

Лекция 2

Межмолекулярные
взаимодействия.

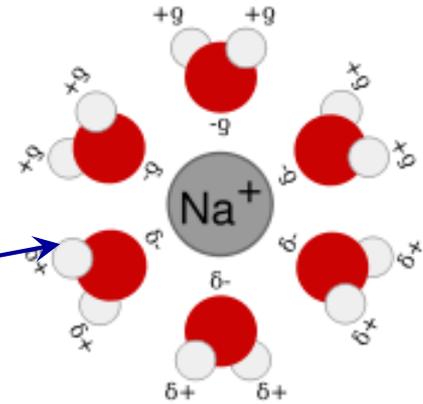
Кристаллические структуры
металлов и ионных соединений

План лекции

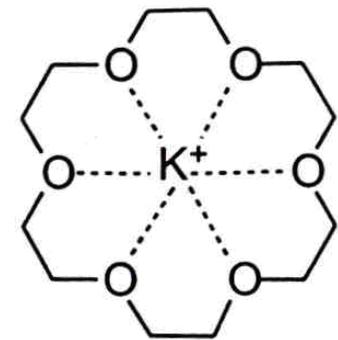
1. Классификация нековалентных взаимодействий
2. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия
3. Водородная связь
4. Кристаллы
5. Шаровые упаковки
6. Структурные типы ионных соединений
7. Радиусы ионов
8. Энергия кристаллической решетки

Основные типы нековалентных взаимодействий

1. Ион-ионные (100-400 кДж/моль)
2. Ион-дипольные (50-200)
3. Диполь-дипольные (Ван-дер-ваальсовы) (1-50)
4. Водородная связь (5-100)
5. Гидрофобные



Ион Na^+ в H_2O



Ион K^+
в краун-эфире

Ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия

Молекулы **всегда притягиваются** друг к другу.
Притяжение между молекулярными диполями
называют **ван-дер-ваальсовой связью**.

- 1) Ориентационное** – между полярными молекулами (диполь-дипольное)
- 2) Индукционное** – между полярной и неполярной молекулами (постоянный диполь – наведенный диполь)
- 3) Дисперсионное** – между неполярными молекулами (наведенный диполь – наведенный диполь)

Потенциалы ван-дер-ваальсовых взаимодействий

Диполь-диполь, усредненное по ориентациям молекул:

$$V_{\text{дип-дип}}(R) \sim -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{R^6}$$

Постоянный диполь – наведенный диполь:

$$V_{\text{инд}}(R) \sim -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{R^6}$$

Наведенный диполь – наведенный диполь:

$$V_{\text{дисп}}(R) \sim -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6}$$

μ – дипольный момент, α – поляризуемость

Ван-дер-ваальсовы межмолекулярные взаимодействия

В-д-в притяжение тем сильнее, чем больше:
1) полярность; 2) поляризуемость молекул.

Пример: метан (CH_4) – газ, бензол (C_6H_6) – жидкость
Одна из самых слабых в-д-в связей – между молекулами H_2 (т. пл. -259°C , т. кип. -253°C).

Взаимодействие между молекулами во много раз слабее связи между атомами:

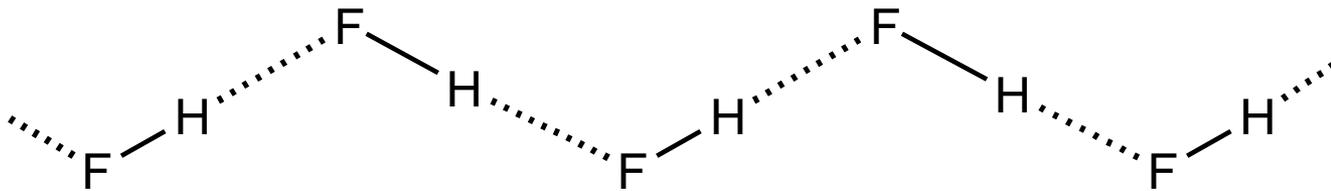
$E_{\text{ков}}(\text{Cl}-\text{Cl}) = 244 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{вдв}}(\text{Cl}_2-\text{Cl}_2) = 25 \text{ кДж/моль}$
но именно оно обеспечивает существование жидкого и твердого состояния вещества

Межмолекулярные взаимодействия слабы индивидуально, но сильны коллективно

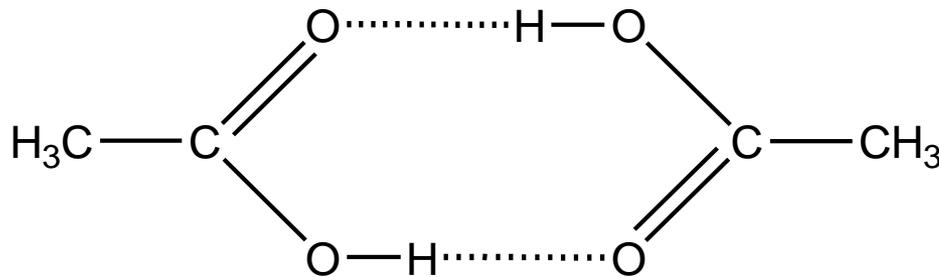
Межмолекулярные взаимодействия.

2. Водородная связь

Притяжение между атомом водорода (+) одной молекулы и атомом F, O, N (–) другой молекулы

