



КРИСТАЛЛЫ

Нужно признаться, что в 10-м номере «Квантика» за 2018 год я вас немножко обманула. Не всех, а только тех, кто слепил из пластилина молекулы поваренной соли (NaCl) и оксида железа (Fe_2O_3). Дело в том, что таких молекул нет. Соль не состоит из молекул!

Если «посмотреть» на неё в очень сильный электронный микроскоп (в обычный оптический такие мелкие детали не разглядеть), окажется, что вместо того, чтобы попарно разделиться на молекулы – каждому атому натрия свой атом хлора, – все атомы построены, как солдаты на плацу! Да ещё и не на плоскости, а в пространстве. На одинаковых расстояниях друг от друга чередуются $\text{Na} - \text{Cl} - \text{Na} - \text{Cl} - \dots$. Если этот строй и слепился из молекул, уже не различить, где какая, и не понять, с каким атомом хлора мог быть сцеплен этот атом натрия: все соседние атомы Cl находятся от него на равных расстояниях.

Это – ионный кристалл (рис. 1). Помните, что такое ионная связь? Атом хлора «отбирает» у атома натрия электрон, и оба атома становятся ионами – «дефектными» атомами с числом электронов, не равным числу протонов, и оттого заряженными: натрий положительным, а хлор отрицательным. Теперь они притягивают друг друга.

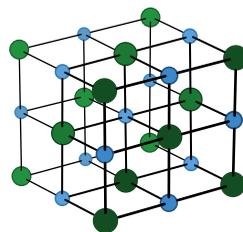


Рис. 1. Ионный кристалл поваренной соли (синий – Na^+ , зелёный – Cl^-)

Но если рядом много других таких же ионов, то ведь все отрицательные притягиваются ко всем положительным! Правда, от всех других отрицательных при этом отталкиваются. Получается, что им удобно расположиться в таком вот шахматном порядке. И хотя каждый отдельный хлор отобрал электрон у какого-то одного натрия, притягивается он ко всем своим соседям-натриям. Так что число связей-«ручек» оказывается намного больше.

Это соединение получается очень твёрдым и прочным. В магазинах в основном продают мелко помолотую соль, а если взять соль крупного помола или вообще «каменную» – необработанную, то раздробить её можно разве что молотком.

Оксид железа – тоже кристаллическое вещество, но ионы железа и кислорода выстраиваются иначе – кристаллическая решётка другая (рис. 2).

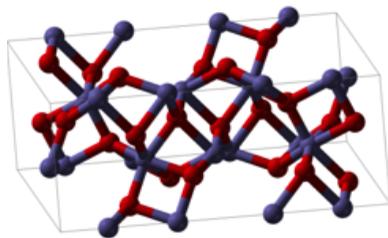


Рис. 2. Кристаллическая решётка оксида железа Fe_2O_3

Задача 1. Угадайте, каким цветом на рисунке 2 изображены ионы железа, а каким – кислорода. *Подсказка:* все атомы одного элемента в этом кристалле равноправны, то есть их положение относительно соседей и количество связей с соседями одно и то же.

Кристаллы возникают не только у веществ с ионной связью между атомами. Они могут состоять и из таких атомов, которые делятся электронами друг с другом, а не отдают «насовсем» – это называется *ковалентной связью*. Так, углерод может образовывать даже несколько разных видов кристаллов, «под настроение» – смотря какие условия вокруг. И в зависимости от того, как построились атомы – одни и те же атомы углерода! – получаются совсем разные вещества. (А если атомы никак не построились, а «валяются» как попало – получается сажа.)

Задача 2. Алмаз и графит (из которого делают стержни для карандашей) – два разных кристаллических вещества из атомов углерода. Вспомните, что вы знаете об этих веществах, и скажите: какое из них справа, а какое слева на рисунке 3?

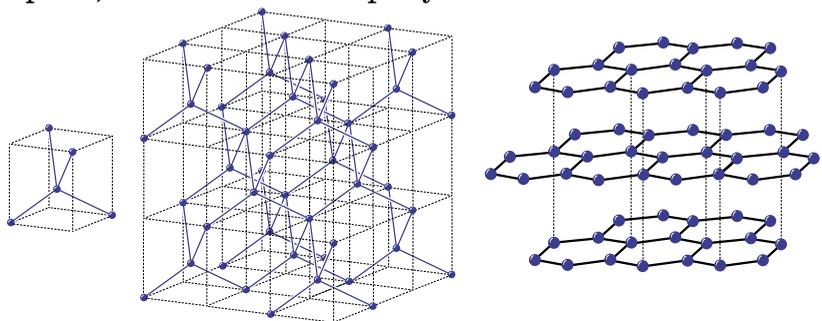
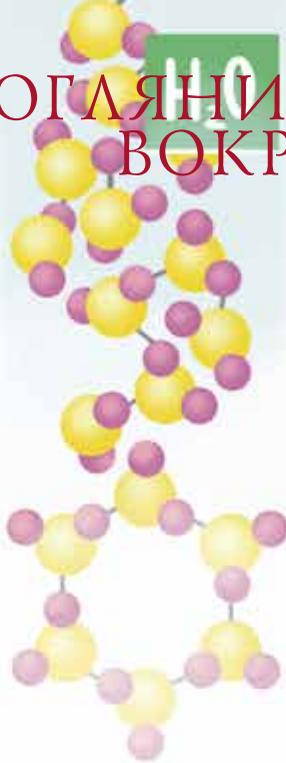


Рис. 3. Кристаллические решётки графита и алмаза: где чья?

