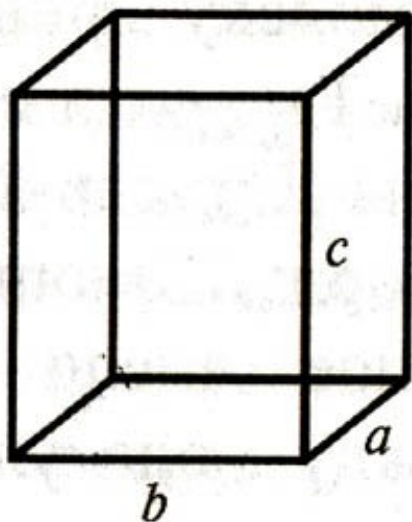
Моноклинная



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ; \quad \beta \neq 90^\circ$$

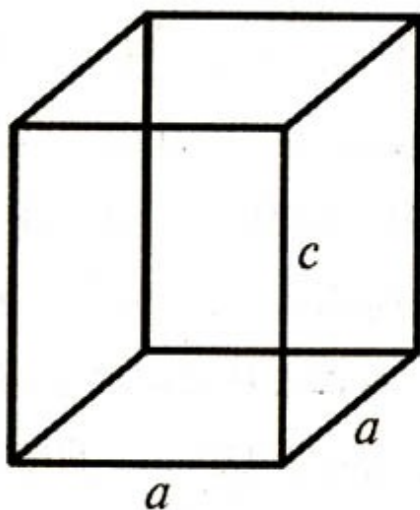
Ромбическая



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

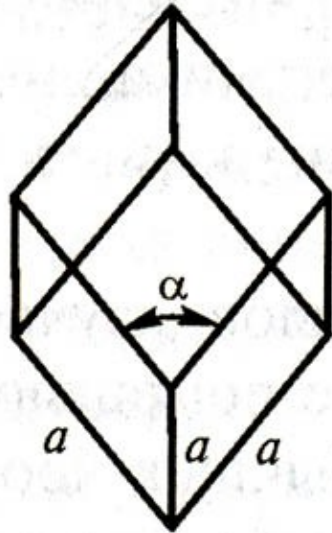
Тетрагональная



$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

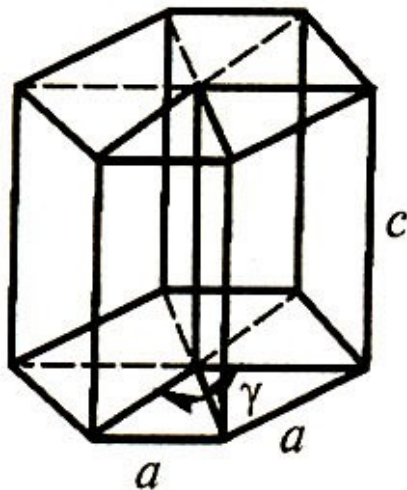
Тригональная



$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Гексагональная (изображены три элементарные ячейки, дающие гексагональную призму)



$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

Различные типы элементарных ячеек могут по-разному заполняться физическими элементами кристалла – атомами, молекулами, ионами. О.Браве доказал, что при учете

таких элементов симметрии как центр, оси и плоскости, существуют 14 типов решеток, которые называются решетками Браве.

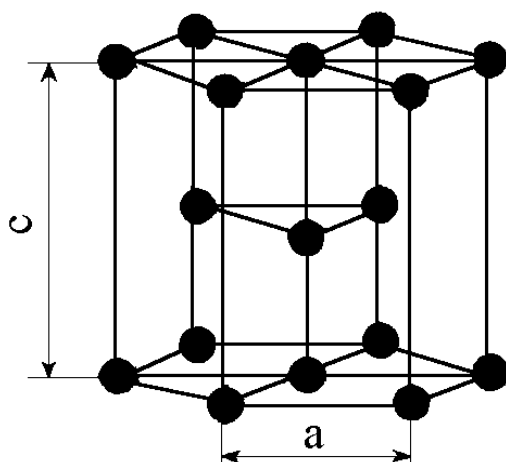
Огюст Браве



о нем см. <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%80%D0%B0%D0%B2%D0%B5%2C_%D0%9E%D0%B3%D1%8E%D1%81%D1%82

■ Элементарной ячейкой гексагональной сингонии является ячейка с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ). Обычно изображают 3 ячейки, образующие гексагональную призму:



$$n=2; d=a; K=12 \quad c=1,633a$$

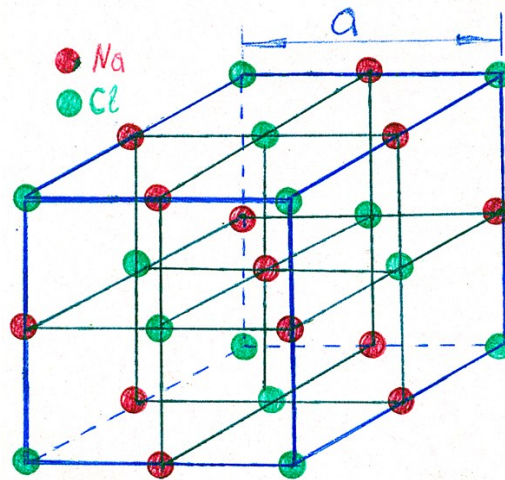
Для ячейки ГПУ, учитывая ее геометрию, можно записать соотношения между объёмом элементарной ячейки V , параметром решетки a , массой ячейки m , плотностью кристалла ρ , молярной массой формульной единицы M , числом формульных единиц Z и числом Авогадро N_A :

$$V = a^3 / \sqrt{2} = m / \rho = \frac{MZ}{\rho N_A}$$

Более подробно с этими и другими элементарными ячейками можно познакомиться здесь http://www.sinp.msu.ru/~np_chair/NP_Chair/crystal/crystal2.htm