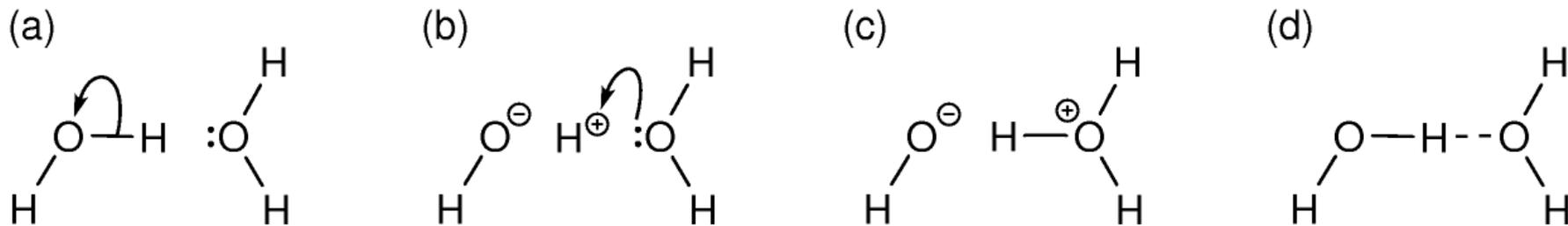


Полимер
 $(\text{HF})_n$

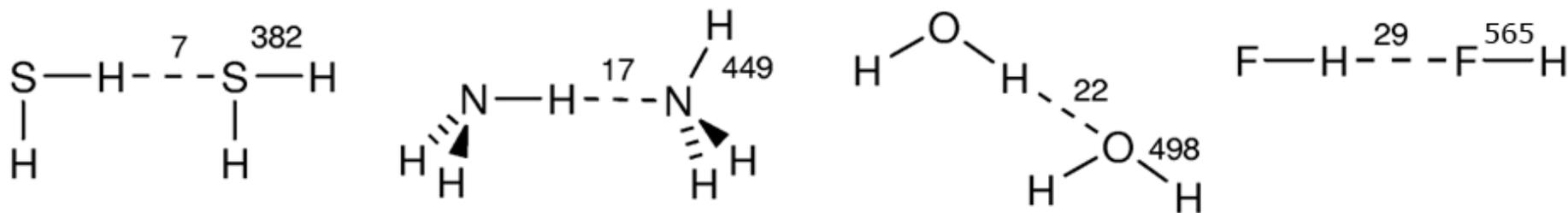


Димер
уксусной кислоты

Водородная связь

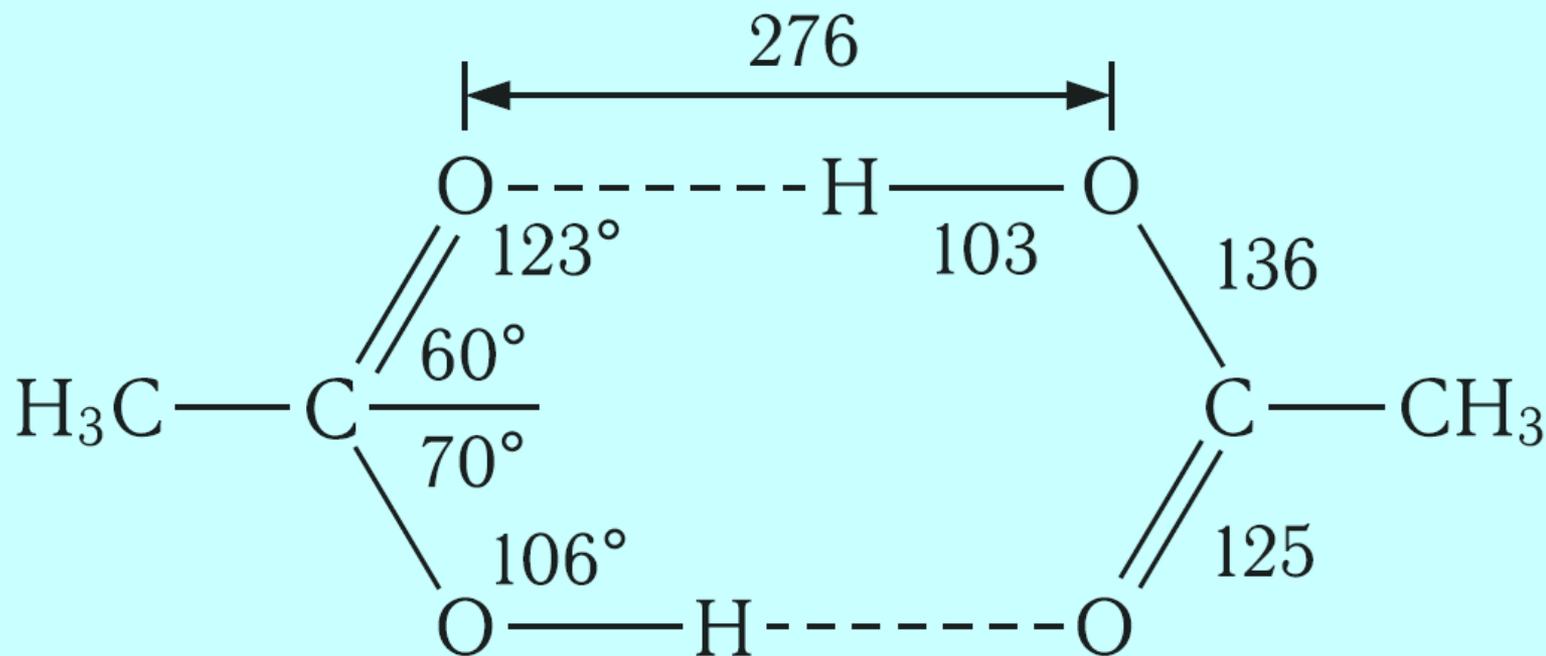


Образование водородной связи между молекулами воды



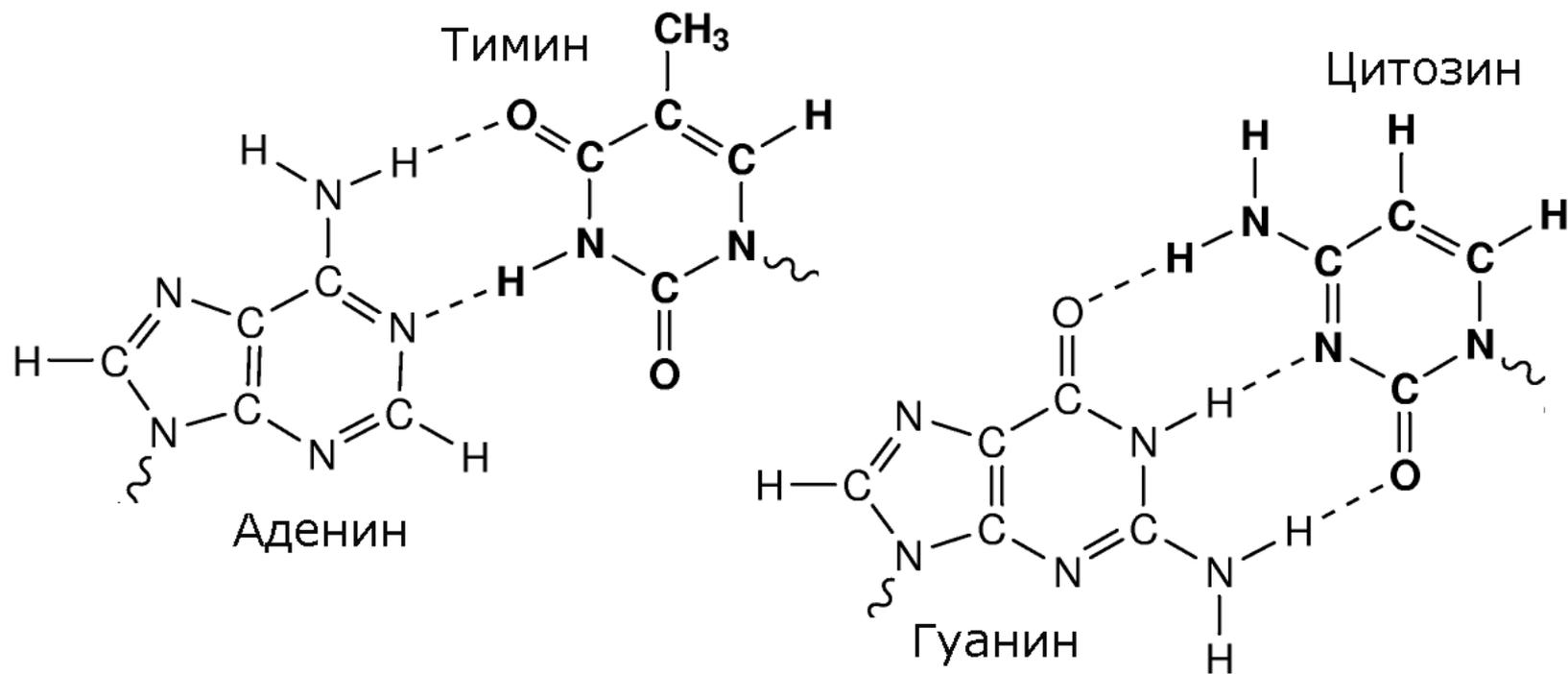
Энергия некоторых ковалентных и водородных связей (кДж/моль)

Длина водородной связи



Длины связей приведены в пм ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$)

Водородная связь в ДНК



Влияние водородной связи на температуры кипения

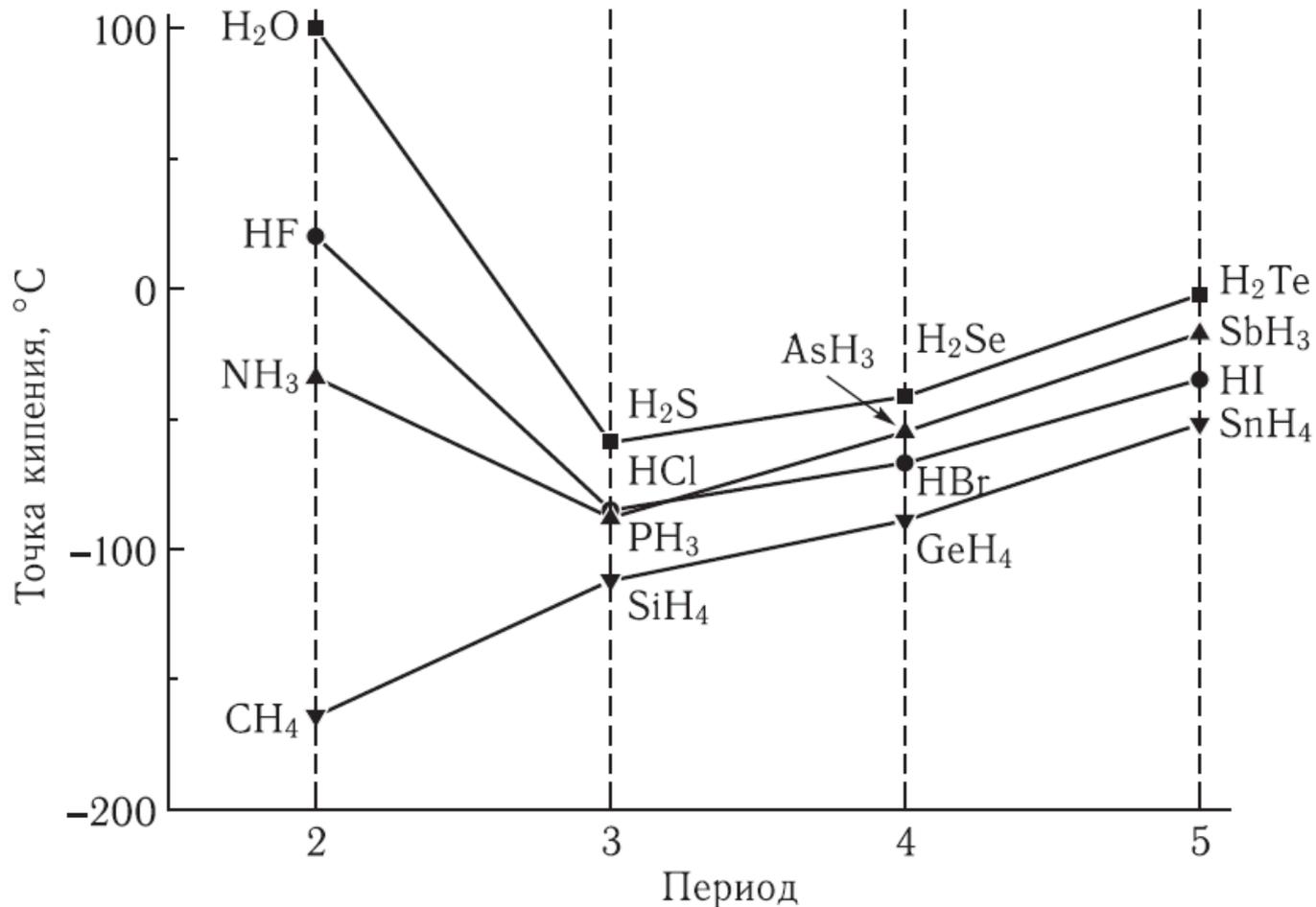
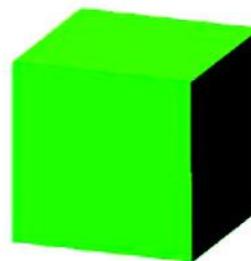


Рис. 14.1. Нормальные температуры кипения соединений водорода с неметаллами

Кристаллы

Кристалл –
это бесконечная **периодическая** структура,
составленная из атомов, молекул или ионов

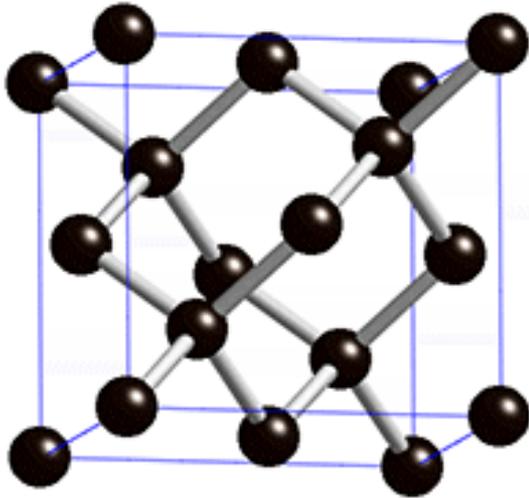
Как любая геометрическая фигура,
кристалл обладает симметрией



Совокупность всех операций симметрии
кристалла - *пространственная группа*

Элементарная ячейка

Элементарная ячейка – наименьший повторяющийся трехмерный фрагмент кристалла.

