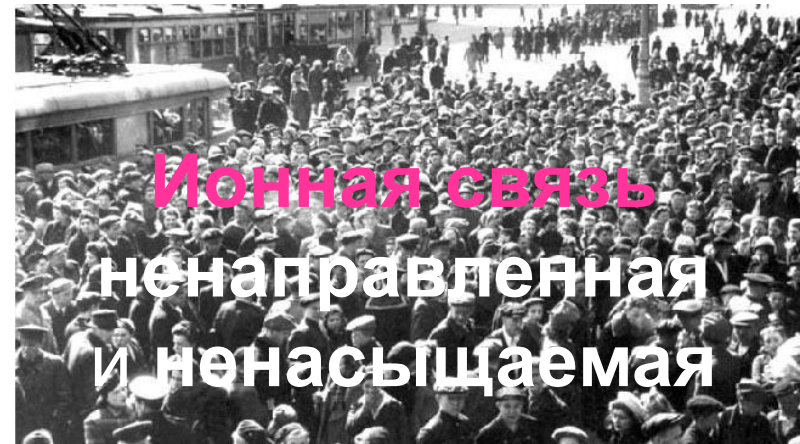


Лекция 10

Ковалентная связь и ее структурные особенности



БЕРЦЕЛИУС
(Berzelius), Йёнс Якоб
20 августа 1779 г.
– 7 августа 1848 г.



Научные исследования Берцелиуса охватывали все главные проблемы общей химии первой половины XIX в.

В 1812-1819 гг. Берцелиус разработал электрохимическую теорию сродства, согласно которой причиной соединения элементов в определённых отношениях является электрическая полярность атомов. В своей теории Берцелиус важнейшей характеристикой элемента считал его электроотрицательность; химическое сродство рассматривалось им как стремление к уравниванию электрических полярностей атомов либо групп атомов.

Ковалентная связь

- Одной из причин отказа от электрохимической гипотезы Берцелиуса явилось то, что она была не в состоянии объяснить связывание двух одинаковых по природе атомов (например, водорода в молекуле H_2 или углерода в алмазе).

Поэтому в середине XIX века в химии возникает понятие о «соединительной силе», или валентности. Термин «валентность» ввел в 1852 г. Э. Франкланд как способность атома к насыщению, т.е. способность его присоединить определенное число других атомов или групп атомов.

Ковалентная связь

- В течение всего XIX столетия валентную связь изображали просто чертой между символами двух химических элементов, а физическая природа связывания была совершенно неизвестна.
- Разгадать физическую природу ковалентной связи оказалось под силу только квантовой химии, когда В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) объяснили связь в молекуле водорода H_2 появлением так называемого *обменного взаимодействия* в результате *коллективизации двумя ядрами обоих электронов*.

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

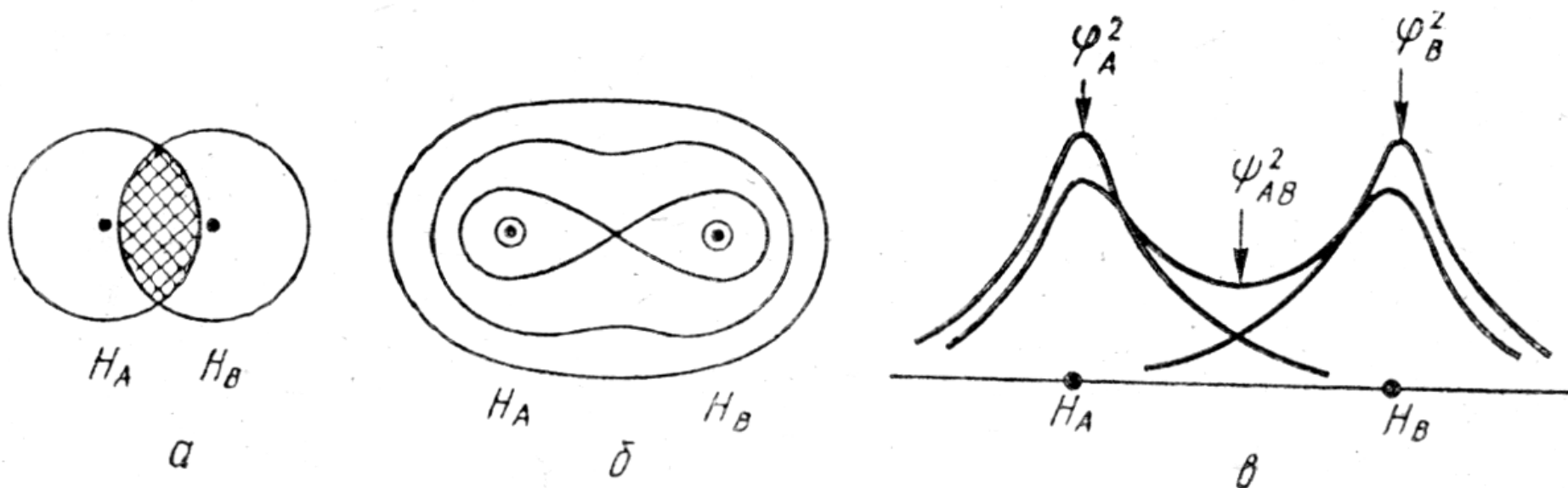


Схема образования ковалентной связи между атомами водорода:

а - перекрывание электронных оболочек;

б - карта электронной плотности; в – сечение атомных и молекулярной электронных плотностей вдоль оси молекулы.

Накопление электронной плотности в межъядерной области относительно простого наложения атомных электронных плотностей является в конечном счете причиной их связывания.

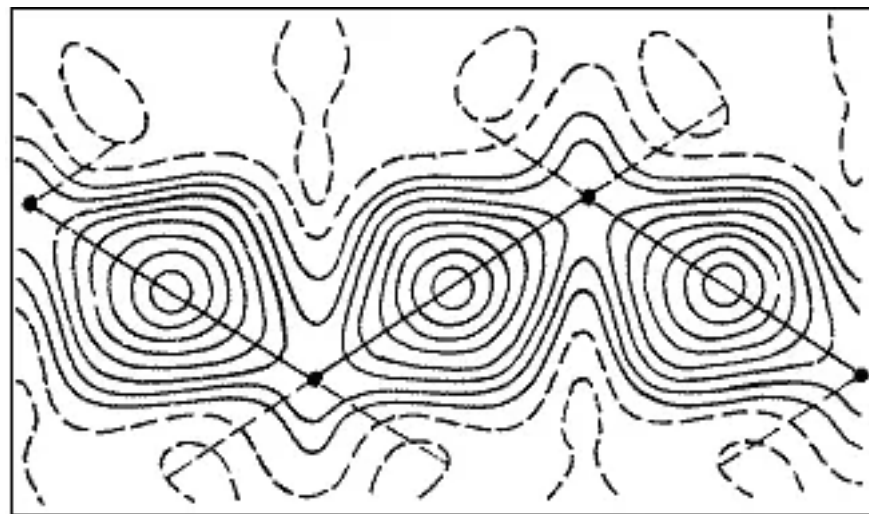
Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

- Наиболее простое объяснение происхождения плотности перекрывания можно дать на основе метода молекулярных орбиталей в форме линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)

$$\psi_{AB} = \varphi_A + \varphi_B$$

$$\psi_{AB}^2 = \varphi_A^2 + 2\varphi_A\varphi_B + \varphi_B^2$$

- Именно эта добавочная электронная плотность центрируется в области между атомами, и если атомы А и В химически одинаковы, то точно посередине между ними.



Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

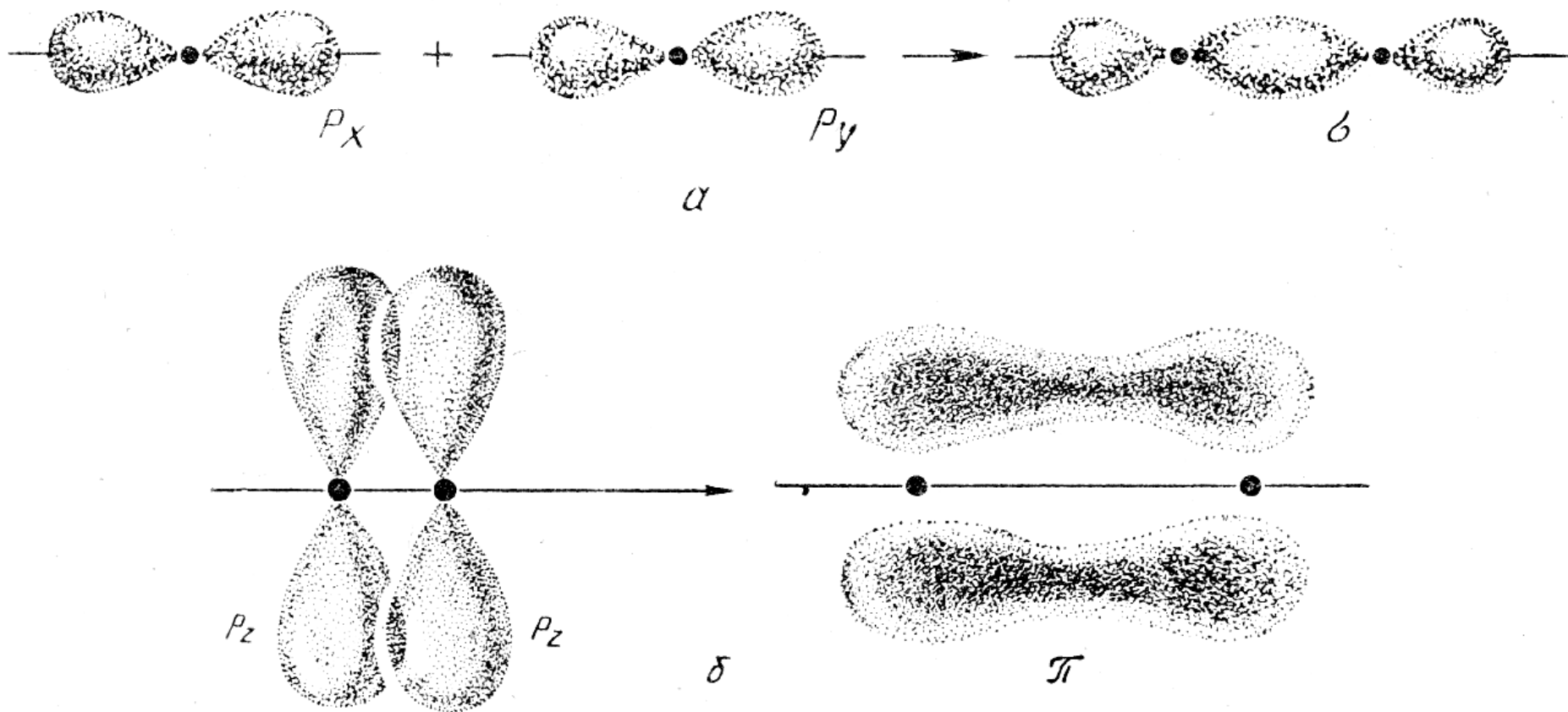


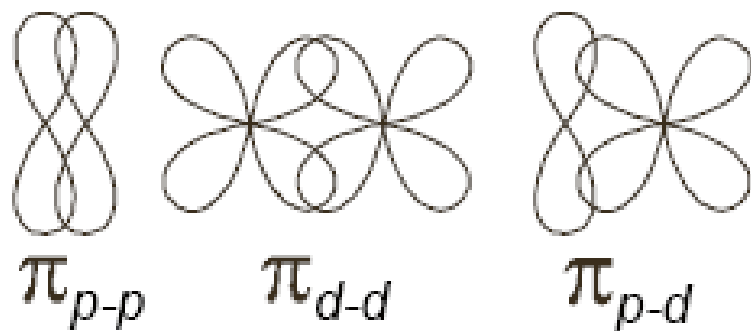
Схема перекрывания и распределения валентных p -электронов:

a - образование σ -связи;

b - боковое перекрывание двух p -орбиталей при образовании π -связи

Ковалентные связи образуются обычно за счет сильного перекрывания атомных орбиталей и в случае участия p - и d -функций имеют строго **направленный** характер.

