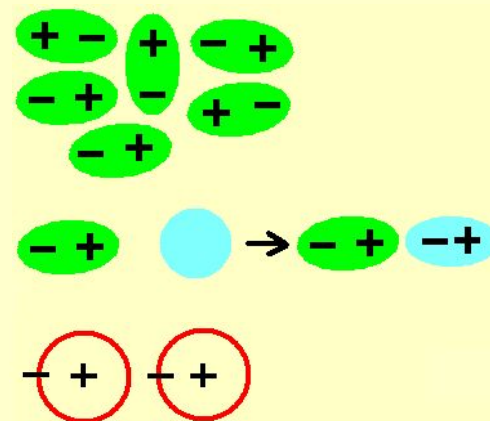


Межмолекулярные силы (силы Ван дер Ваальса)

Все молекулярные вещества при достаточно низких температурах – жидкие или твёрдые. Их теплоты плавления и испарения ниже, чем у немолекулярных веществ, т.к. для плавления и испарения не требуется разрывать прочные химические связи (ковалентные, ионные или металлические). Но всё же какая-то энергия требуется, значит, есть притяжение. Различают три вида вандерваальсова взаимодействия:

- ориентационное (диполь-дипольное) – это притяжение между полярными молекулами, которые ориентируются противоположными полюсами друг к другу;
- индукционное: притяжение полярной молекулы к наведённому ею диполю в неполярной молекуле;
- дисперсионное – притяжение мгновенных диполей; существует между любыми молекулами и ионами, но в чистом виде наблюдается между неполярными молекулами (Ne , Ar , N_2 , O_2 , Cl_2 , I_2 , CCl_4 , C_nH_m и т.д.).



Энергия всех трёх типов притяжения *обратно пропорциональна шестой степени расстояния*, т.е. они действуют лишь на очень коротких расстояниях.

Ориентационное, естественно, зависит от *полярности* молекул, а индукционное и дисперсионное – от их *поляризуемости (деформируемости)*, которая возрастает с увеличением размеров и числа электронов в атоме или молекуле. Цвет Cl_2 в газе, и в водном растворе практически одинаковый, а цвет I_2 сильно отличается. Значит, электрическое поле воды меняет электронную структуру молекулы I_2 .

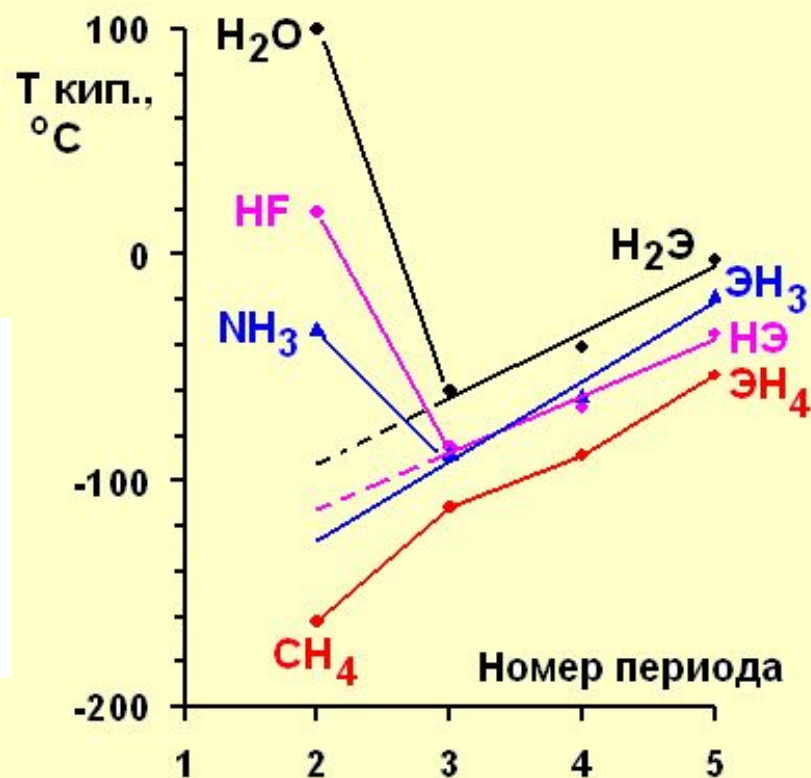
Водородная связь

Это самый сильный вид межмолекулярного притяжения, который по прочности занимает промежуточное положение между силами Ван дер Ваальса и ковалентными связями. Если атом водорода связан с одним из трёх самых электроотрицательных атомов: F, O или N, – то он приобретает большой положительный заряд и может сильно притянуться ко второму такому электроотрицательному атому, обычно из другой молекулы, но иногда – и из той же самой, если геометрия позволяет. Соответственно, различают межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи. *Наличие межмолекулярных водородных связей резко повышает теплоты и температуры плавления и кипения веществ, вязкость жидкостей.* Все три атома обычно находятся на прямой.