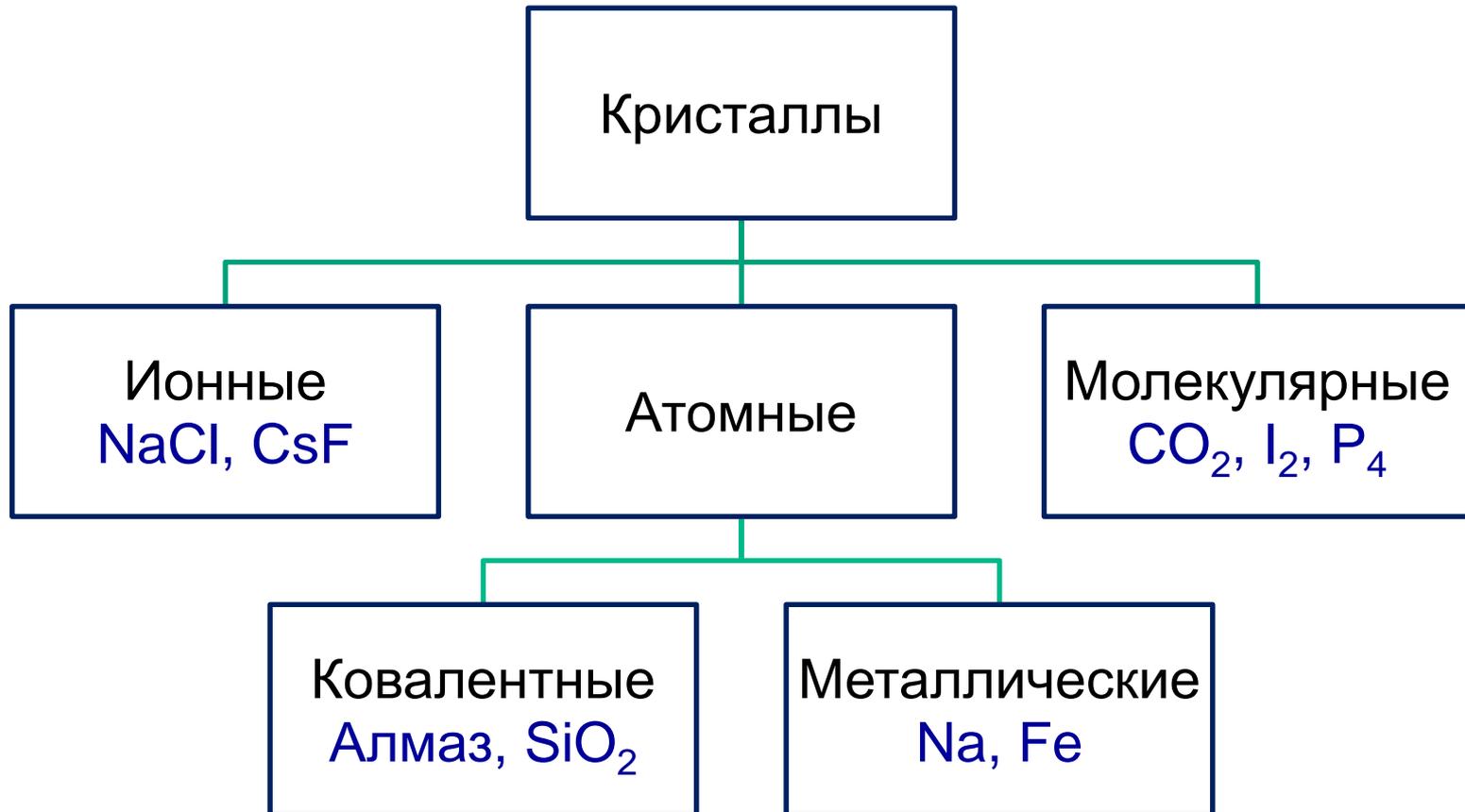


Элементарная ячейка характеризуется:

- типом симметрии
- числом формульных единиц вещества
- размерами и углами
- координационными числами атомов

Элементарная ячейка алмаза – кубическая гранецентрированная, на ячейку приходится 8 атомов С, длина ребра 0.357 нм, каждый атом связан с 4 ближайшими соседями.

Классификация кристаллов

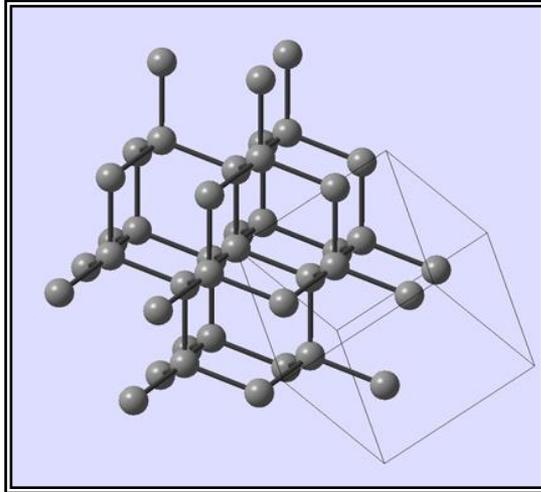


Кристаллические структуры углерода

К.Ч. = 4

Кубическая
структура

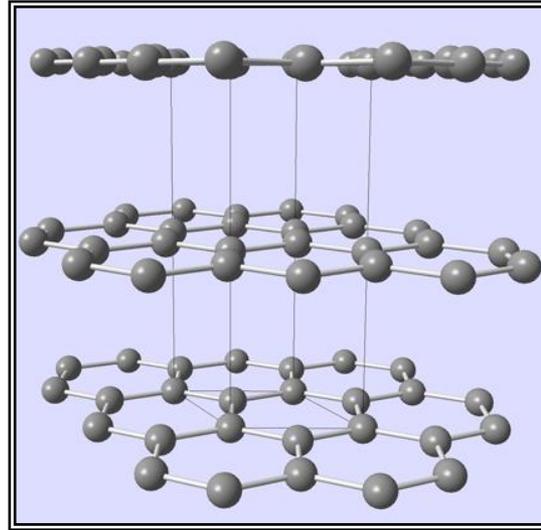
Алмаз



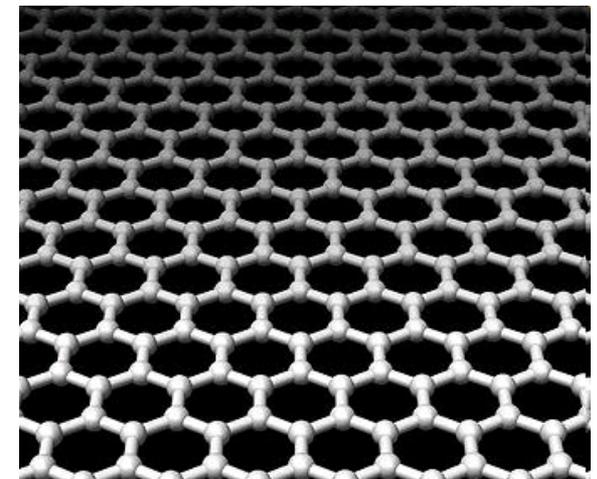
К.Ч. = 3

Гексагональная
структура

Графит

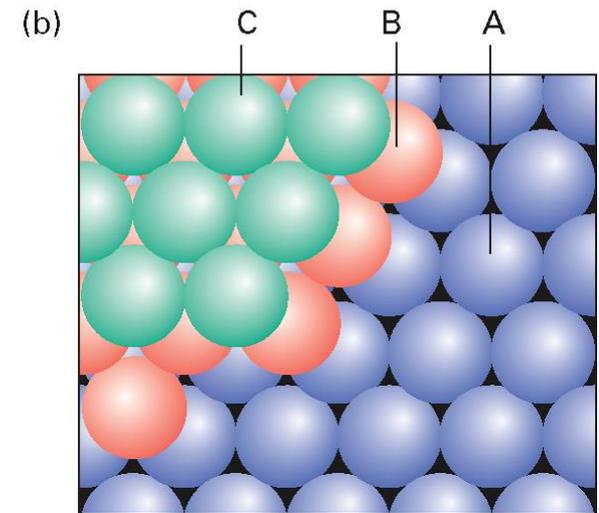
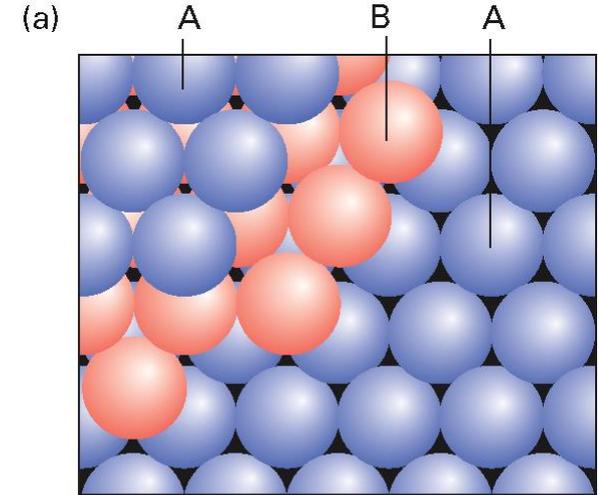
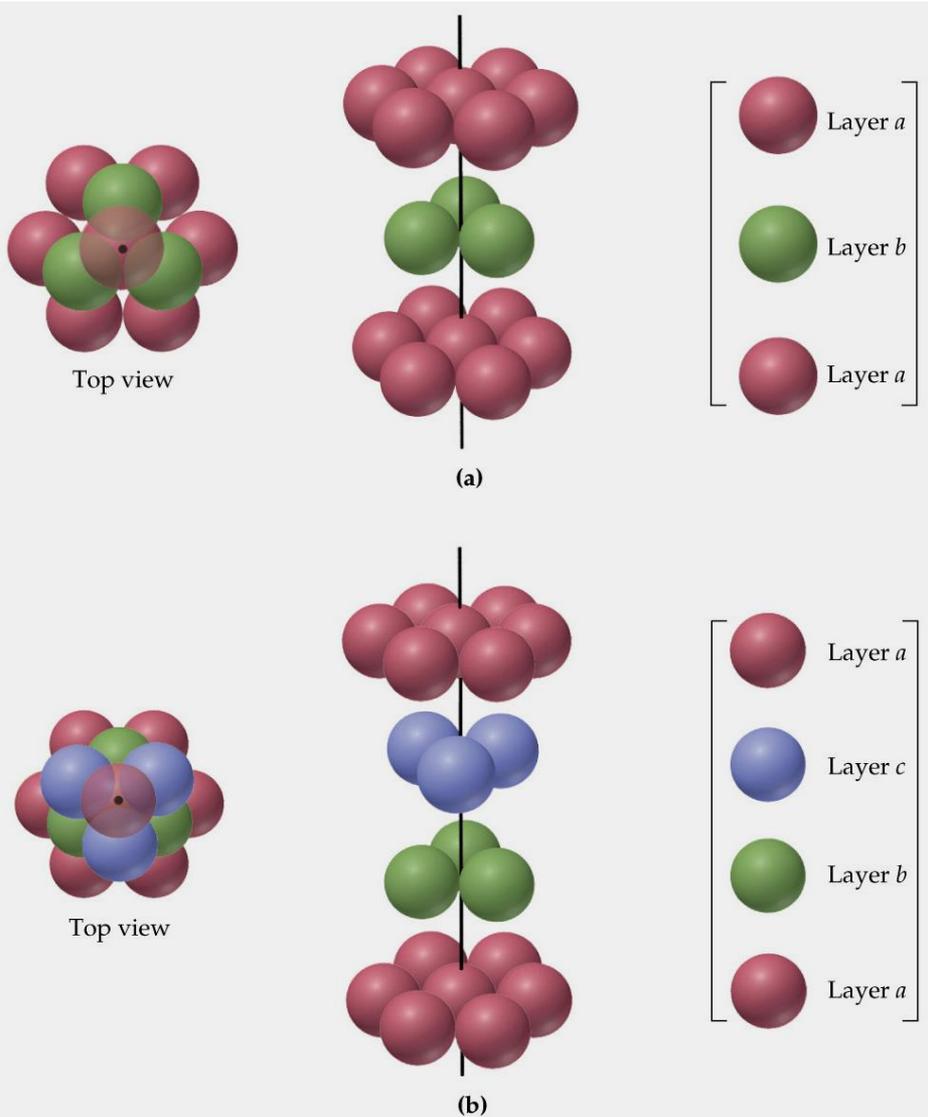