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей



образование различных типов π -связи

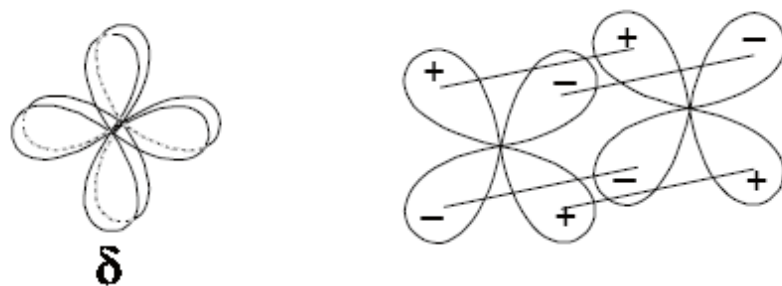


Рис. 5.5. Схема образования δ -связей

образование δ -связи

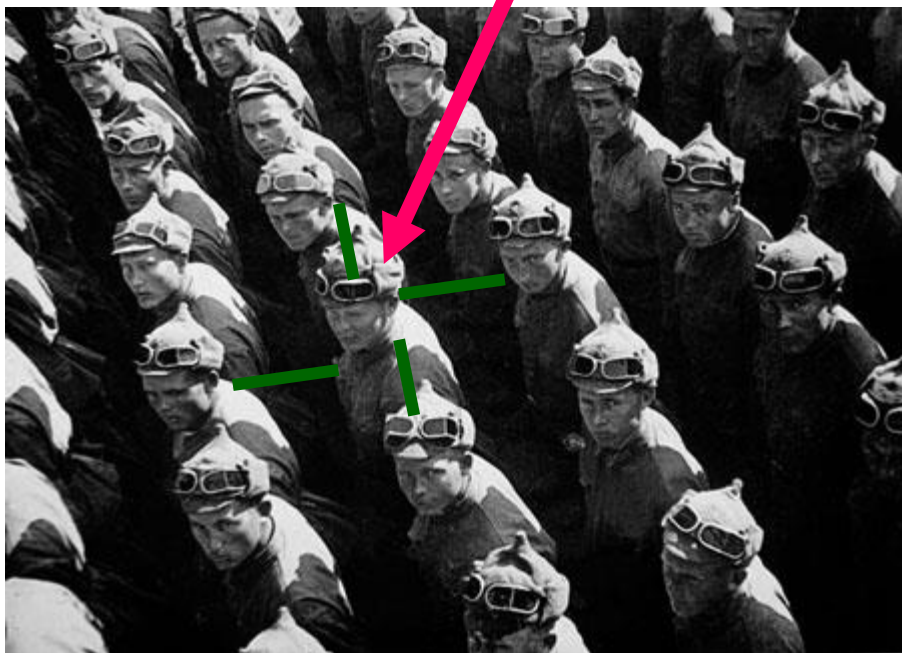
Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

Механизм образования связи за счет электронных облаков с антипараллельными спинами называется обменным.

Кроме обменного известен еще донорно-акцепторный механизм образования ковалентных связей. В этом случае ковалентная связь может образовываться не только за счет перекрывания одноэлектронных облаков, но и за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого (акцептора).

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

Число соседей центрального атома в ковалентной связи и геометрия окружения строго определяется взаимной ориентацией орбиталей, их заселенностью и не зависит от соотношения геометрических размеров атомов



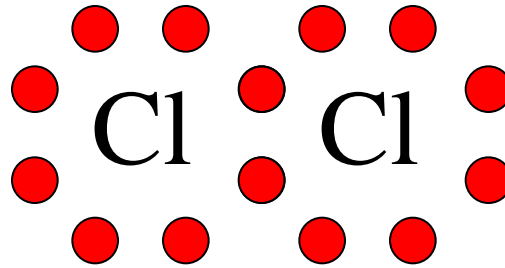
Ковалентная связь
направленная
и насыщаемая

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

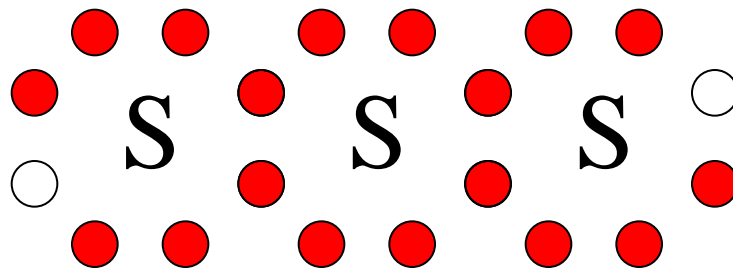
Каждая ковалентная химическая связь имеет определенные качественные или количественные характеристики. К ним относятся:

1. **Насыщаемость.**
2. Энергия связи.
3. Длина связи.
4. Полярность связи.
5. Кратность связи.
6. **Направленность связи.**

А как определить число соседей?



У атома Cl 7e → ему необходим 1 электрон, чтобы путем обобществления его достроить свою оболочку до завершенной → если сосед тоже Cl (простые в-ва) то сосед нужен 1



У атома S 6e \rightarrow ему необходимо 2 электрона, чтобы путем обобществления их достроить свою оболочку до завершённой \rightarrow если сосед тоже S (простые в-ва) то соседей надо 2 \rightarrow КЧ цепь или кольцо

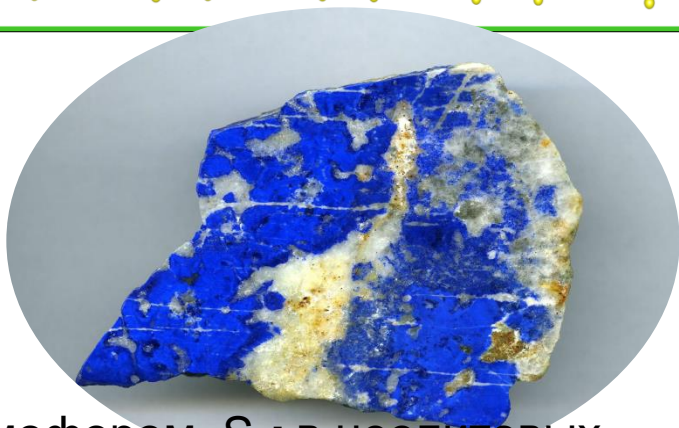
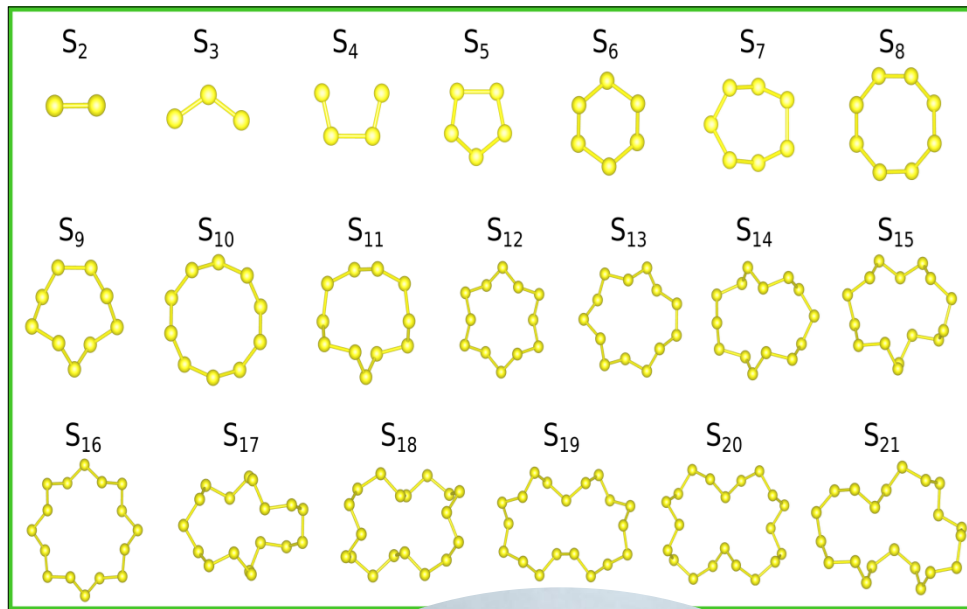
Правило Юм-Розери:

(простые вещества с ковалентной связью)

Число ближайших соседей

$$\text{КЧ} = 8 - N$$

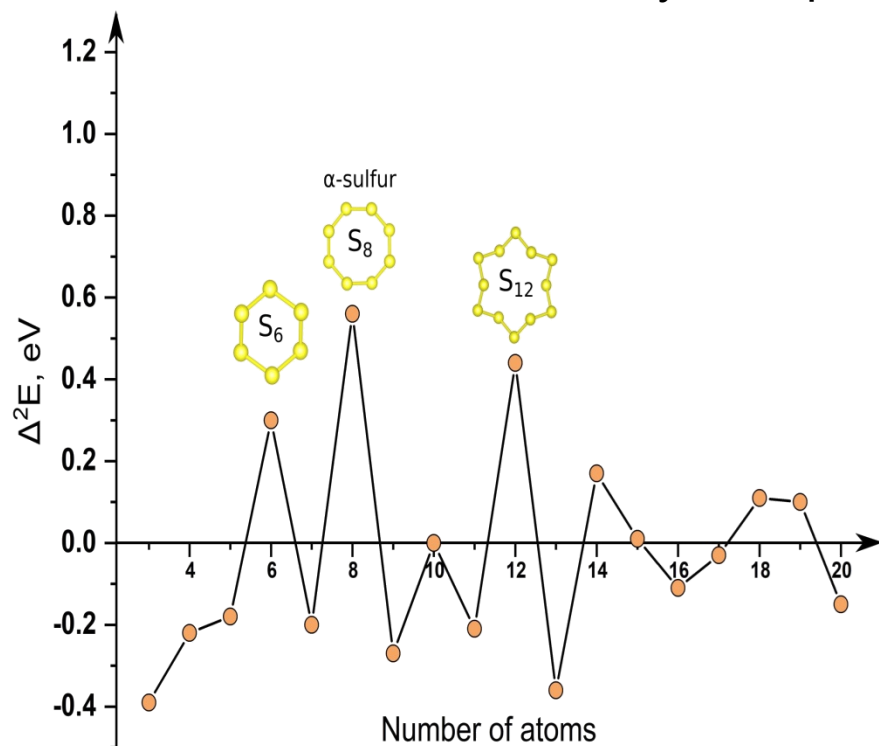
Аллотропные модификации серы (VI гр.)