Схематическое изображение – пунктиром:



Какая водородная связь прочнее:
с фтором или с кислородом?
Почему самая высокая
температура кипения у воды?

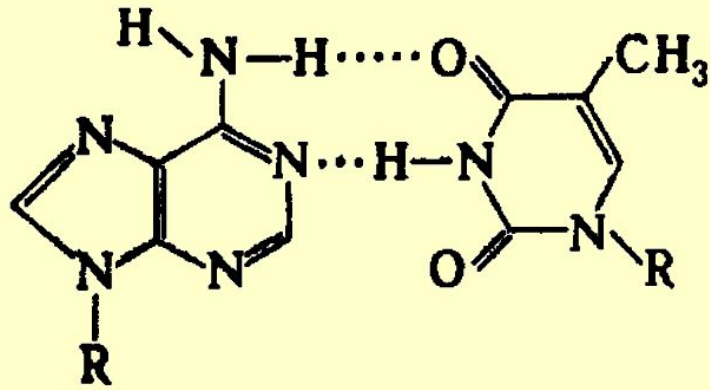


**теплоты
сублимации
(кДж/моль)**

**какое взаимодействие
преодолевается при сублимации**

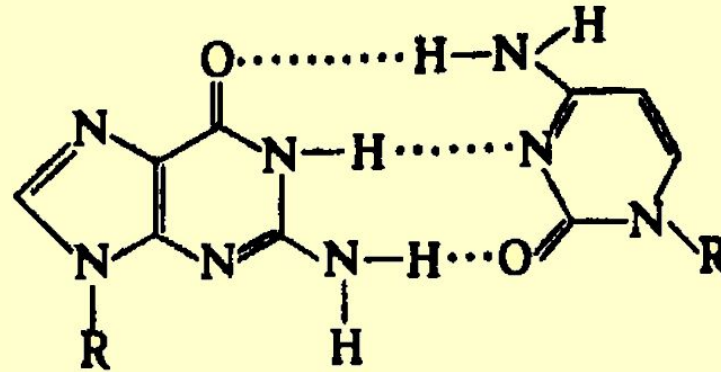
H_2	1	только дисперсионное
Cl_2	27	то же, но электронов гораздо больше
I_2	58	то же
HCl	18	дисперсионное и ориентационное
H_2O	47	водородная связь и дисперсионное
графит	700	ковалентная связь в немолекулярном веществе
W	849	металлическая связь в немолекулярном веществе

Огромна **роль водородных связей в биологии**. В частности, в двойных спиралях ДНК и РНК сочетаются только такие пары азотистых оснований, которые подходят для образования водородных связей (явление *комплементарности*)



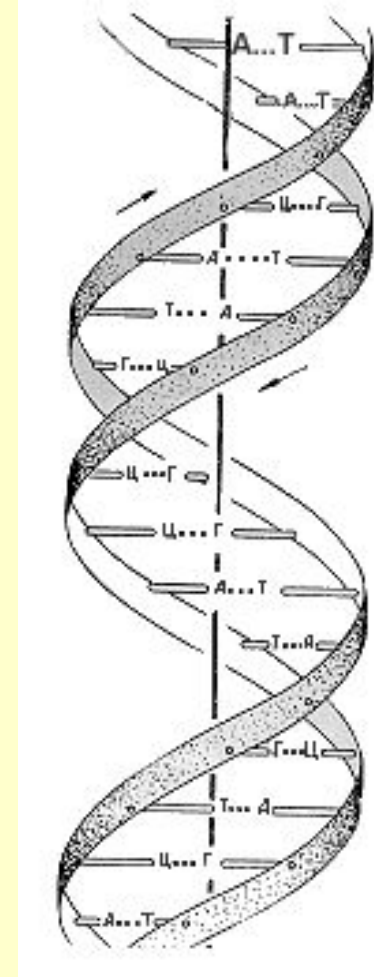
Аденин

Тимин



Гуанин

Цитозин



Строение немолекулярных веществ (общие принципы)

Три ограничения координации, не зависящие от характера связи

В классических ковалентных структурах возможное число соседей атома определяется его валентностью и обычно небольшое. Это – свойство *насыщаемости*. Ионные и металлические связи *ненаправленные* и *ненасыщаемые*. Это значит, что соседи присоединяются со всех сторон равномерно, их число (КЧ) не ограничено валентностью и может быть гораздо больше, ведь чем больше связей, тем устойчивее вещество. Вместо структурных формул у немолекулярных веществ пишут простейшие, где связи не показаны, и это создаёт иллюзию, что КЧ могут быть любыми. Но на самом деле есть целый ряд ограничений.