Графит переходит в алмаз
при нагревании под давлением

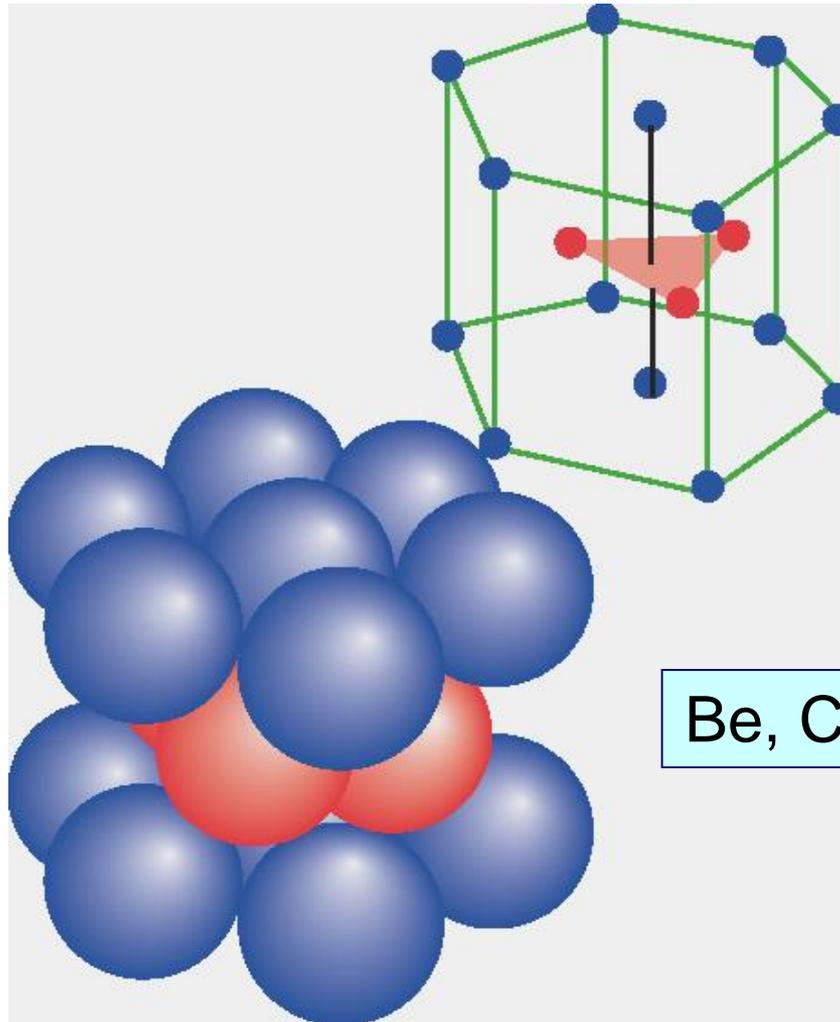


Графен – один слой
графита

Плотнейшие шаровые упаковки (КЧ = 12)

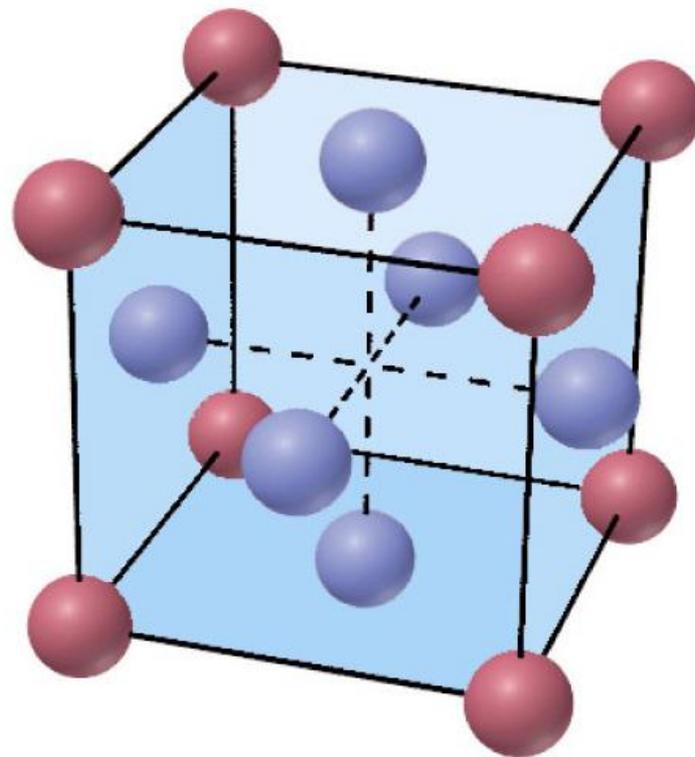
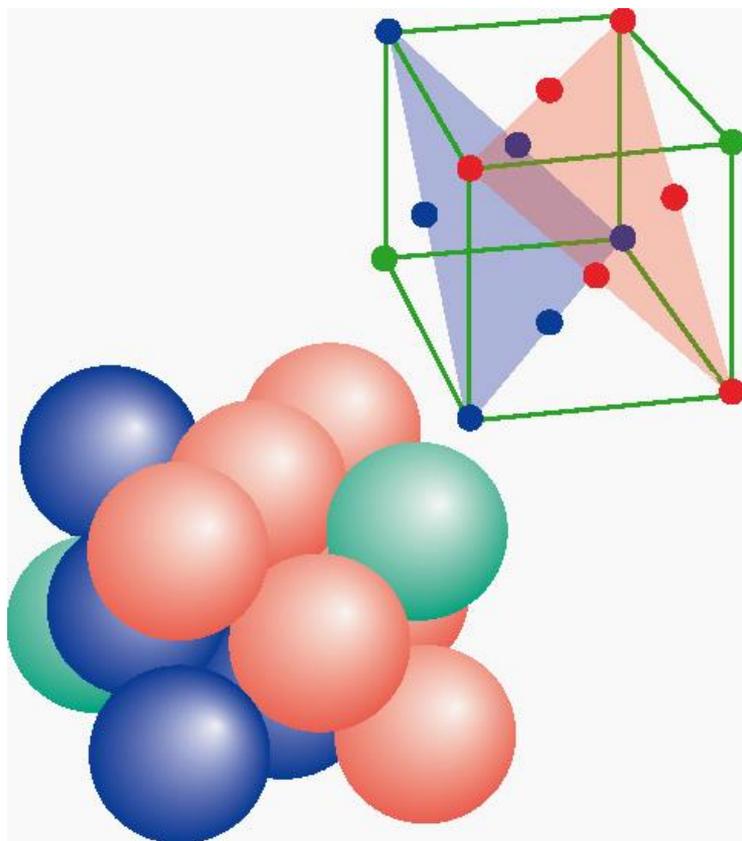


Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



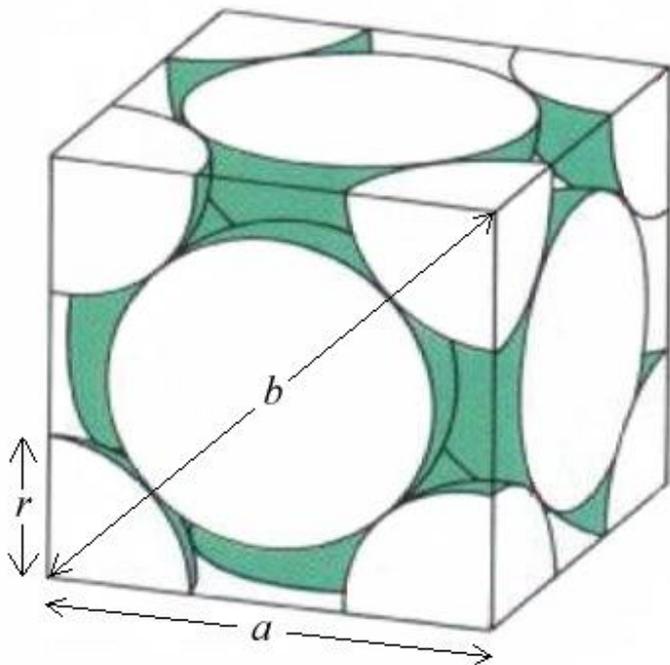
Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn

Гранецентрированная кубическая упаковка (ГЦК)