ион-хромофором S₃⁻ в цеолитовых полостях отвечает за синий цвет, лазурита

Кластеры, содержащие до 4 атомов серы включительно представляют собой цепочки, начиная с 5 - кольца

Стабильность молекулы серы

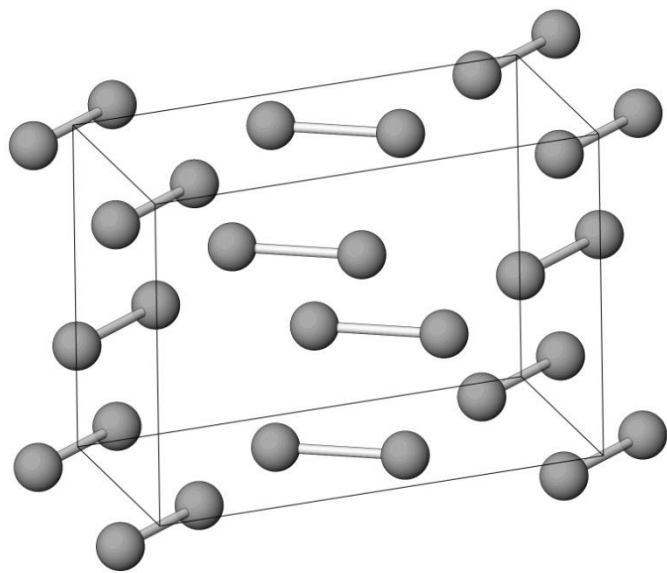


Результаты опубликованы: M. Fedyaeva, S. Lepeshkin and Artem R. Oganov, PCCP, 2023, 25, 9294-9299, DOI: 10.1039/D2CP05498A

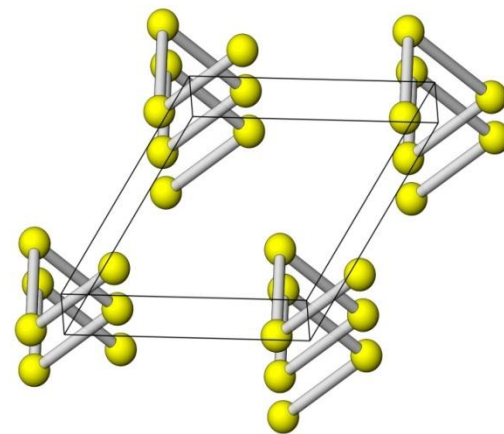
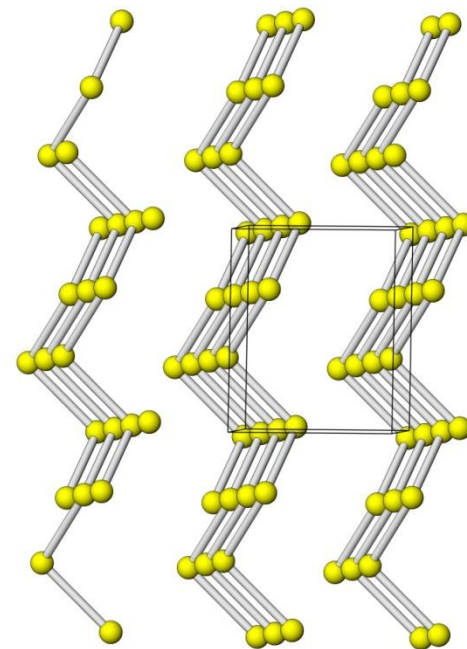
правило Юма-Розери



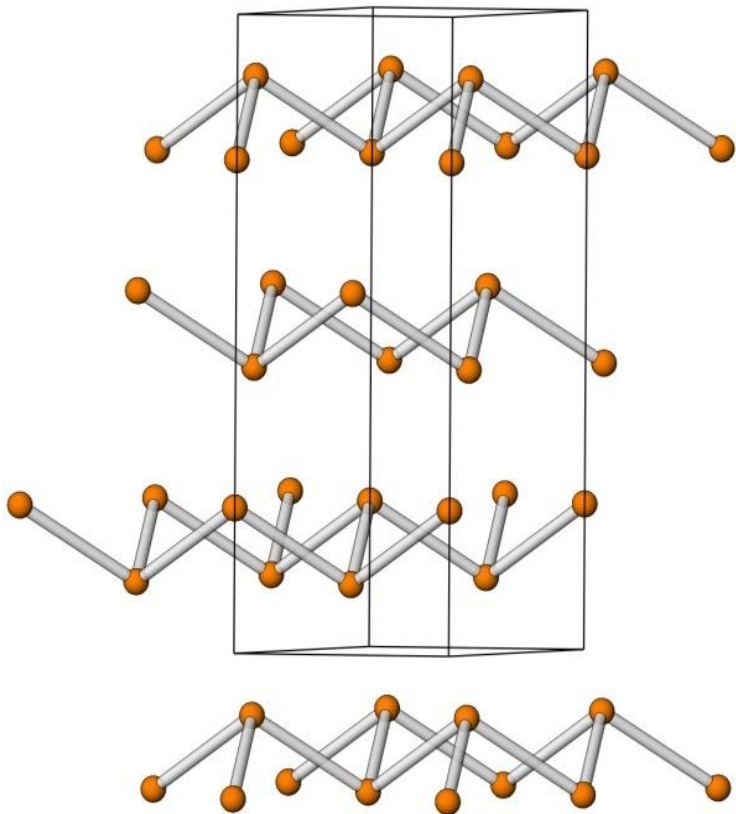
Юм-Розери, Уильям (англ. William Hume-Rothery, 1899-1968) английский металловед, внесший значительный вклад в изучение кристаллического строения металлов и сплавов. Установил, что кристаллическая структура сплавов определяется соотношением радиусов атомов компонентов, числом валентных электронов и разницей электро-отрицательностей, что позволило сформулировать правила Юм-Розери, определяющие закономерности образования твердых растворов.



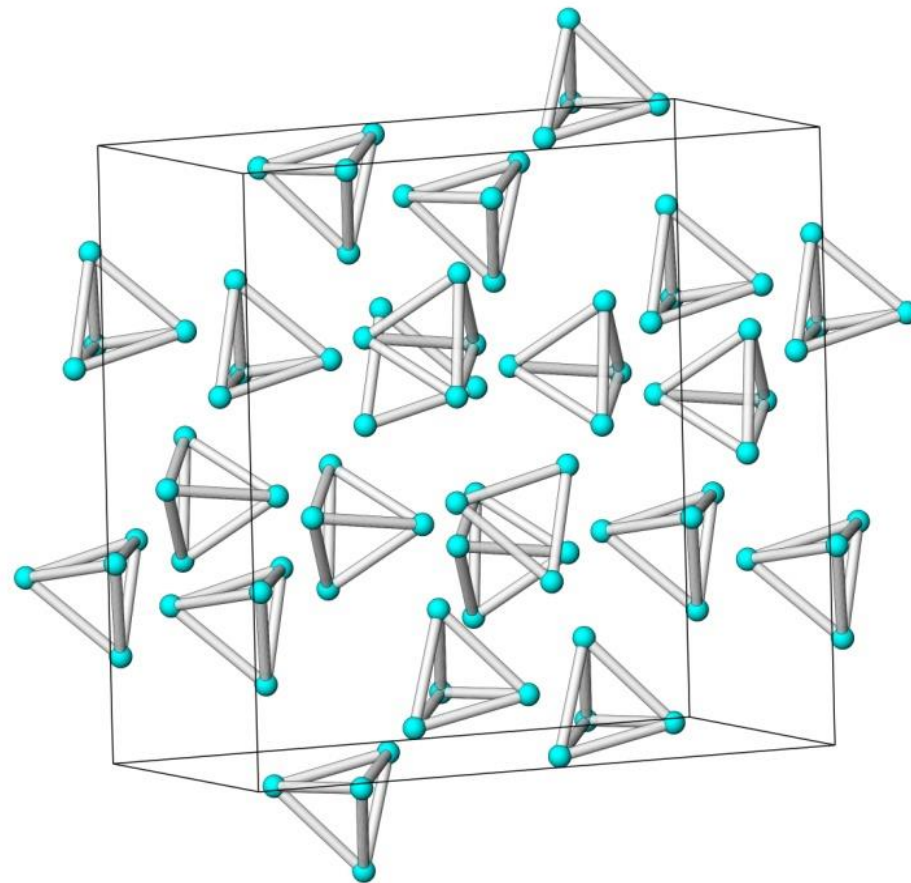
Структура кристаллического
хлора ($N=7$; $KЧ=1$)



Структура **селена** ($N=6$;
 $KЧ=2$)

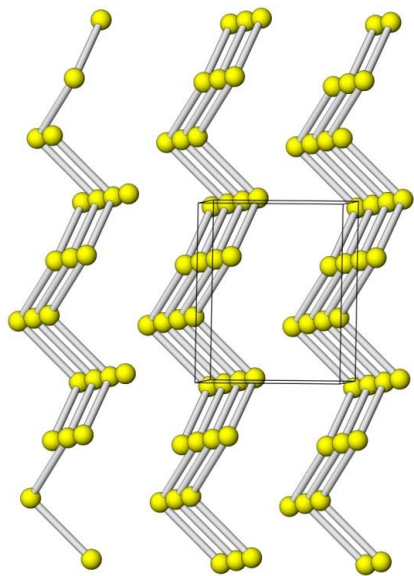


Структура **мышьяка**
($N=5$; $KЧ=3$)

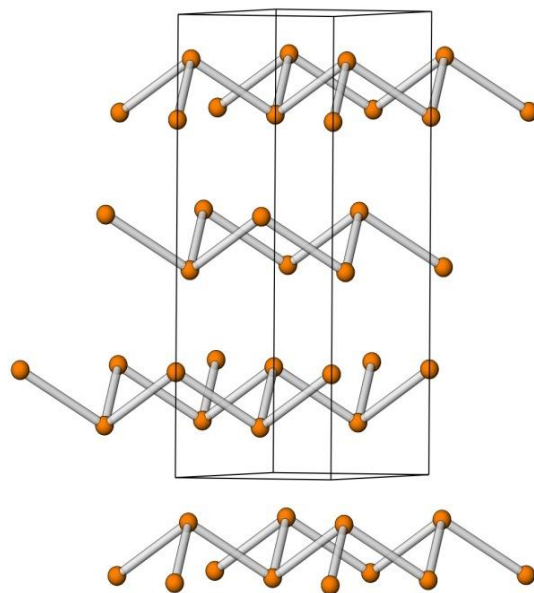


Структура **белого фосфора**
($N=5$; $KЧ=3$)

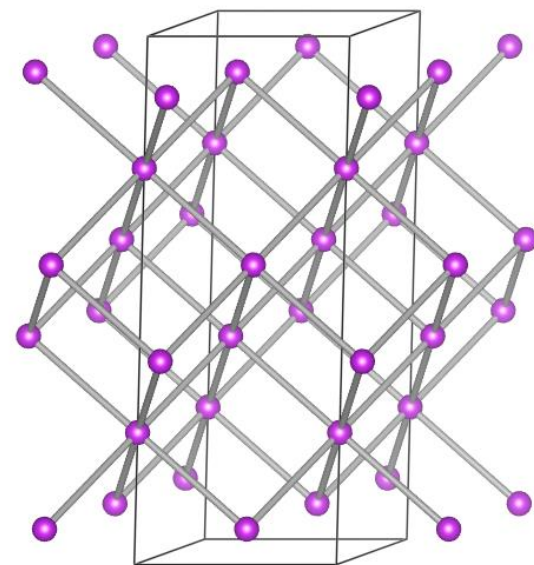
Возрастание степени ионности связи сопровождается увеличением координационного числа