А бывает, что в кристаллы строятся не отдельные атомы, а целые молекулы. Например, лёд: это тоже кристаллическое вещество, но решётку образуют молекулы воды (рис. 4). В каждой молекуле воды кислород хоть и «делится» своими электронами с атомами



ОГЛЯНИСЬ ВОКРУГ



водорода, но при этом «оттягивает» все общие электроны от ядер водорода – поближе к себе. Так что каждый электрон вроде бы вертится вокруг обоих ядер, но вокруг кислорода – больше. Получается, что кислород немножко заряжен отрицательно, а водород – положительно. И вот в результате кислородный «конец» одной молекулы притягивается к водородному «концу» другой. Это притяжение и удерживает их в решётке.

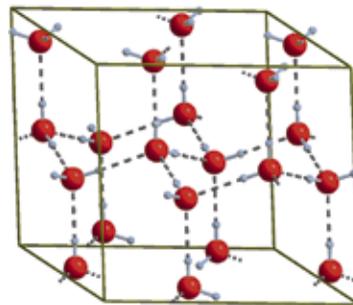


Рис. 4. Кристаллическая решётка льда. Красные шарики – кислород, серые шарики – водород.

Но совсем особый вид связи, который бывает только в кристалле, придумали себе металлы. Это такие атомы, у которых по одному-два электрона на внешнем уровне-этаже¹, и им их отдать вовсе не жалко. Такие атомы «делятся» своими электронами не просто с ближайшим соседом, а *со всеми* остальными атомами кристалла! То есть все эти «лишние» электроны становятся общими и летают по всему кристаллу. А ионы – ядра с оставшимися электронами – стоят «в строю» и образуют кристаллическую решётку.

Большая свобода электронов обеспечивает одно из главных свойств металлов – способность проводить электрический ток. Ток – это упорядоченное (дружное, в одну сторону) движение заряженных частиц. Если присоединить кусок металла к батарейке, ионы решётки стоят неподвижно, а электроны бегут (точнее, дрейфуют – бегая туда-сюда, постепенно сдвигаются) все в одну сторону, к «плюсу» батарейки. Это не значит, что их в металле становится меньше: ведь ток течёт, только когда металлический провод подсоединён к батарейке. И вместо электронов, «убегающих» в батарейку на одном конце провода, из батарейки приходят новые электроны на другой конец. Провод при этом всегда остаётся незаряженным. Но если батарейку присоединить к куску пласт-

¹ Или побольше, но у атомов с очень большим количеством электронов, так что на верхних этажах «электронного дома» до ядра уже очень далеко и внешние электроны держатся совсем непрочно. Из-за этого в нижних строках таблицы Менделеева почти все элементы – металлы.

массы, резины или даже к сухой деревяшке – ток не потечёт: нет свободных электронов, все привязаны к своим молекулам, некому бежать.

Ещё металлы хорошо проводят тепло: попробуешь нагреть один конец – нагревается весь кусок металла.² Это тоже из-за свободных электронов: летая между холодным и горячим концами, они переносят тепло и уравнивают температуру.

Задача 3. Не очень чистая вода (и, например, мокрая деревяшка) проводит ток, хотя она и не металл. Что же «бегает» в этом случае?

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ИЛИ АМОРФНОЕ?

Вообще-то все «по-настоящему твёрдые» вещества, хорошо сохраняющие свою форму, – кристаллические. Хотя вот пластилин или глина например, когда засохнут, – вполне твёрдые, а вовсе не имеют кристаллической структуры. Такие вещества называются *аморфными* (не имеющими формы): молекулы (или атомы) в них не построены в строгом порядке, а «набросаны» более-менее как попало. Часто бывает, что одни и те же молекулы могут образовывать и кристаллическое вещество, и аморфное (вспомните алмаз, графит, уголь и сажу). Чтобы атомы успели «построиться» в кристалл, расплавленное вещество должно остывать достаточно медленно. Если остужать его быстрее – получится аморфное тело.

У кристаллических веществ есть определённая температура плавления, у каждого своя; если нагреть их до этой температуры, они резко меняют свои свойства и плавятся, превращаются в жидкость: кристалл разваливается на отдельные молекулы. У аморфных тел никакой определённой температуры плавления нет – при нагревании они плавно становятся всё более текучими. Молекулы (или атомы) в них и так уже расположены как в жидкости.