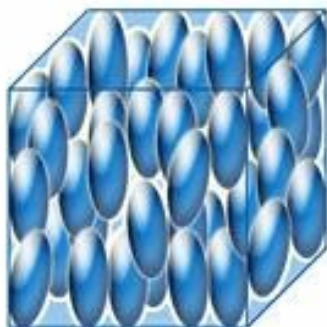
■ Например, поваренная соль (хлорид натрия NaCl), кристаллизуется в решетке ПК. Но не следует думать, что она столь проста, как изображена на приведенном выше рисунке. Такая решетка имеет место при условии, что в ее узлах находятся *одинаковые* частицы. Тогда такая элементарная ячейка удовлетворяет свойству трансляции. В случае же поваренной соли в соседних узлах находятся *разные* частицы – ионы натрия Na^+ и хлора Cl^- соответственно. Возможностью трансляции в кристалле NaCl обладает «удвоенная» по каждой оси кубическая структура, состоящая из 8 ячеек, необходимых в

случае одинаковых частиц. При этом нужно учесть, что частицы, находящиеся на середине ребер куба принадлежат элементарной ячейке только на $\frac{1}{4}$ часть. В результате получается ячейка, у которой $n=8$, а $Z=4$. Значит, в состав трансляционной элементарной ячейки кристалла поваренной соли входят 4 формульной единицы NaCl (4 иона натрия и 4 иона хлора в сумме и дают 8 частиц, необходимых для построения такой ячейки).



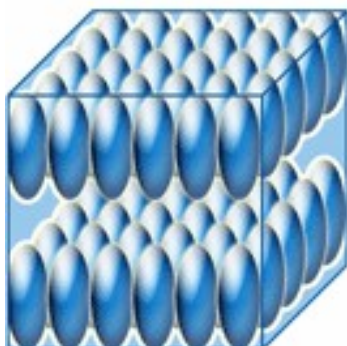
■ Нематические жидкие кристаллы имеют молекулы, ориентированные в определенном направлении в пространстве:

Нематический порядок

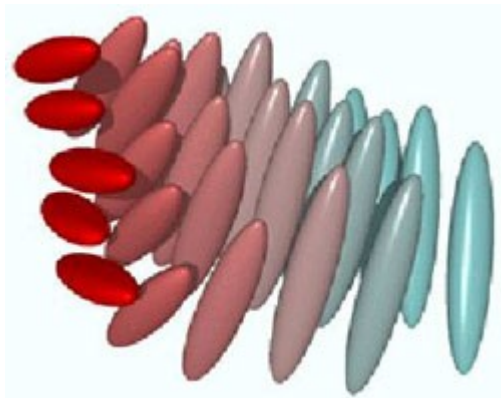


Смектические жидкие кристаллы «собирают» ориентированные молекулы в слои:

Смектический порядок



Холестерические жидкие кристаллы состоят из слоев, молекулы в которых упорядочены, подобно смектическим кристаллам, но направления осей ориентации в слоях сдвинуты на небольшой угол:



Жидкие кристаллы под воздействием внешнего электрического и магнитного полей легко меняют ориентацию оси симметрии и, благодаря этому, свои оптические свойства. Это их свойство широко применяется в технике для создания различного вида дисплеев и мониторов. Подробнее об этом см. здесь <http://itc.ua/article.phtml?ID=1457>.

■ Некоторые свойства реальных кристаллических веществ.

Мы рассмотрели свойства идеальных кристаллов в статических состояниях. Реальные вещества в динамике своего существования проявляют и некоторые дополнительные свойства.

Так, в процессах совместной кристаллизации нескольких веществ возможно образование *смешанных кристаллов*.

Когда в узлах общей решетки будут присутствовать структурные единицы нескольких веществ, такие кристаллы называются *твердыми растворами замещения*. Например, это характерно для алюмо-калиевых квасцов – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, образующихся при совместной кристаллизации из растворов, содержащих одновременно сульфат калия K_2SO_4 и сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$.

Это – проявление свойства *изоморфизма*.

Когда при кристаллизации вещества присутствуют структурные единицы других веществ с существенно меньшими размерами, чем параметры решетки кристаллизующегося вещества, эти структурные элементы могут размещаться в междоузлиях (*твердые растворы внедрения*).

Могут быть и случаи, когда небольшие структурные единицы проникают в объем кристаллической решетки. Образующиеся при этом вещества называются *клатратами*. (Например, клатратами являются газогидраты метана, образующие огромные залежи в северных широтах России).

В то же время, одно и то же вещество может существовать в различных кристаллических формах. Например, вода, в зависимости от внешних условий, может образовывать 10, а по некоторым данным, даже 12 кристаллических форм! Такое явление – существование вещества в нескольких кристаллических формах – называется *полиморфизмом*.