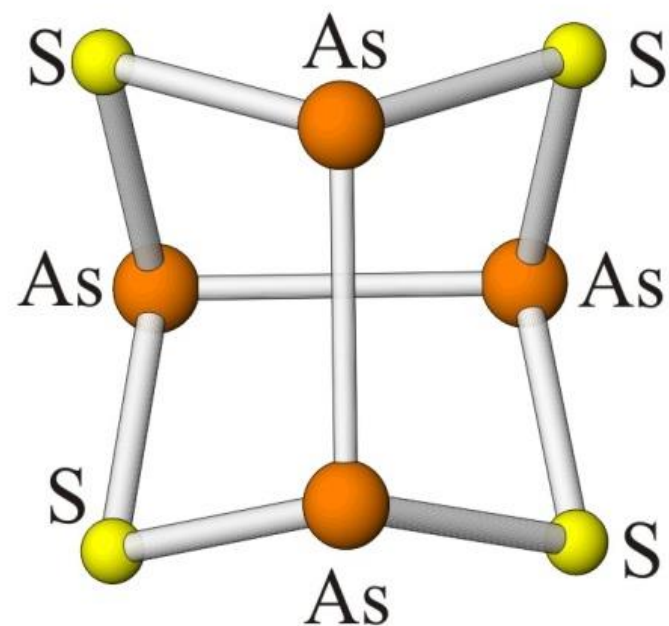
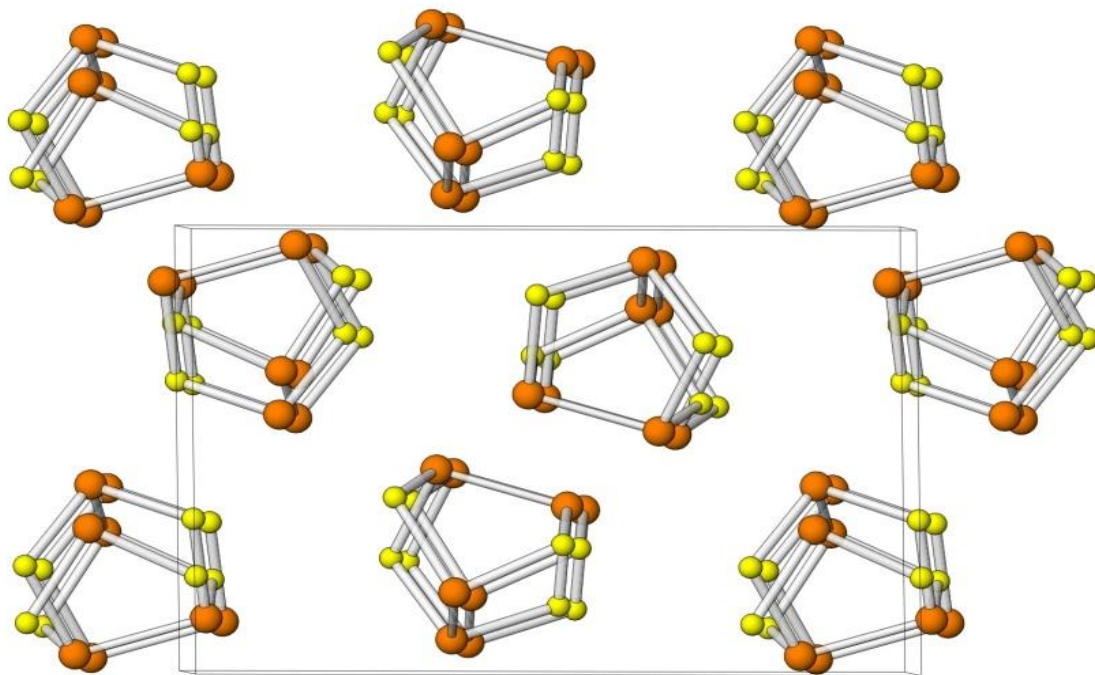
Структура **селена**
($N=6$; $KЧ=2$)



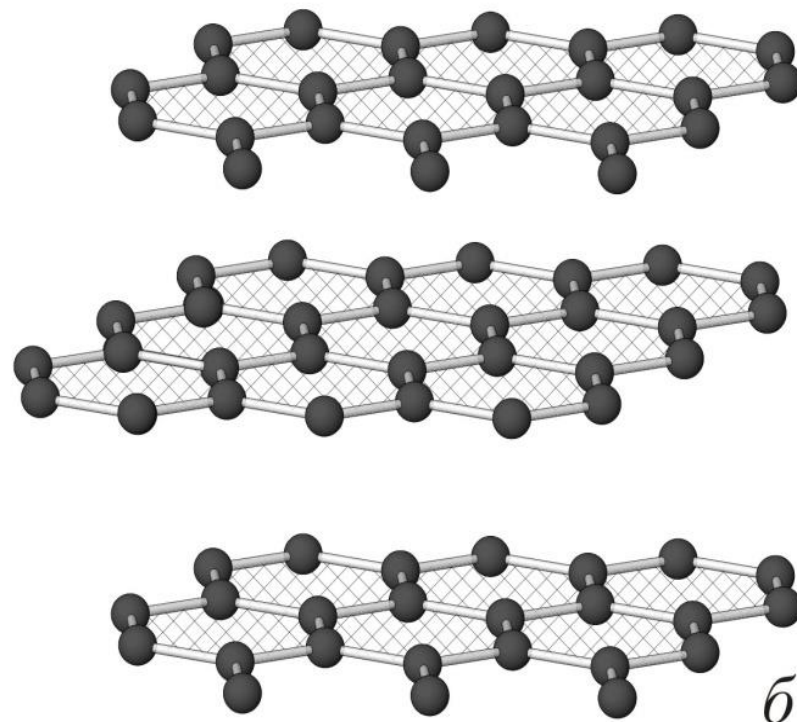
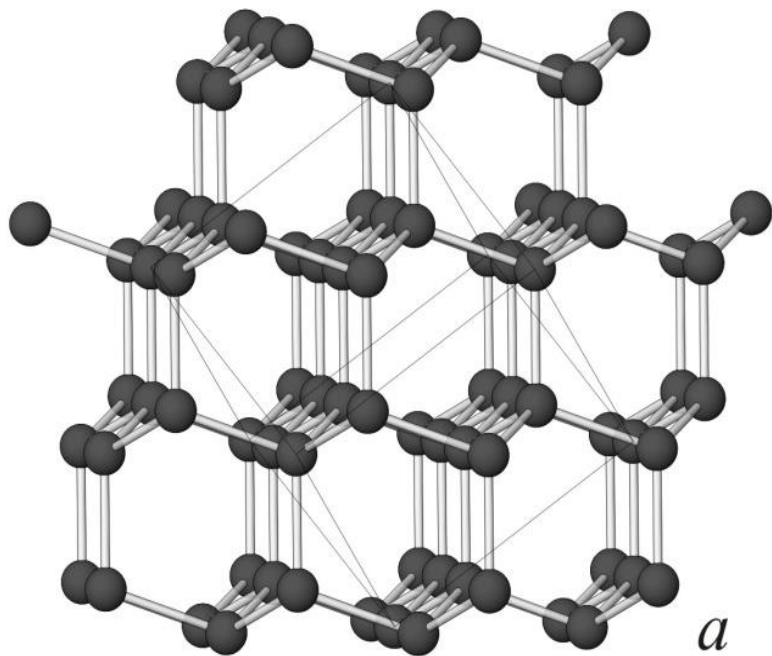
Структура **мышьяка**
($N=5$; $KЧ=3$)



Структура **висмута**
($N=5$; $KЧ=6$)

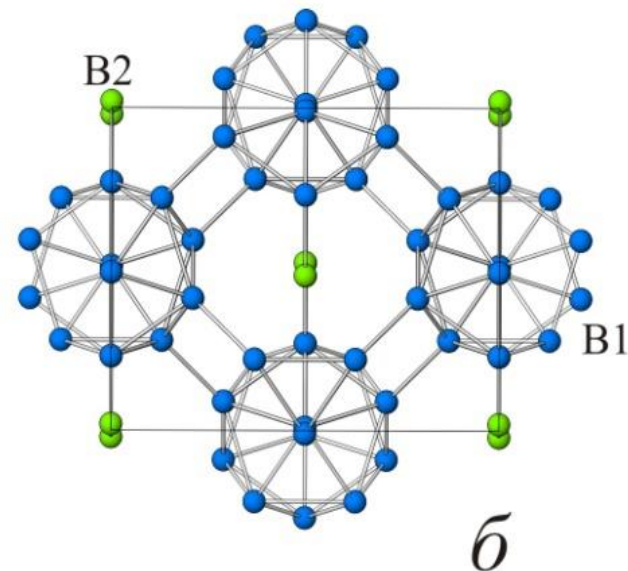
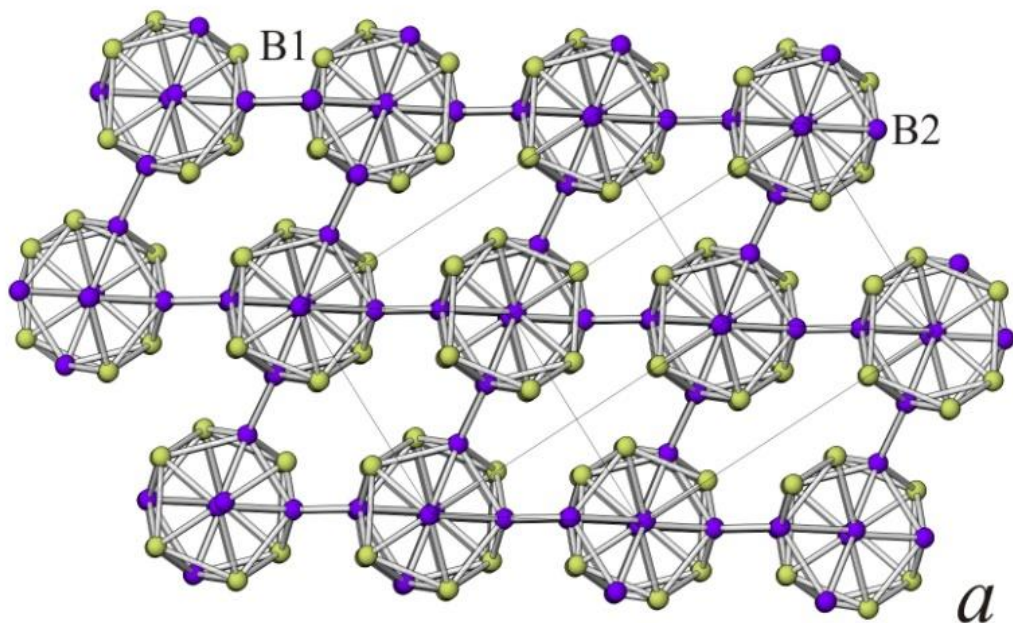


Кристаллическая структура реальгара AsS (As_4S_4) (а);
молекула As_4S_4 в структуре реальгара (б).