Ag, Al, Au, Ca, Cu, Pb, Pt

Степень заполнения пространства

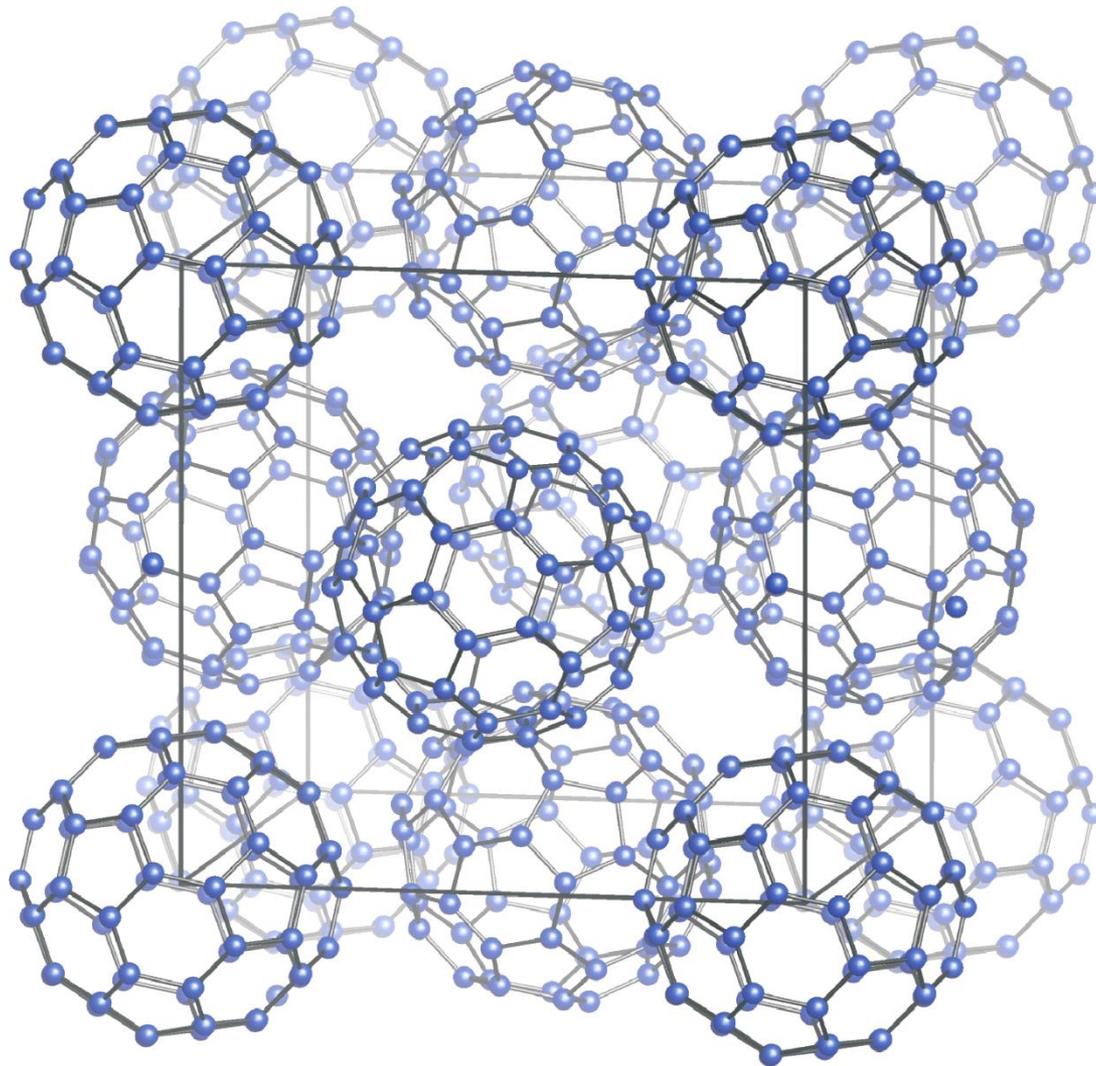


$$V_{\text{яч}} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3 = 2^{9/2} r^3$$

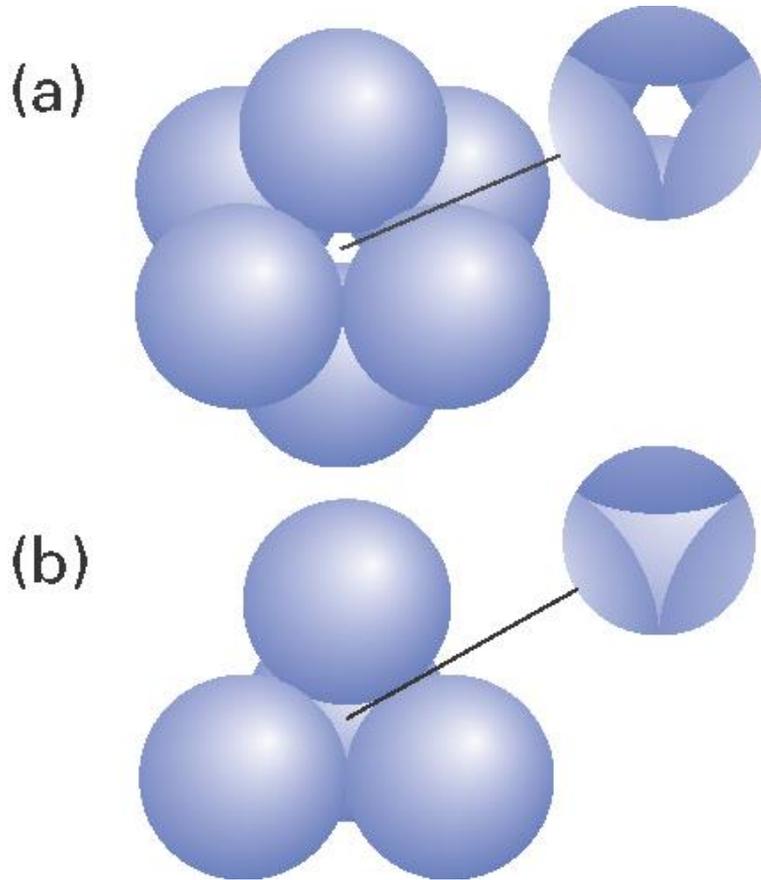
$$V_{\text{шаров}} = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\frac{V_{\text{шаров}}}{V_{\text{яч}}} = 0.74$$

ГЦК – фуллерен



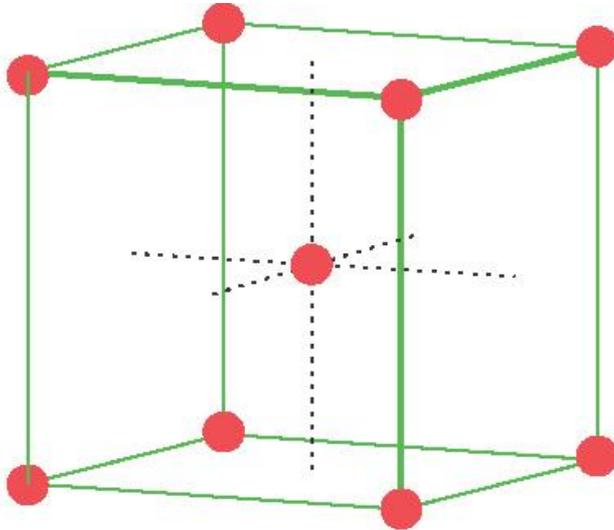
Пустоты в плотнейших упаковках (26% объема)



Октаэдрические:
 N атомов = N пустот
 $r_{\text{ОКТ}} = 0.414r$

Тетраэдрические:
 N атомов = $2N$ пустот
 $r_{\text{тетр}} = 0.225r$

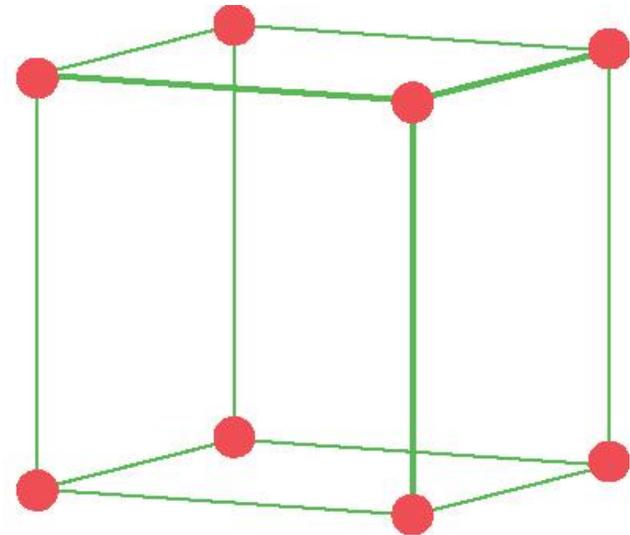
Неплотнейшие упаковки металлов



КЧ = 8

Объемноцентрированная кубическая (ОЦК), 32% объема

Va, Cr, W, α -Fe,
щелочные металлы



КЧ = 6

Примитивная кубическая

Po

Полиморфизм металлов

Способность образовывать разные кристаллические формы при различных условиях (p , T)

Железо

α -Fe: ОЦК, $t < 906$ °С, $t > 1401$ °С

γ -Fe: ГЦК, 906 °С $< t < 1401$ °С

β -Fe: ГПУ высокое давление

Олово

β -Sn: $t > 14$ °С $\rho = 7.31$ г/см³

α -Sn: $t < 14$ °С $\rho = 5.75$ г/см³

Свойства ионных соединений

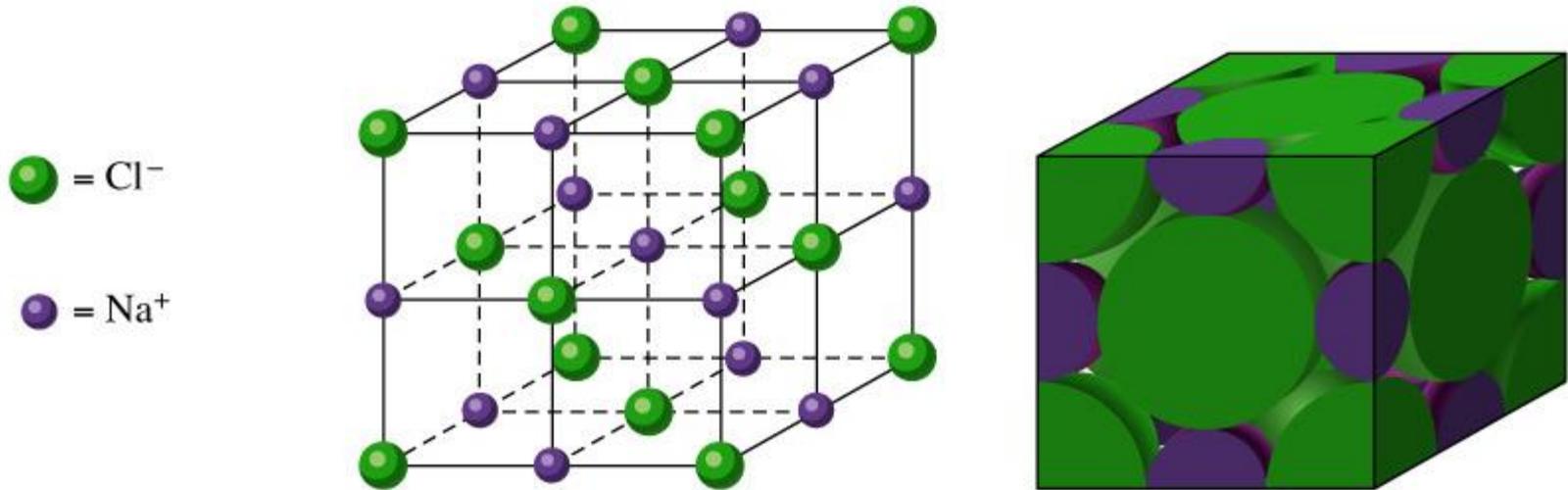
1. Высокие температуры плавления
2. Низкая электропроводность в твердом состоянии
3. Высокая электропроводность в расплаве