1. Условие координационного баланса. Это наиболее строгое и очевидное условие, но оно почему-то не приводится в обычных учебниках, что часто ведёт к ошибкам. Пусть простейшая формула вещества $A_m M_n X_p R_q \dots$, где A, M, X, R – разные элементы или атомы одного элемента в разном окружении, а m, n, p, q – индексы в формуле. Число атомов X, окружающих один атом A – это КЧ A по X. Число атомов A, окружающих один атом X – это КЧ X по A.

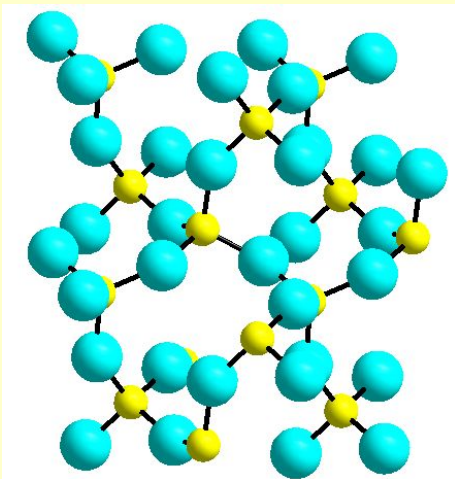
Очевидно, **общее число контактов A с X равно общему числу контактов X с A.**

$$m(\text{КЧ A по X}) = p(\text{КЧ X по A}).$$

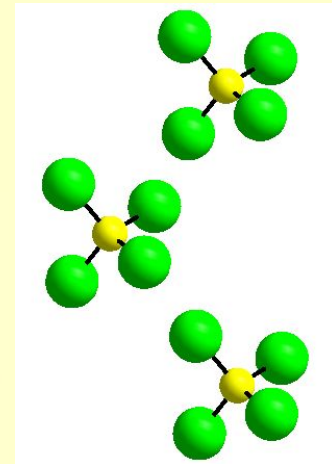
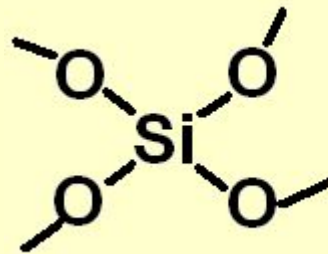
И то же для любой другой пары: A-M, A-R, M-X и т.д.

В одном старом учебнике было написано, что кварц SiO_2 под давлением переходит в более плотную структуру, при этом КЧ кремния повышается с 4 до 6, а КЧ кислорода не меняется, остаётся равным двум. Это значит: дважды два – шесть!

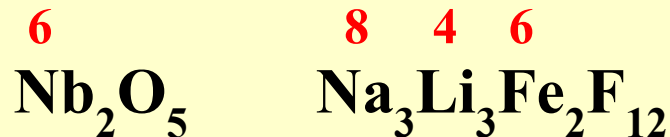
Координационные числа электроположительных атомов ("катионов" для краткости, даже если связь не чисто ионная) более или менее постоянны. Например, у $\text{Cl}(7+)$ и $\text{Si}(4+)$ при обычном давлении почти всегда **4**, у $\text{Cr}(3+)$ всегда **6**, у $\text{Cr}(6+)$ почти всегда **4** и т.д. А КЧ "анионов" меняются в очень широких пределах, например, у $\text{O}(2-)$ и $\text{Cl}(1-)$ – **от 1 до 12**. Зная простейшую формулу вещества, можно прогнозировать КЧ анионов, а по ним – связность и многие свойства. Например, что можно ожидать от фторида и хлорида кремния? $\text{ЭО}(\text{F}) > \text{ЭО}(\text{Cl}) \gg \text{ЭО}(\text{Si})$, поэтому ясно, что у фтора и хлора будет отрицательная степень окисления, $1-$, а у кремния $4+$. Тогда их формулы SiF_4 и SiCl_4 . Если КЧ кремния 4, то КЧ фтора и хлора 1. Это значит, что они являются *концевыми*, не служат мостиками между атомами кремния, на них структура заканчивается, и *эти два вещества – молекулярные, тогда как оксид кремния – трёхмерный полимер*. Отсюда гигантская разница в физических свойствах: т. пл. SiF_4 , SiCl_4 и SiO_2 равны -77 , -70 и 1710 °С. Различие – не в прочности связи, не в КЧ кремния, а в КЧ неметалла и в и связности! Связь Si-F прочнее связи Si-O!