Структура алмаза (а) графита (б), ($N=4$; $KЧ=4$)

Есть еще неметалл в 3 группе В... Итак, **5 соседей? L_5 ?**



Кристаллические структуры бора:
а) α -В модификация б) γ -В₂₈ модификация

Ковалентная связь. Теория направленных валентностей

По периоду энергия связи растет

	Na ₂	Si ₂	P ₂	S ₂	Cl ₂
E _в , ккал/моль	17	35	39	42	57
E _{св} , кДж/моль	71.1	146.4	163.2	175.7	238.5

Сверху вниз – уменьшается (обычно)

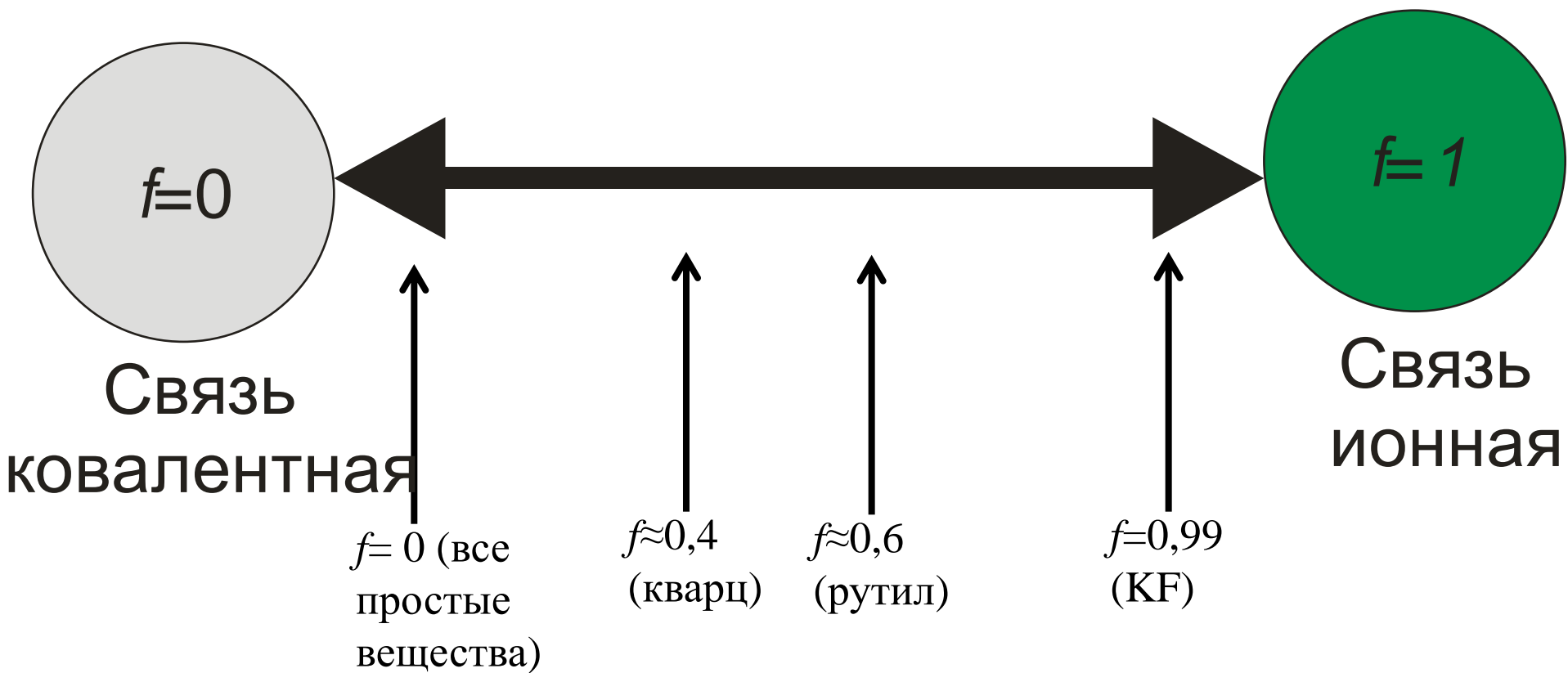
Энергии связей некоторых двухатомных молекул

Молекула	E _{св} , ккал/моль	E _{св} , кДж/моль
H ₂	103	430.95
Li ₂	25	104.6
Na ₂	17	71.1
K ₂	12	50.2
Rb ₂	11	46.0

Степень ионности связи

- Связи между неодинаковыми атомами и поэтому не могут быть предельно ковалентными: электронная пара в большой степени должна принадлежать одному из партнеров. Это справедливо во всех случаях, когда свойства связанных друг с другом атомов различны. Только если такое различие очень велико (свойства атомов полярны), возникает ионная связь.
- Для того чтобы охватить все возможные переходы между предельно ионной и предельно ковалентной связями, Л. Полинг ввел в 1933 г. понятие *степени ионности f* химической связи, которая может изменяться от 1 или 100% для первого случая до 0 - для второго

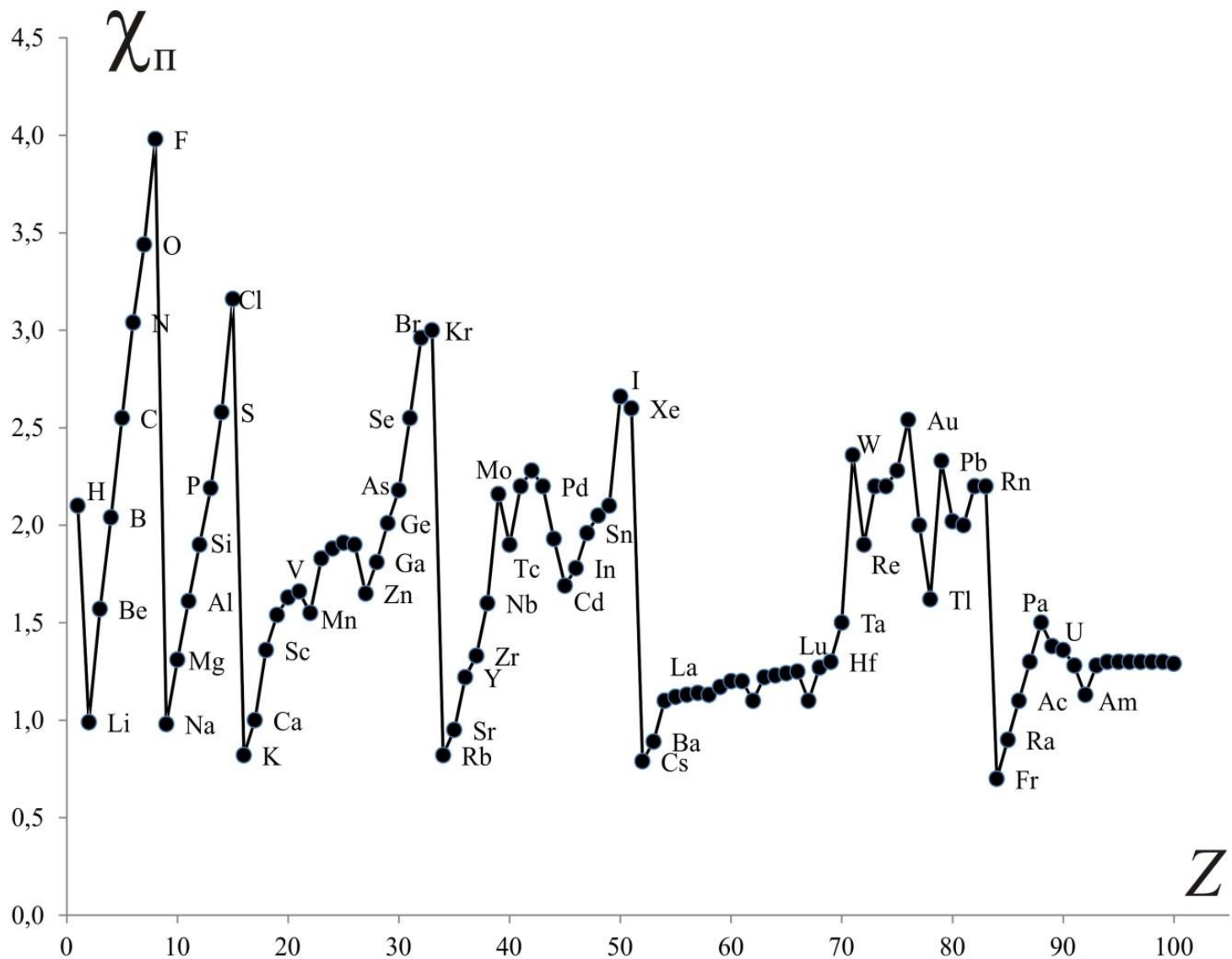
Ионно-ковалентная связь



Степень ионности связи

- Напомним, что Полинг построил термохимическую шкалу ЭО, выбрав произвольную точку отсчета таким образом, чтобы ЭО элементов второго периода от Li до F находились в диапазоне от 1,0 до 4,0
- Между ЭО Полинга и орбитальной ЭО Малликена существует приближенная пропорциональность:

$$\chi_{\text{М}} / \chi_{\text{П}} \cong 2,8 \text{ эВ}$$



Периодическая зависимость электроотрицательностей элементов в шкале Полинга

Степень ионности связи

Полинг предложил следующее уравнение для оценки степени ионности связи **(для молекулы!!!!)** :

$$f(AB) = 1 - \xi = 1 - \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2]$$

α - эмпирический параметр, равный приблизительно 0,2

Задача

Электроотрицательность по Полингу атома N = 3; атома B=2.
Оцените степень ионности связи молекулы BN

Решение

$$f(AB) = 1 - \xi = 1 - \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2]$$

$$\Delta\chi = 1$$

$$\Delta\chi^2 = 1$$

$$\exp(-0,2) = 0,82$$

$$f = 1 - 0,82 = 0,18 \quad (\text{Т.е. заряд } B = 3 * 0,18 = 0,54e)$$

Степень ионности связи

(для кристалла)

Уравнение примет следующий вид:

$$f(AB) = 1 - (z/\nu) \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2]$$

α - эмпирический параметр, равный приблизительно 0,2

Z – валентность

ν – координационное число в структуре

Задача

Электроотрицательность по Полингу атома N = 3; атома B=2.
Оцените степень ионности связи кристалла высокобарной модификации BN (структурный тип сфалерита)

Решение

$$f(AB) = 1 - (z/\nu) \exp[-\alpha(\Delta\chi)^2]$$

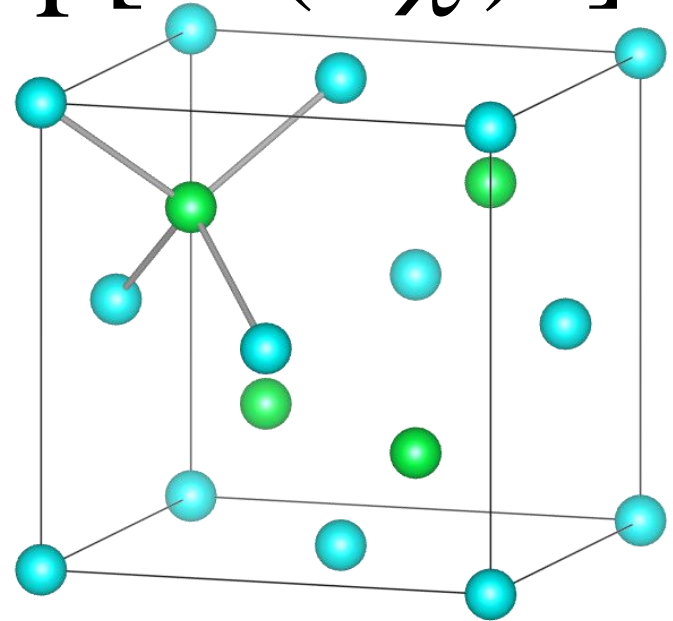
$$\Delta\chi = 1$$

$$Z=3 \quad \nu=4$$

$$\Delta\chi^2 = 1$$

$$\exp(-0,2) = 0,82$$

$$f = 1 - 3/4 * 0,82 = 1 - 0,61 = 0,39 \quad (\text{Т.е. заряд } B = 3 * 0,39 = 1,17e)$$

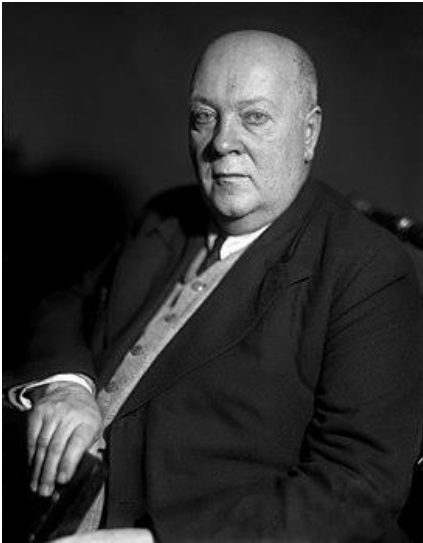


Степень ионности связи

Сопоставление различных оценок степени ионности некоторых кристаллов АВ

К-лл	ϵ_{II}	ϵ_{y}	ϵ_{Φ}	К-лл	ϵ_n	ϵ_{y}	ϵ_{Φ}
BN	0.39	0.27	0.256	CuCl	0.82	0.87	0.746
BeO	0.81	0.63	0.602	SrO	0.93	0.84	0.926
LiF	0.98	0.97	0.915	GaAs	0.26	0.37	0.310
MgO	0.88	0.79	0.841	ZnSe	0.57	0.57	0.676
AlP	0.25	0.39	0.307	CdS	0.59	0.61	0.685
NaCl	0.94	0.95	0.935	AgCl	0.82	0.89	0.85
KF	0.99	0.98	0.955	InSb	0.25	0.37	0.321
ZnS	0.59	0.58	0.623	RbI	0.92	0.96	0.95

Энергетическая кристаллохимия



Ферсман А.Е. 1883 -1945

Российский и советский
минералог, кристаллограф,
геохимик, профессор, академик
РАН и вице-президент АН СССР.