Ионная модель

Твердое вещество – совокупность противоположно заряженных сфер

Структурный тип NaCl

KBr, AgCl, MgO, TiO, UC



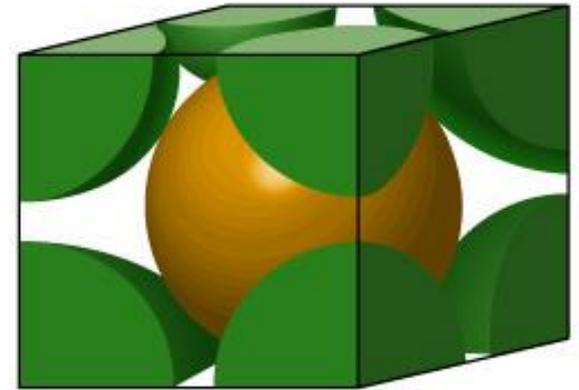
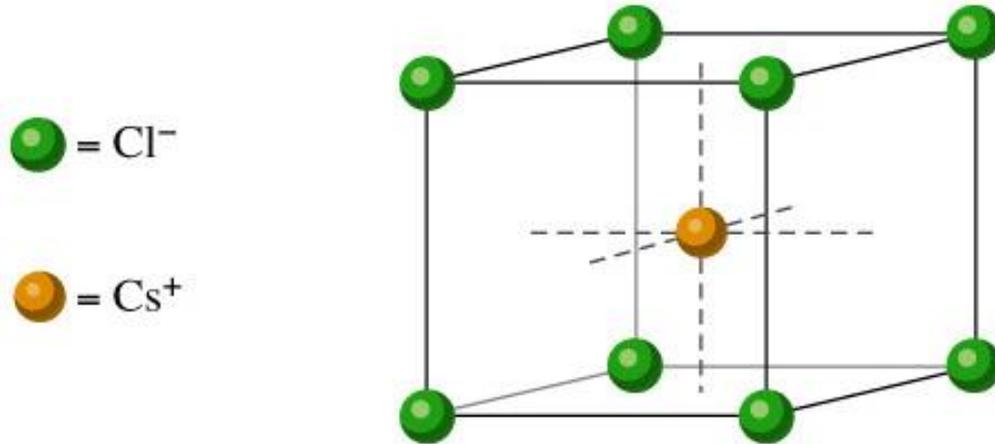
ГЦК упаковка анионов, катионы – в октаэдр. пустотах.
Координация (6,6)

$$N(\text{Na}^+) = 1 + 12 \times (1/4) = 4$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

$$\rho(\text{NaCl}) = \frac{M(\text{NaCl})}{\left[2r(\text{Na}^+) + 2r(\text{Cl}^-)\right]^3 \frac{N_A}{4}}$$

Структурный тип CsCl

CaS, CaCN, CuZn, NH₄Cl

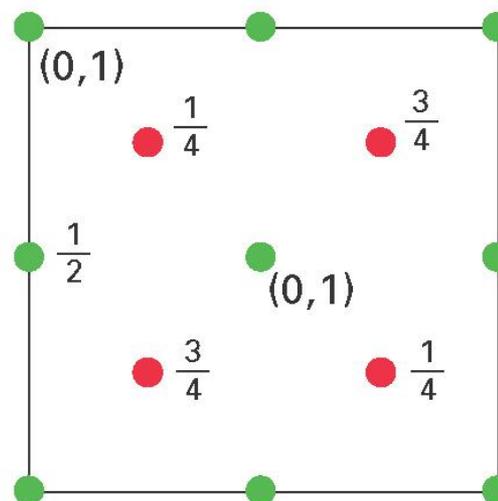
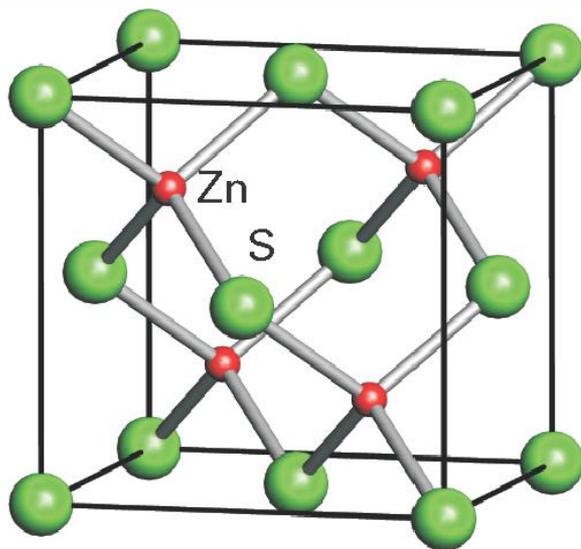


Координация (8,8)

$$N(\text{Cs}^+) = 1$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) = 1$$

Структурный тип β -ZnS (цинковая обманка)

CuCl, HgS, GaP

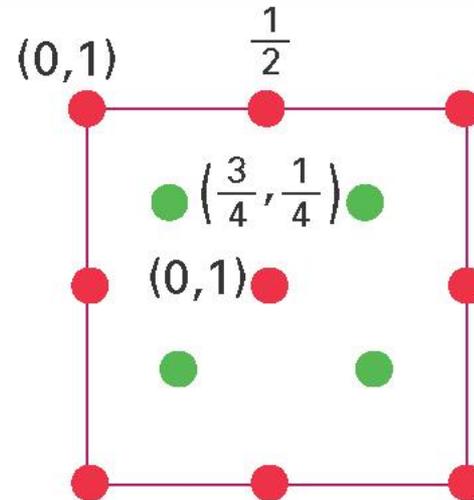
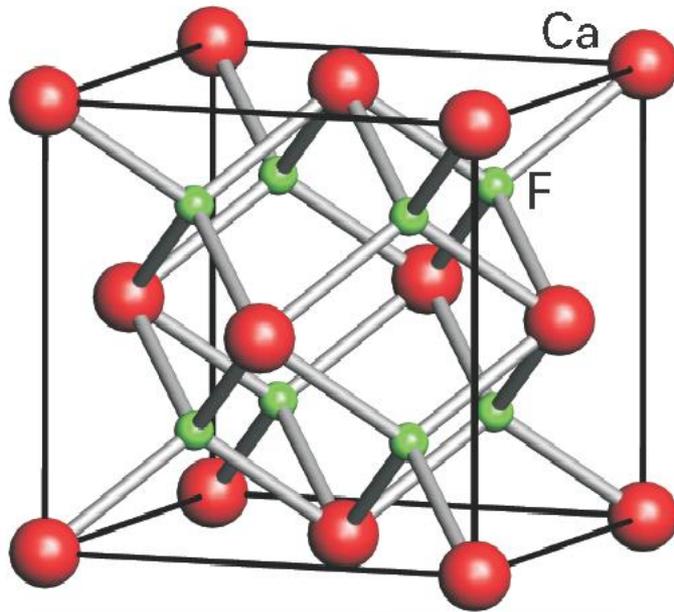


ГЦК упаковка анионов, катионы – в тетраэдр. пустотах.
Координация (4,4)

$$N(\text{Zn}^{2+}) = 4$$

$$N(\text{S}^{2-}) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

Структурный тип CaF_2 (флюорит)



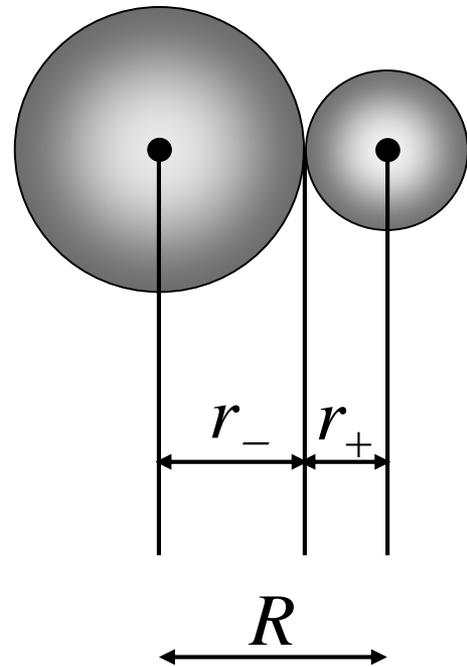
ГЦК упаковка катионов, анионы – в тетраэдр. пустотах.
Координация (8,4)

$$N(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$
$$N(\text{F}^-) = 8$$

Радиусы ионов

1A		2A		3A		4A		5A		6A		7A	
Li 152	Be 111	B 80	C 77	N 75	O 73	F 71							
59 Li ⁺	31 Be ²⁺	20 B ³⁺		N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 133							
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99							
99 Na ⁺	65 Mg ²⁺	50 Al ³⁺		P ³⁻ 212	S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181							
K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 123	As 125	Se 116	Br 114							
K ⁺ 138	99 Ca ²⁺	62 Ga ³⁺		69 As ³⁺	Se ²⁻ 198	Br ⁻ 196							
Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 145	Te 143	I 133							
Rb ⁺ 148	113 Sr ²⁺	92 In ³⁺	93 Sn ²⁺	89 Sb ³⁺	Te ²⁻ 221	I ⁻ 220							
Cs 265	Ba 217	Ti 170	Pb 175	Bi 155									
Cs ⁺ 169	135 Ba ²⁺	149 Ti ⁺	132 Pb ²⁺	96 Bi ³⁺									
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B				
Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 124	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133				
83 Sc ³⁺	80 Ti ²⁺	72 V ²⁺	Cr ³⁺ 64	91 Mn ²⁺	Fe ³⁺ 67	Co ³⁺ 64		Cu ²⁺ 72					
			84 Cr ²⁺		82 Fe ²⁺	82 Co ²⁺	78 Ni ²⁺	96 Cu ⁺	83 Zn ²⁺				

Как определяют радиусы ионов



$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KF}} - R_{\text{NaF}} = 350 \text{ нм}$$

$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KCl}} - R_{\text{NaCl}} = 330 \text{ нм}$$

$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KBr}} - R_{\text{NaBr}} = 320 \text{ нм}$$

$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KI}} - R_{\text{NaI}} = 300 \text{ нм}$$