Задача 4. При нагревании аморфные тела (например, стекло) становятся более «жидкими», молекулы в них – более подвижными. Почему же глина при обжиге становится не мягкой, а очень твёрдой?

² Можете проверить это, нагревая один конец вилки или ложки над плитой или опуская их в горячую воду. Только не обожгитесь.



ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА И ВИДЫ РЕШЁТОК

Мы говорили в №10 «Квантика» за 2018 год, что молекула – «минимальный кусочек» вещества, который ещё определяет его химические свойства: взяв много таких кусочков, получим сколько угодно этого вещества³. У кристаллического вещества «минимальное количество», которое его всё ещё полностью определяет, – не молекула, а *элементарная ячейка*. Это самый маленький кусочек решётки, из копий которого можно составить всю решётку.⁴

Например, кристаллическая решётка поваренной соли получается многократным повторением такого кусочка: Na – Cl. Это и есть элементарная ячейка соли, в ней два атома. А в элементарной ячейке полония – всего один атом (рис. 5). Такая кристаллическая решётка называется *простой кубической*: весь кристалл можно составить из одинаковых кубиков, в каждом – один атом (на рисунке один из этих кубиков выделен синим). Это и есть элементарная ячейка.

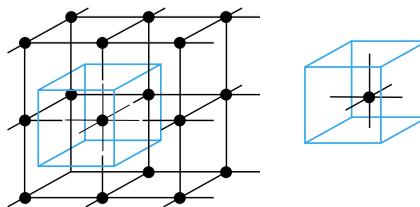


Рис. 5. Простая кубическая решётка и её элементарная ячейка

Обратите внимание! Чёрные линии, которыми на этом и следующих рисунках изображены связи между ионами, тоже образуют кубики. Но «разрезать» (даже мысленно) кристалл на ячейки удобнее не по ним – а то атомы попадут на границы разрезов, и мы легко запутаемся, разбираясь, «считается» ли этот атом внутри того или этого кубика. Лучше просто сдвинуть нашу воображаемую (синюю) сетку из элементарных ячеек.

³ Имеются в виду «чистые» вещества, из одинаковых молекул. Смеси разных веществ (как воздух или дерево) мы сейчас не обсуждаем.

⁴ Самые маленькие – потому что две соседние элементарные ячейки, например, тоже можно копировать, и получится то же самое. Интересно найти самый маленький из всех возможных «кирпичиков». Но всё-таки такой, который «сохраняет симметрии решётки»: если вся решётка симметрична, например переходит сама в себя при повороте на 90° , то и элементарная ячейка должна быть так же симметрична. В частности, если решётка состоит из кубов, то и элементарная ячейка должна иметь форму куба.

Следующий по сложности тип решётки – такой, в котором атомы расположены не только по вершинам кубиков, нарисованных чёрными палочками-связями, но и в центре каждого кубика (рис. 6, слева). Так устроены, например, кристаллы железа. А другие атомы – например, меди и золота – предпочитают строиться в *гранецентрированные* решётки, у которых атомы стоят в вершинах кубов и в центрах их граней (рис. 6, справа).

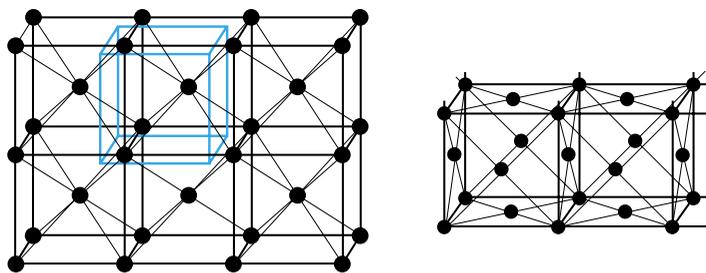


Рис. 6. Кубические решётки: объёмноцентрированная и гранецентрированная

Задача 5. Нарисуйте элементарные ячейки кристаллических решёток железа и золота. Сколько атомов в каждой из них? Если трудно сразу разобраться с объёмной картинкой, нарисуйте сперва «квадратную реброцентрированную» решётку на плоскости и выясните, какая у неё элементарная ячейка.

Как мы видели на примере углерода, бывают и некубические решётки: у графита, например, элементарная ячейка имеет форму шестиугольной призмы.

Задача 6. Один упорный школьник решил сделать из пластилина и спичек точную модель кристаллической решётки железного кубика со стороной 1 мм. Расстояние между атомами железа в соседних узлах решётки всего 3 ангстрема (пишется 3 \AA), $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ (одна десятиллиардная метра). Какого размера получится модель?

Задача 7. Пусть из атомов одного и того же элемента (то есть одинаковых) удалось сделать два разных кристалла: один с простой кубической решёткой, другой с гранецентрированной. Длина стороны кубика (шаг решётки) первого кристалла при этом получилась в 2 раза меньше шага решётки второго. Взяли два одинаковых по объёму больших куса обоих кристаллов. Какой из них тяжелее и во сколько раз?