В 1920 году стал одним из инициаторов создания Ильменского минералогического заповедника [государственный заповедник](#)

Организатор комплексных геологических экспедиций. Экспедиции А. Е. Ферсмана открыли Мончегорское медно-никелевое месторождение, Хибинские месторождения апатита [дник](#)

Энергетическая кристаллохимия

Память [править | править код]

В честь А. Е. Ферсмана были названы:

Минералы

- ферсманит $[(Ca,Na)_4(Ti,Nb)_2Si_2O_{11}(F,OH)_2]$ — титано-ниобиевый силикат щелочных пегматитов, Хибины.^[40]
- ферсмит $[(Ca,Ce,Na)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_6]$ — кальций-ниобиевый окисел карбонатитов, Южный Урал.^[41]

Учреждения

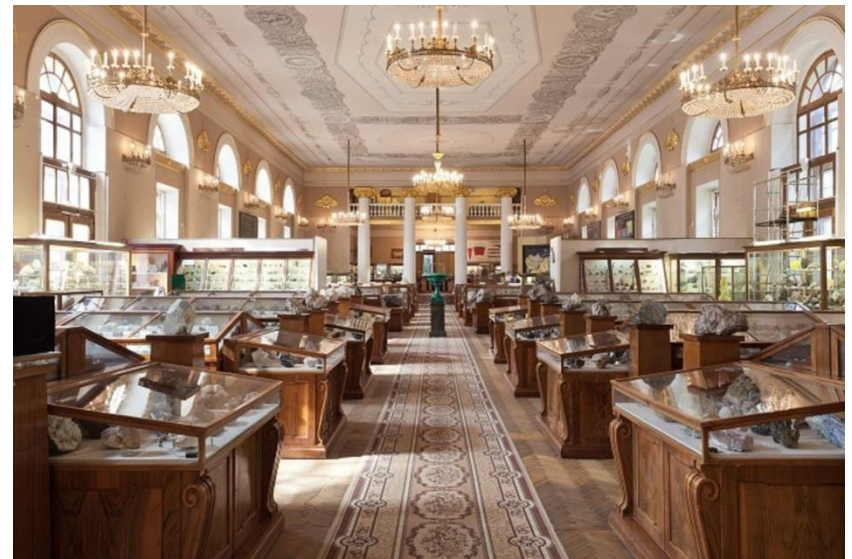
- Минералогическому музею РАН, одному из наиболее известных минералогических музеев мира и крупнейший в России, в 1955 году присвоено имя А. Е. Ферсмана.^[42]
- Учебно-исследовательская лаборатория геохимии окружающей среды им. А. Е. Ферсмана географического факультета РГПУ им. А. И. Герцена.^[43]
- Минералогический музей в деревне Мурзинка в Свердловской области.^[44]
- Геологический музей в школе № 16 города Каменск-Уральский (1965—2010); переименован.^[45]
- Средняя школа-интернат в посёлке Ферсманово Добровского сельского совета Симферопольского района (названа именем учёного в 1970-х годах по решению Крымского облисполкома).

Научные награды

- 1946 — Премия имени А. Е. Ферсмана АН СССР / РАН;^[46]
- Медаль имени А. Е. Ферсмана «За заслуги в геологии», Российское геологическое общество.^[47]

Топонимика

- Кратер Ферсман на Луне (17,9°; -126,06°), диаметр 148,14 км.
- Перевал Ферсмана — Хибины.^[48]



Энергетическая кристаллохимия



Урусов В.С. 1936 - 2015

Основатель энергетической
кристаллохимии минералов -
нового раздела в
кристаллохимии.

Автор около 500 научных работ, в том числе 5 монографий и 5 учебников и учебных пособий. Лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники. Заслуженный деятель науки РФ.

В честь В. С. Урусова назван минерал урусовит —
алюмоарсенат меди $\text{Cu}[\text{AlAsO}_5]$.

- *Для ковалентных* – в отличие от ионных кристаллов, в которых сферическое кулоновское поле приводит к делокализации электронных пар и отсутствию четко направленных связей, ведущим фактором становится *направленность* химических связей, которая обуславливает как КЧ, так и геометрическую конфигурацию ближайшего окружения - тип КП.

- *В качестве меры* направленного характера химической связи между атомами можно использовать среднее главное квантовое число n^{\sim} наружных занятых электронных оболочек.

Сортировочные диаграммы
для выбора структурного типа
в случае частично-
ковалентного характера связи

- *По мере увеличения $n\tilde{}$* - атомные орбитали, участвующие в образовании связей, и, следовательно, сами связи постепенно теряют свою направленность.

- *Однако* это свойство зависит не только от $n\tilde{}$, но и от разности электроотрицательностей атомов - партнеров $\Delta\chi$.

- *По мере возрастания $\Delta\chi$* связи становятся все более ионными, т. е. ненаправленными, вне зависимости от величины $n\tilde{}$. Диаграмма $n\tilde{}-\Delta\chi$, характеризующая поля устойчивости в этих координатах определенных структурных типов называется диаграммой *Музера-Пирсона*

- На диаграмме $n\sim-\Delta\chi$ четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюрцит) занимают свои поля.

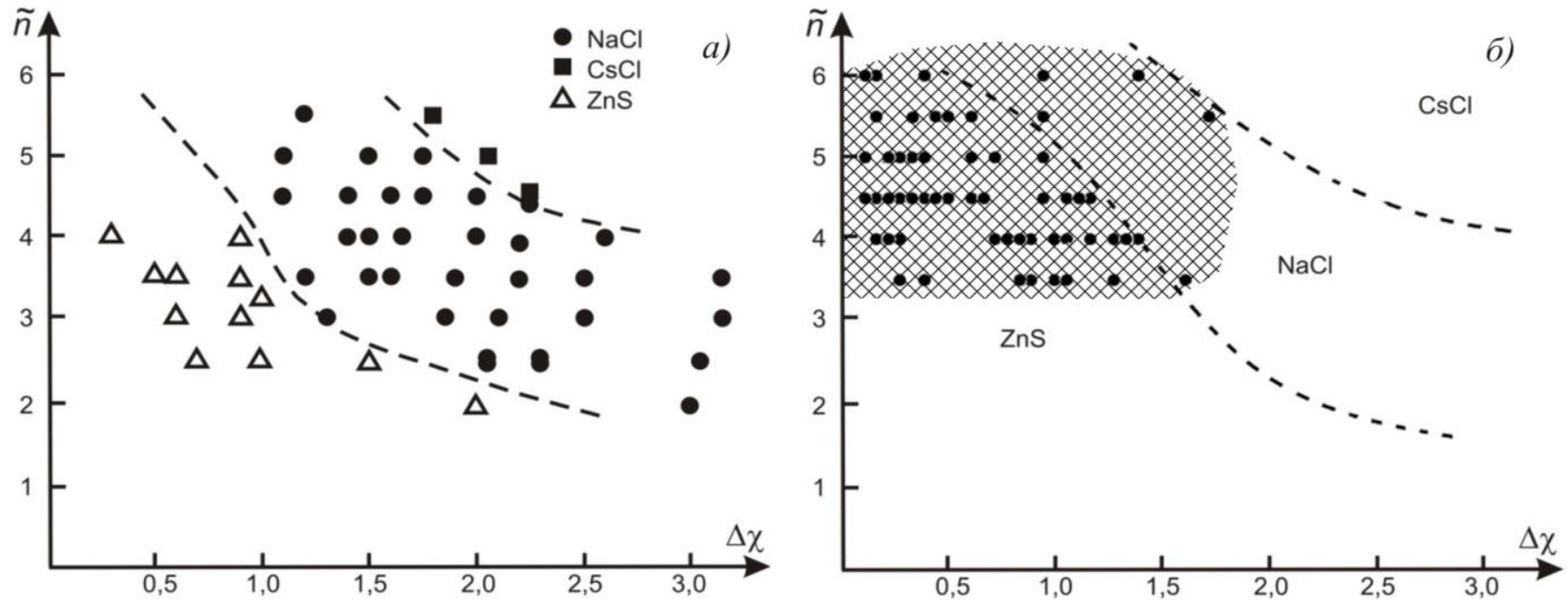
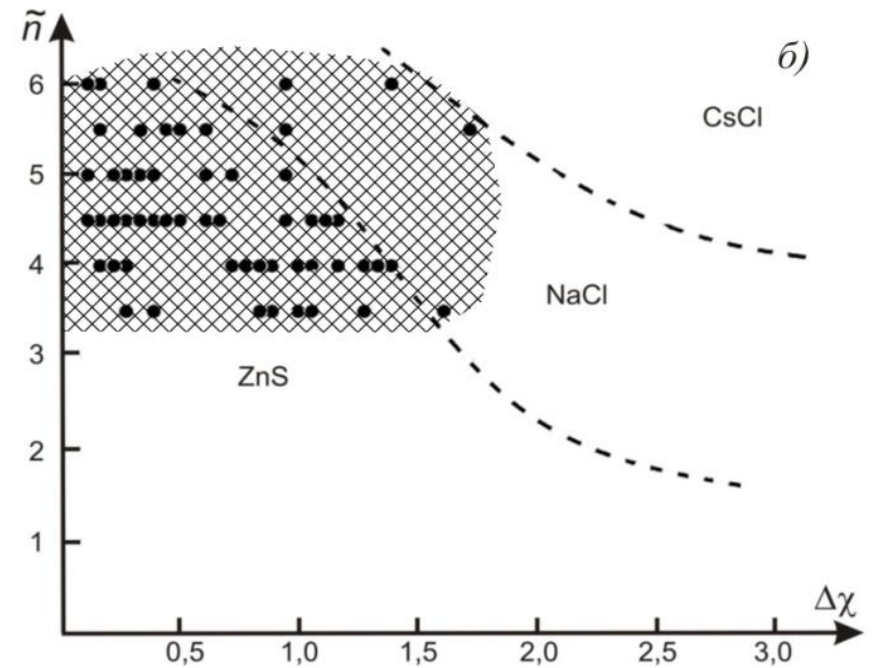
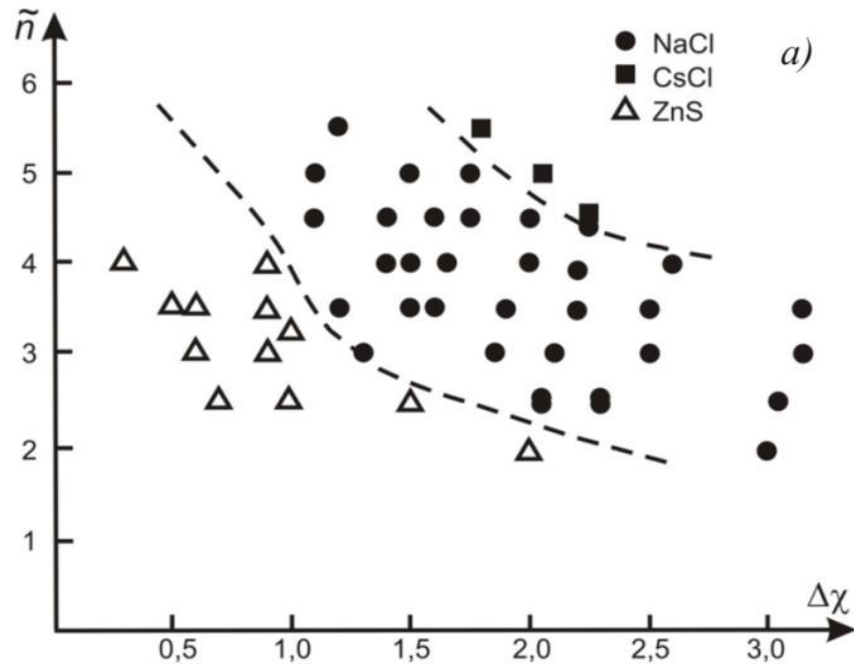
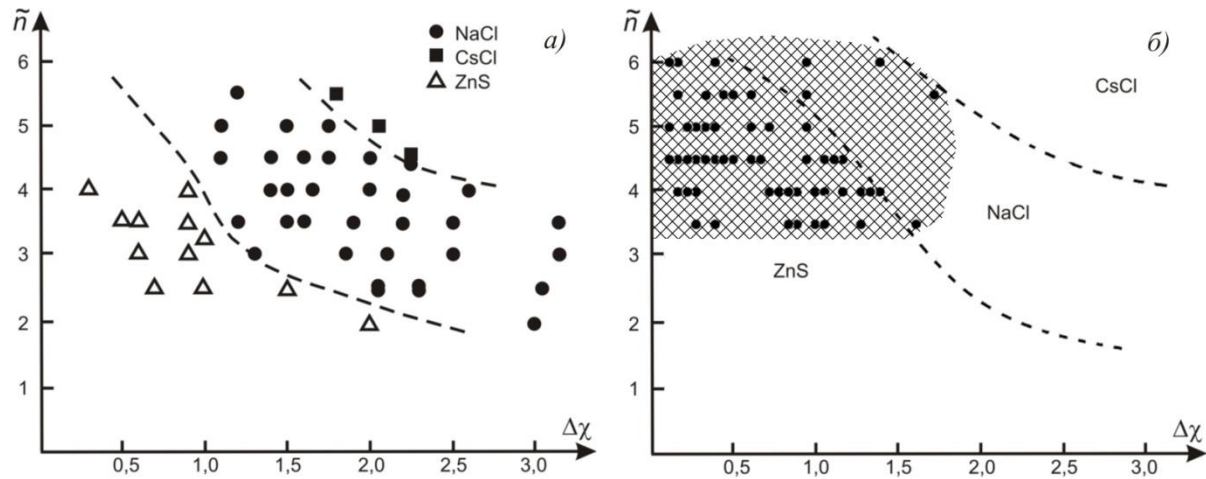