	Z	$Z_{\text{эфф.}}$
Ne	10	5.85
Na⁺	11	6.85
F⁻	9	4.85

$$r_+, r_- \sim \frac{1}{Z_{\text{эфф.}}}$$

предположение

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}^-} = R(\text{Na} - \text{F}) = 231 \text{ нм}$$

$$\frac{r_{\text{F}^-}}{r_{\text{Na}^+}} = \frac{6.85}{4.85} = 1.41$$

$$r_{\text{F}^-} = 135 \text{ нм}$$

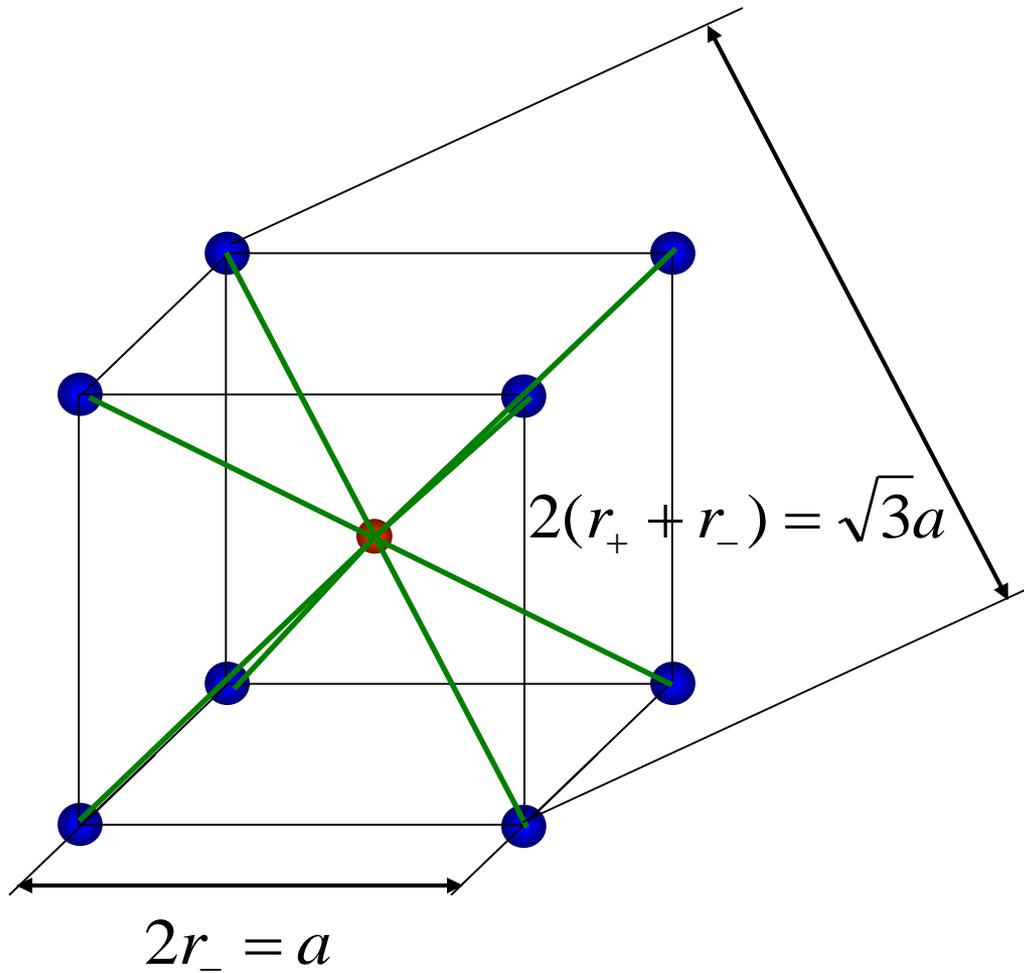
$$r_{\text{Na}^+} = 96 \text{ нм}$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ пм}$$

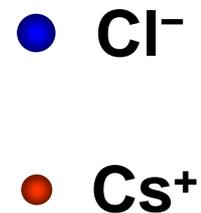
На основе обобщения
большого массива данных

Радиус одного и того же
иона зависит от КЧ
(растет с его увеличением)

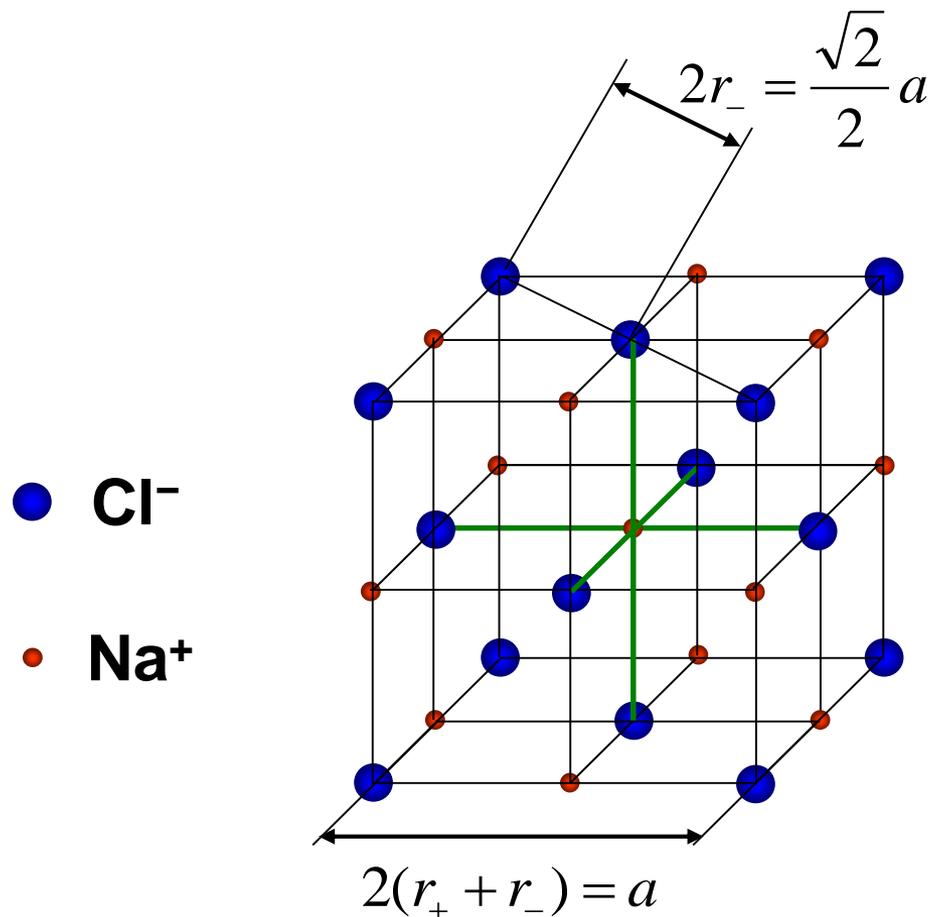
Отношение радиусов: 1) Тип CsCl.



$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{\sqrt{3} + 1}{2} = 1.37$$

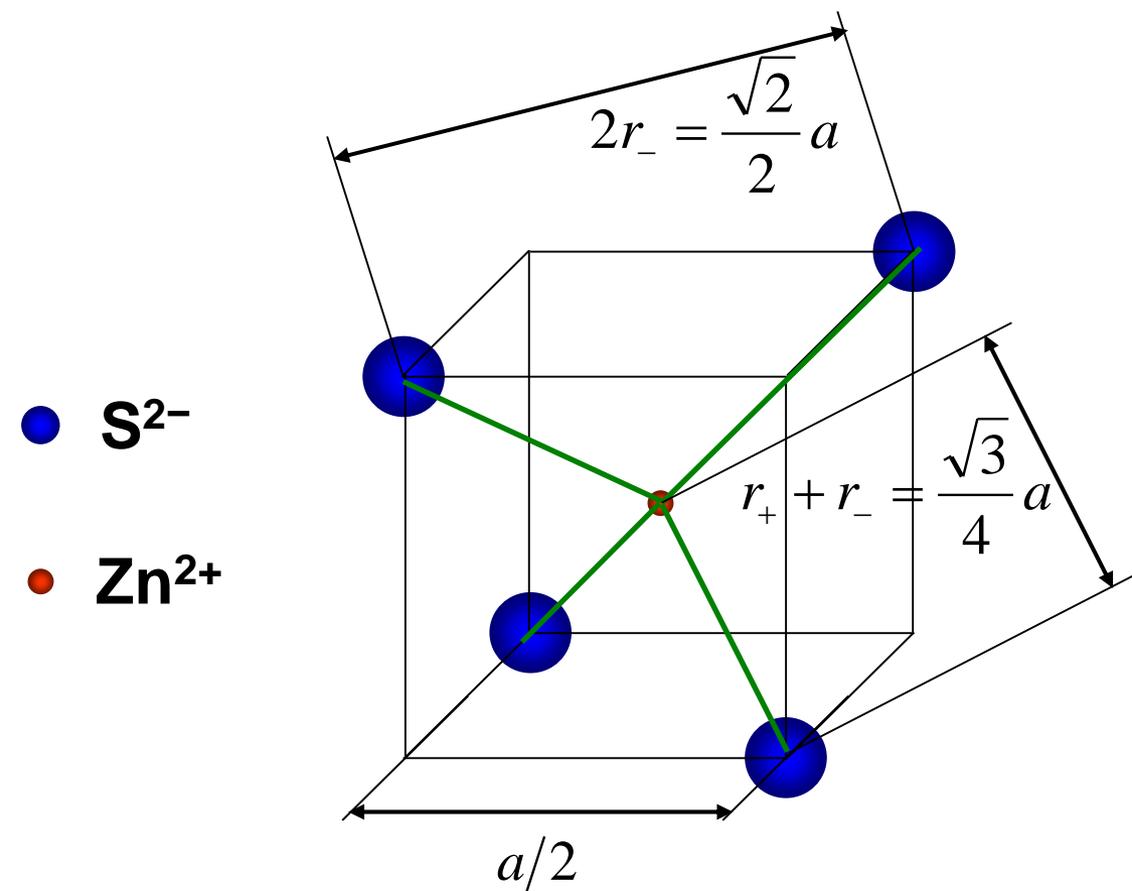


Отношение радиусов: 2) Тип NaCl.

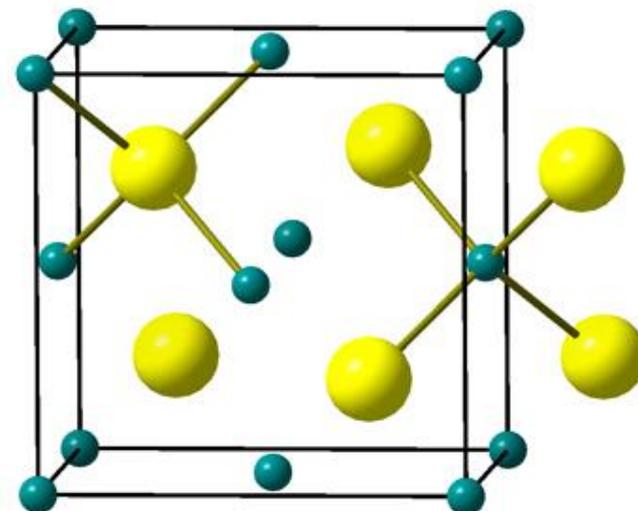


$$\frac{r_-}{r_+} = \sqrt{2} + 1 = 2.41$$

Отношение радиусов: 3) Тип β -ZnS.