Диаграмма Музера-Пирсона для MX соединений. a) поля устойчивости структурных основных типов согласно [Mooser and Pearson, 1959]: тип NaCl (соединения показаны кружками), тип CsCl (квадраты), тетраэдрические структуры типа сфалерита и вюрцита (треугольники)

- На диаграмме $\tilde{n}-\Delta\chi$ четыре важнейших структурных типа MX - (CsCl) (NaCl), (сфалерит), (вюртцит) занимают свои поля.



б) Положение на диаграмме соединений структурного типа NiAs (заштрихованная область, данные работы [Еремин и др., 2019]).



Правее и выше (большие \tilde{n} и $\Delta\chi$) находится область стабильности CsCl - структуры с высокими КЧ (8:8) и ионностью связи

- Левее и ниже других (малые \tilde{n} и $\Delta\chi$) - область стабильности (сфалерит) с низкими КЧ (4:4) и высокой долей ковалентности связи.

Как, например, по диаграмме Музера-Пирсона определить, к какому структурному типу принадлежит кристаллическая структура *известиты* CaO .

Решение. Для решения задачи необходимо оценить среднее главное квантовое число и разность электроотрицательностей атомов кальция и кислорода.

Понадобится таблица электроотрицательностей химических элементов в безразмерной шкале Полинга.

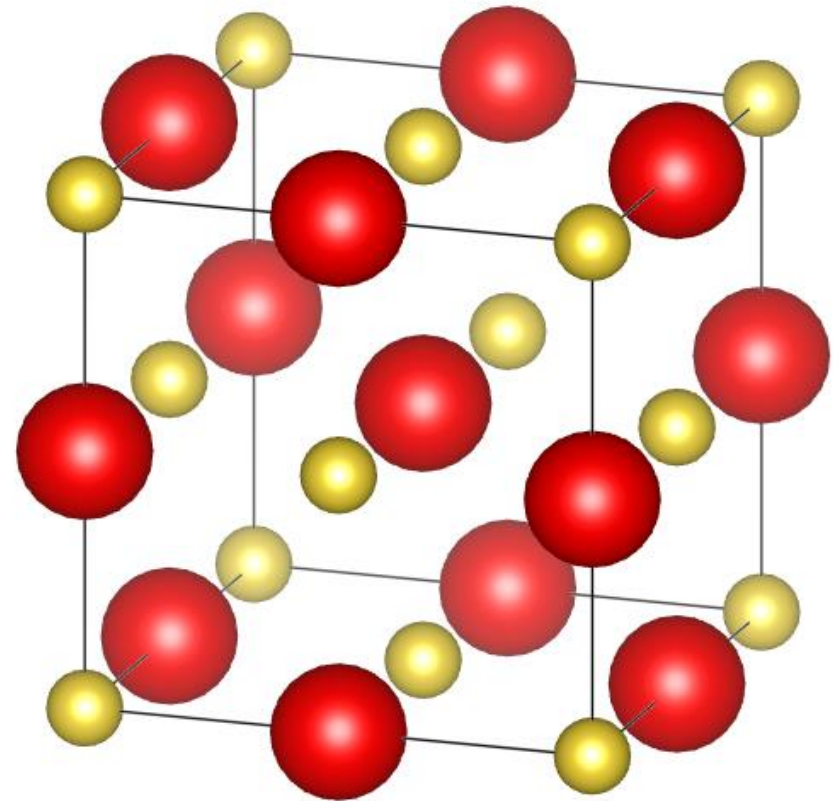
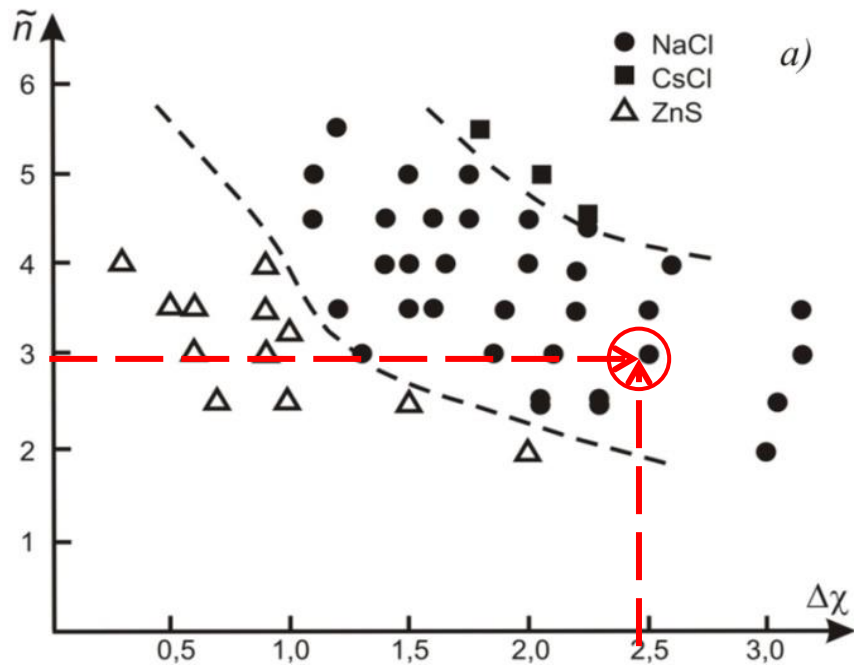
Относительная электроотрицательность в шкале Полинга

1																	18	
1	H 2.20											He						
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 2.10	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup			
			Lanthanides	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm	Sm 1.17	Eu	Gd 1.20	Tb	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb	Lu 1.0	
			Actinides	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

$\Delta\chi$ (Ca-O) в шкале Полинга = $|3,4 - 1| = 2,4$

$$n \text{ ср. CaO} = 4(n_{\text{Ca}}) + 2(n_{\text{O}}) = 3.$$

Кристаллическая структура извести CaO



Построение точки с координатами 2,4 – 3,0 показывает, что она попадает в поле устойчивости структурного типа NaCl !

Правила для ковалентных кристаллов.

- На диаграмме $n \sim \Delta\chi$ важнейшие структурные типы MX_2 занимают свои поля.

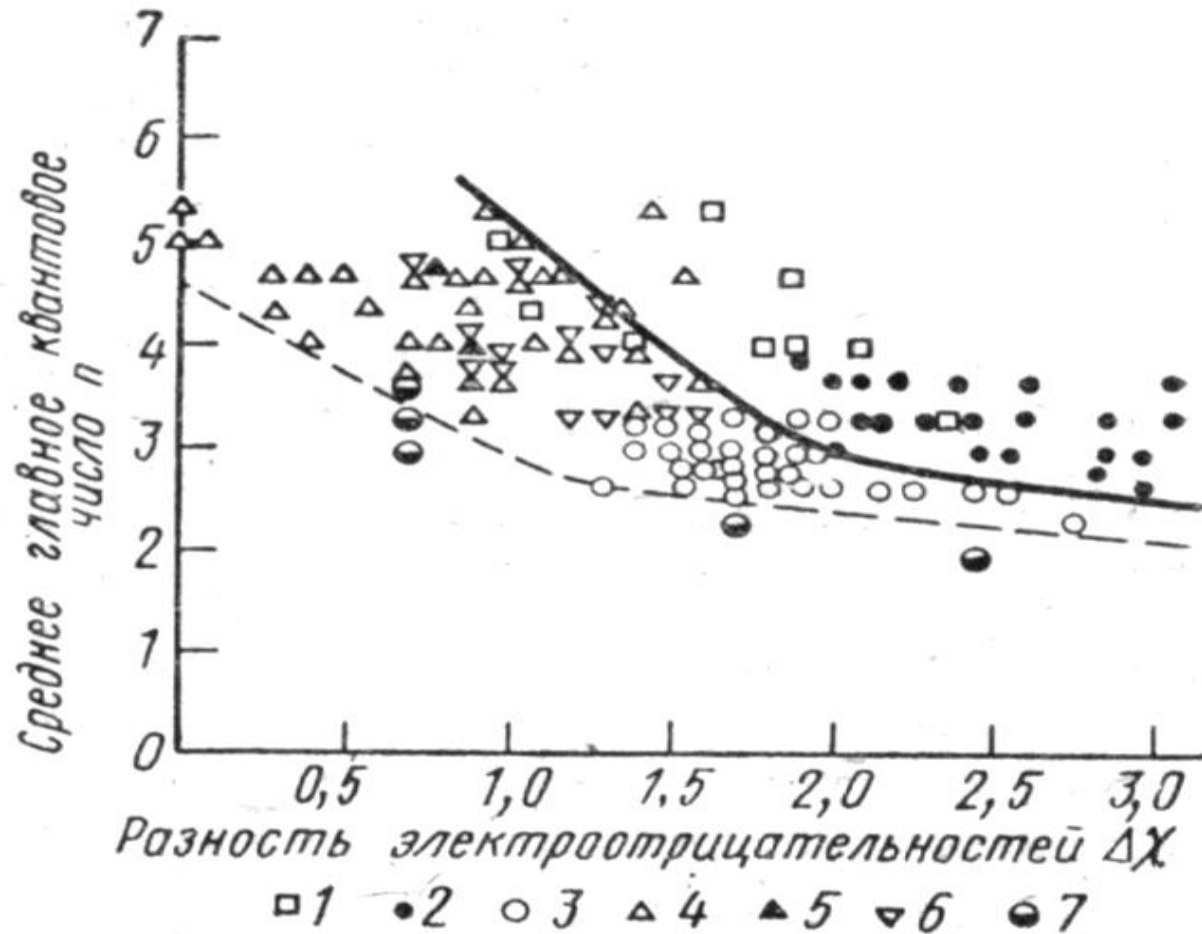


Диаграмма Музера-Пирсона для MX_2 . Структурные типы: 1 - котуннит $PbCl_2$, 2 - флюорит, 3 - рутил, 4 - CdI_2 , 5 - MoS_2 , 6 - $CdCl_2$, 7 - GeS_2 и различные модификации SiO_2 . КЧ катионов уменьшаются от 9 до 4 в этом ряду.

Правило Юм-Розери -
простейший случай
так называемой серии
правил ОКТЕТА
(греч. Окта – 8)

Если не простое вещество
а бинарное соединение?

- *Правило Юма-Розери* для бинарных соединений трансформируется в *правило Х. Гримма и А. Зоммерфельда*
- *Правило Гримма и Зоммерфельда* - существует особая устойчивость структуры типа сфалерита (вюртцита), если сумма номеров группы $N_M + N_X = 8$.

Другими словами, атомы М и Х так расположены в Периодической системе, что атом М на столько клеток предшествует атомам IV группы Si, Ge, Sn, на сколько клеток позади них расположен атом Х

Правила для ковалентных кристаллов.

- *Отношение n/t* можно назвать также «*концентрацией валентных электронов*» (VEC).

Это правило легко понять с точки зрения теории направленных валентностей, если допустить sp^3 -гибридизацию валентных оболочек обоих партнеров, что и приводит к тетраэдрической конфигурации окружения. Четыре связи между атомом и его ближайшими соседями оказываются ординарными σ -связями, и на каждый из них размещаются два валентных электрона.

• *Отметим, что* правило Гримма-Зоммерфельда *не выполняется* для соединений переходных металлов. Так, TiC и ScN имеют структуру типа NaCl, а не ZnS

• *В более общей форме* правило Гримма - Зоммерфельда можно выразить как:

$$n_e/m = 4,$$

где n_e - число валентных электронов,

m - число атомов на формулу соединения

Нормальные валентные соединения

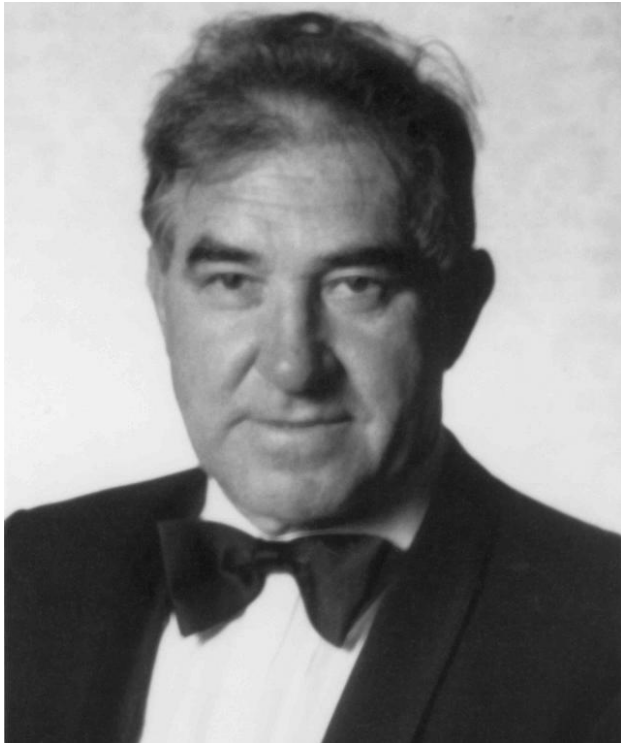


Что такое нормальные валентные
соединения?

Термин в кристаллохимию впервые ввел
Эрвин Партэ

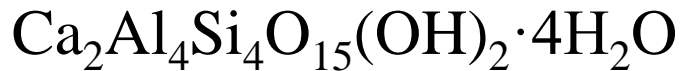


Эрвин Парте



Минерал партэиит был назван в его честь.

Формула:



Парте, дал широкое обобщение многим важным основам, преимущественно по полупроводниковым материалам. Книги «Кристаллохимия тетраэдрических структур», «Элементы неорганической структурной химии» были переведены на многие языки мира.

Парте, был очень активным и самым ценным членом международного союза по кристаллографии фазовых переходов. Он также работал в международном союзе по кристаллографии в комитете по специфике неорганических структурных типов

Согласно Парте, бинарное соединение A_mX_n является **нормальным валентным соединением** в том случае, если число валентных электронов катионов в точности равно требуемому числу для завершения электронной оболочки анионов по правилу октета. Для этого требуется строгое соблюдение следующего арифметического соотношения:

$$m \times n_e(A) = n \times (8 - n_e(X))$$

Здесь m и n – коэффициенты в химической формуле катиона и аниона, соответственно,

$n_e(A)$ число валентных электронов у катионов
 $n_e(X)$ и анионов

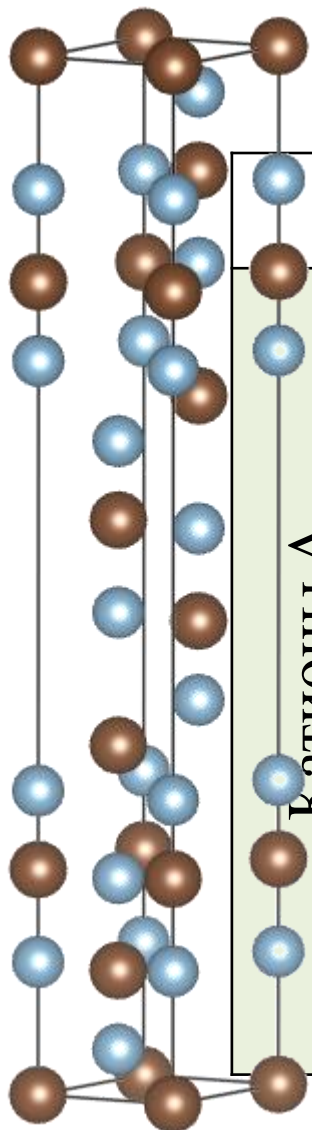
Примеры: Zn_3P_2 , $NaCl$, Al_2O_3 , CaF_2

18 возможных составов бинарных нормальных валентных соединений

		Анионы X				
		Группа	4	5	6	7
Катионы A	6	-	-	-	-	A_6X_6
	5	-	-	-	A_2X_5	A_5X_5
	4	-	-	A_3X_4	A_4X_2	A_4X_4
	3	A_4X_3	-	A_3X	A_2X_3	A_3X_3
	2	A_2X	A_3X_2	A_3X_2	A_2X	A_2X_2
	1	A_4X	A_3X	A_3X	A_2X	A_2X

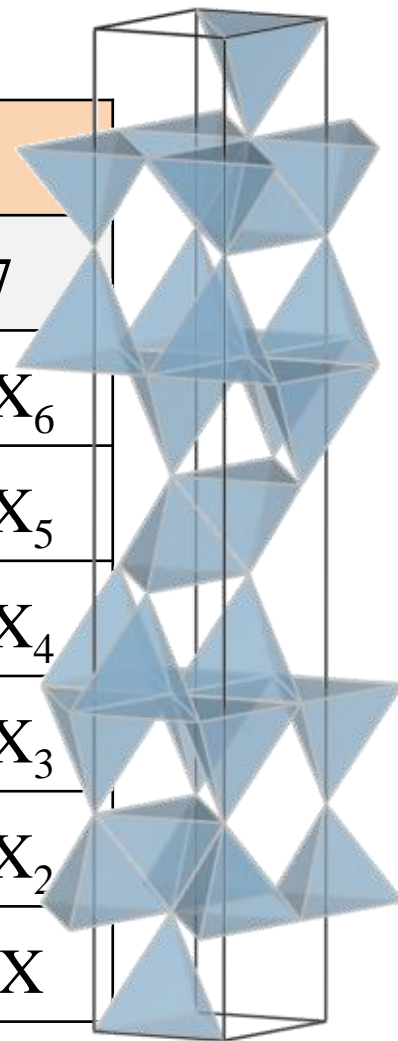
Заполним таблицу

$$m \times n_e(A) = n \times (8 - n_e(X))$$



Катионы А

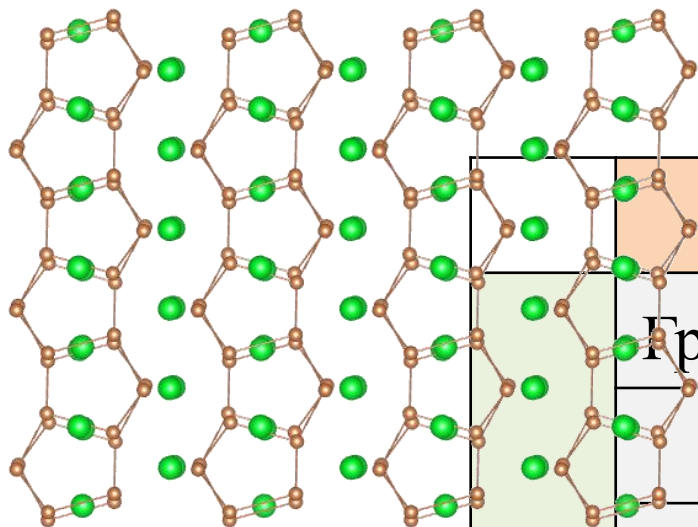
		Анионы X			
Группа	4	5	6	7	
6	-	-	-	AX_6	
5	-	-	A_2X_5	AX_5	
4	-	A_3X_4	AX_2	AX_4	
3	A_4X_3	AX	A_2X_3	AX_3	
2	A_2X	A_3X_2	AX	AX_2	
1	A_4X	A_3X	A_2X	AX	



$$m=4 \quad n_e(Al)=3; \quad m \times n_e(Al)=12$$

$$n=3 \quad 8-n_e(C)=8-4=4; \quad n \times (8-n_e(C))=12$$

$$m \times n_e(A) = n \times (8 - n_e(X))$$



		Анионы X				
		Группа	4	5	6	7
Катионы A	6	-	-	-	AX_6	
	5	-	-	A_2X_5	AX_5	
	4	-	A_3X_4	AX_2	AX_4	
	3	A_4X_3	AX	A_2X_3	AX_3	
	2	A_2X	A_3X_2	AX	AX_2	
	1	A_4X	A_3X	A_2X	AX	



$$m=3 \quad n_e(Sr)=2; \quad m \times n_e(Sr)=6$$

$$n=2 \quad 8-n_e(Sb)=8-5=3; \quad n \times (8-n_e(Sb))=6$$

Далее

Металлическая связь и ее структурные особенности.

Основные структуры металлов