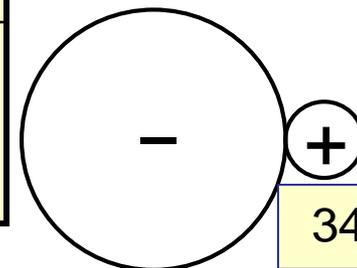
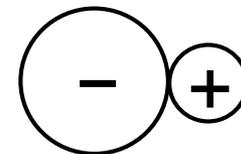
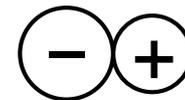


$$\frac{r_-}{r_+} = \sqrt{6} + 2 = 4.45$$

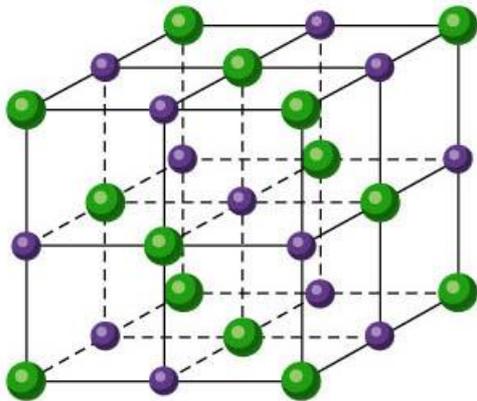
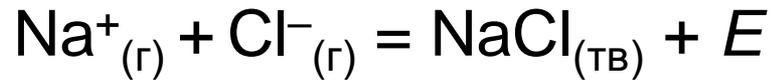


Области стабильности бинарных структур

Отношение радиусов	КЧ	Бинарный структурный тип
$r_- / r_+ = 1$	12	неизвестен
$1 < r_- / r_+ < 1.37$	8	CsCl
$1.37 < r_- / r_+ < 2.41$	6	NaCl
$2.41 < r_- / r_+ < 4.45$	4	ZnS



Энергия решетки. Модель точечных ионов



Ион Na^+

6 ионов Cl^- на расстоянии r
 12 ионов Na^+ на расстоянии $r 2^{1/2}$
 8 ионов Cl^- на расстоянии $r 3^{1/2}$
 6 ионов Na^+ на расстоянии $2r$
 24 иона Cl^- на расстоянии $r 5^{1/2}$

$$E = N_A Z_+ Z_- \left(\frac{6}{r} - \frac{12}{r\sqrt{2}} + \frac{8}{r\sqrt{3}} - \frac{6}{2r} + \frac{24}{r\sqrt{5}} \dots \right) =$$

$$= - \frac{AN_A |Z_+ Z_-|}{r} \quad r = r_+ + r_-$$

Структура	A
NaCl	1.748
CsCl	1.763
ZnS	1.638
CaF_2	2.519

Энергия решетки. Учет отталкивания эл. оболочек

$$E = N_A \left(-\frac{A|Z_+Z_-|}{r} + \frac{B}{r^n} \right)$$

Энергия
отталкивания

При **равновесном** расстоянии (r_0)
энергия имеет минимум

$$\text{Минимум: } \left. \frac{dE}{dr} \right|_{r=r_0} = N_A \left(\frac{A|Z_+Z_-|}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} \right) = 0$$

$$E = -\frac{N_A A|Z_+Z_-|}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Уравнение Борна-Ланде

Соед.	$n_{\text{теор}}$	$n_{\text{эксп}}$
LiF	5.9	5
LiCl	8.0	7
LiBr	8.7	9
NaCl	9.1	10
NaBr	9.5	12

Энергия решетки. Учет отталкивания эл. оболочек

$$E = N_A \left(-\frac{A|Z_+Z_-|}{r} + c \exp\left[-\frac{r}{r^*}\right] \right)$$

$$E = -\frac{N_A A|Z_+Z_-|}{r_0} \left(1 - \frac{r^*}{r_0} \right)$$

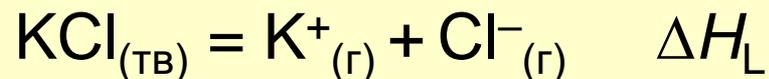
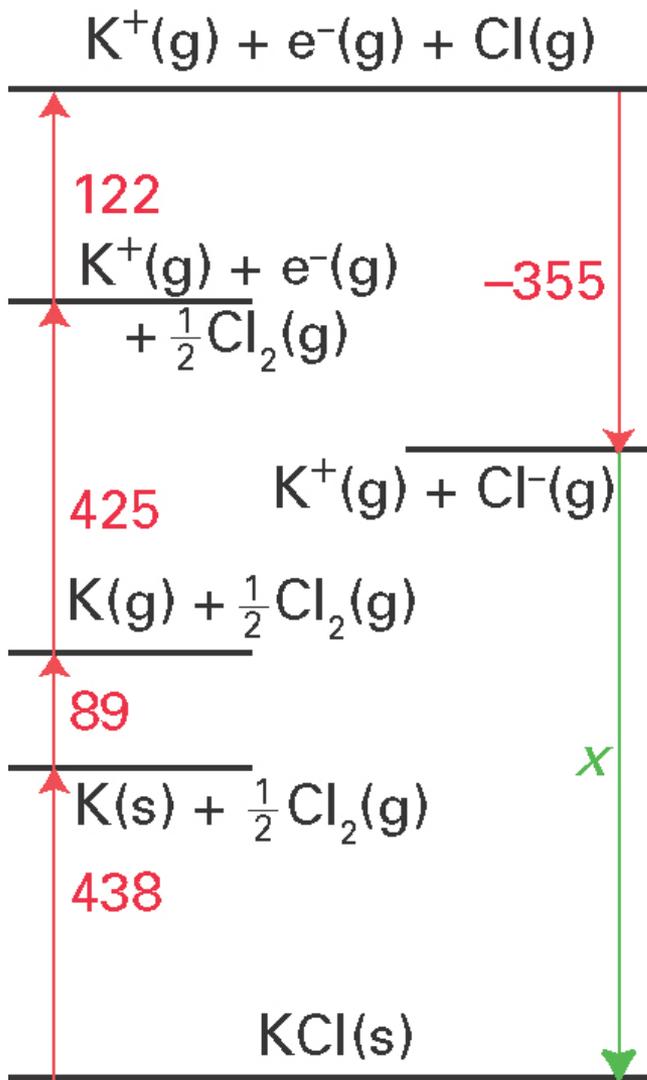
Энергия
отталкивания

Уравнение Борна-Майера

Компоненты энергии решетки (эВ)

Энергия	LiF	NaCl	CsI
Кулоновская	-12.4	-8.92	-6.4
Отталкивание	+1.9	+1.03	+0.63
Ван-дер-Ваальсова	-0.17	-0.13	-0.48
Нулевых колебаний	+0.17	+0.08	+0.3

Цикл Борна-Габер



$$438 = -\Delta_f H^\circ(KCl)$$

$$89 = \Delta_{\text{subl}} H^\circ(K)$$

$$425 = \Delta_{\text{ion}} H^\circ(K)$$

$$122 = \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(Cl_2) = \Delta_f H^\circ(Cl)$$

$$-355 = \Delta_{\text{aff}} H^\circ(Cl)$$

$$\Delta H_L^\circ(KCl) = 438 + 89 + 425 + 122 - 355 = 719 \text{ кДж/моль}$$

Коротко о главном

1. **Межмолекулярные взаимодействия** обеспечивают устойчивость веществ в конденсированном (жидком и твердом) состоянии. **Энергия** этих взаимодействий на порядок меньше энергии ковалентной связи – они слабы индивидуально, но сильны коллективно.
2. Основные виды межмолекулярных взаимодействий – **водородная связь** и диполь-дипольное (**ван-дер-ваальсово**) взаимодействие.
3. Большинство твердых веществ находится в кристаллическом состоянии. **Кристалл** – структура с периодической повторяемостью. В простейшей модели кристалла атомы или ионы представляют собой **твердые сферы**.
4. Основные типы шаровых упаковок металлов – **ГПУ** (КЧ=12), **ГЦК** (КЧ=12), **ОЦК** (КЧ=8). Первые две относятся к плотнейшим упаковкам (26% свободного пространства). В ионных соединениях важную роль играют **пустоты** в плотнейших упаковках.
5. Многие вещества могут в зависимости от условий (P , T) образовывать различные кристаллические формы (**полиморфные модификации**).

Коротко о главном. Продолжение

6. В **ионной модели** твердое вещество представляется совокупностью противоположно заряженных сфер.
7. **Радиусы ионов** определяются относительно одного выбранного иона (O^{2-}). Радиус иона растет с увеличением КЧ. Радиусы анионов, как правило, больше радиусов катионов. Радиусы ионов одного заряда увеличиваются вниз по группе.
8. Многие **структурные типы** ионных кристаллов можно рассматривать как упаковки анионов, в которых катионы занимают октаэдрические или тетраэдрические пустоты. Предпочтительность того или иного типа определяется отношением радиусов ионов.
9. **Энергия кристаллической решетки** – это разность между энергиями кристалла и изолированных газообразных ионов. Она определяется зарядами и радиусами ионов, а также типом решетки. Основной вклад (~90%) в энергию решетки вносит кулоновское взаимодействие.

Основные понятия

- Ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул
- Дипольный момент, поляризуемость
- Водородная связь
- Кристалл
- Элементарная ячейка
- Координационное число
- Плотнейшая шаровая упаковка
- Пустоты в шаровых упаковках
- ГПУ, ГЦК, ОЦК
- Полиморфизм

Основные понятия. Продолжение

- Ионная модель кристалла
- Радиус иона
- Элементарная ячейка
- Координационное число
- Структурный тип NaCl
- Энергия (энтальпия) кристаллической решетки

Основные формулы

Энергия решетки в модели точечных ионов

$$E = - \frac{AN_A |Z_+ Z_-|}{r_+ + r_-}$$

Уравнение Борна-Ланде

$$E = - \frac{AN_A |Z_+ Z_-|}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Уравнение Борна-Майера

$$E = - \frac{AN_A |Z_+ Z_-|}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{r^*}{r_+ + r_-} \right)$$

Литература

1. Еремин, Борщевский. Общая и физическая химия. Гл. 14 (параграфы 1, 2), гл. 15 (параграфы 1, 2, 4), гл. 16.
2. Шрайвер, Эткинс. Неорганическая химия, т. 1, гл. 2 (кристаллические решетки металлов и ионных соединений)