Как это изобразить схематически?
 У оксида оборванные связи обозначают, что структура продолжается дальше.
 $[\text{SiO}_{4/2}]_{3\infty}$



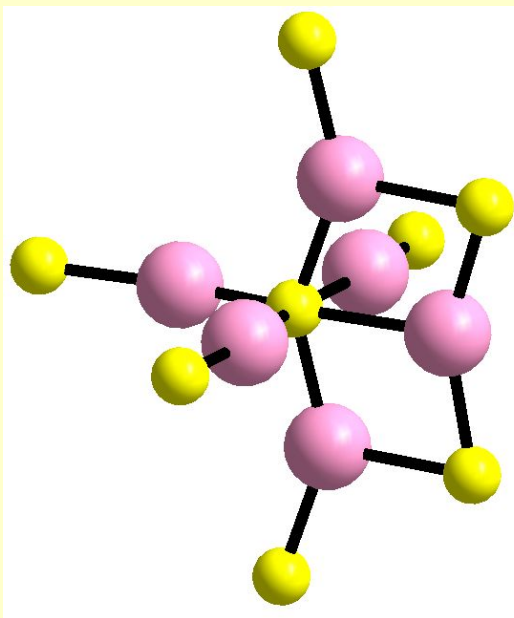
Упражнение. Даны простейшие формулы соединений и **КЧ** электроположительных компонентов. Укажите число соседей каждого типа вокруг электроотрицательного атома.



Число контактов Nb-O равно $2 \times 6 = 12$. В них участвует 5O, значит, на каждого приходится в среднем $12/5 = 2,4$. Но дробного числа контактов не бывает!

Что делать?

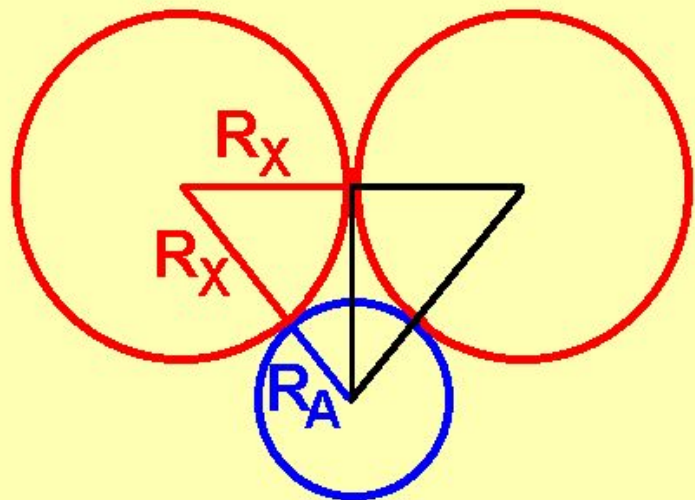
Значит, анионы имеют *разные* КЧ, у некоторых оно меньше 2,4, у некоторых – больше. Сколько именно сортов анионов, и какие у каждого КЧ – нельзя вычислить строго математически: неизвестных больше, чем уравнений. Но можно предположить самое простое и естественное: если КЧ не могут быть одинаковыми, они должны быть ближайшими, т.е. 2 и 3. Если раздать пяти атомам O по 2 контакта, то останется 2 лишних. Значит, 3O имеют КЧ 2 и ещё 2O – КЧ 3.



Поскольку *все анионы – мостиковые*, концевых нет, структура наверняка немолекулярная, а трёхмерная или слоистая – этого мы пока сказать не можем.

Во втором соединении всё делится поровну. Мы не можем строго утверждать, что все фторид-ионы имеют одинаковое окружение, но это наиболее простое и естественное предположение. Окружение каждого фторид-иона: $8 \times 3 / 12 = 2\text{Na}$, $4 \times 3 / 12 = 1\text{Li}$ и $6 \times 2 / 12 = 1\text{Fe}$. Всего 4 соседа: Fe, Li и 2 Na.

2. Ограничение КЧ размерами. На качественном уровне очевидно: вокруг маленького атома не может поместиться много больших. Но как это строго сформулировать? Обычно используется модель жёстких касающихся сфер и основанные на ней критические соотношения радиусов.



На рисунке – фрагмент координационной группы AX_n . Предполагается, что A и X связаны и должны касаться, а X и X одноимённо заряжены и потому касаться не должны. Их касание – это крайний случай стабильности структуры. Если валентный угол XAX обозначить α , то критическое (минимально допустимое) соотношение радиусов будет

$$\left(\frac{R_A}{R_X}\right)_{\min} = 1/\sin(\alpha/2) - 1$$

Например, в идеальном тетраэдре все валентные углы – по $109,5^\circ$. Подставив это в формулу, получаем критическое соотношение радиусов центрального атома и его соседей 0,22. Тетраэдрическая координация возможна, если реальное соотношение радиусов *больше* этой величины, тогда одноимённые соседи не упрутся друг в друга. Аналогично и для других координаций (см. далее). Но представление атомов и ионов в виде жёстких шариков – это очень грубая модель. На самом деле электронные оболочки при образовании связи деформируются и перекрываются, т.е. *радиусы – понятие условное*. Поэтому лучше опираться на *валентные углы, которые объективно определяются экспериментально*.

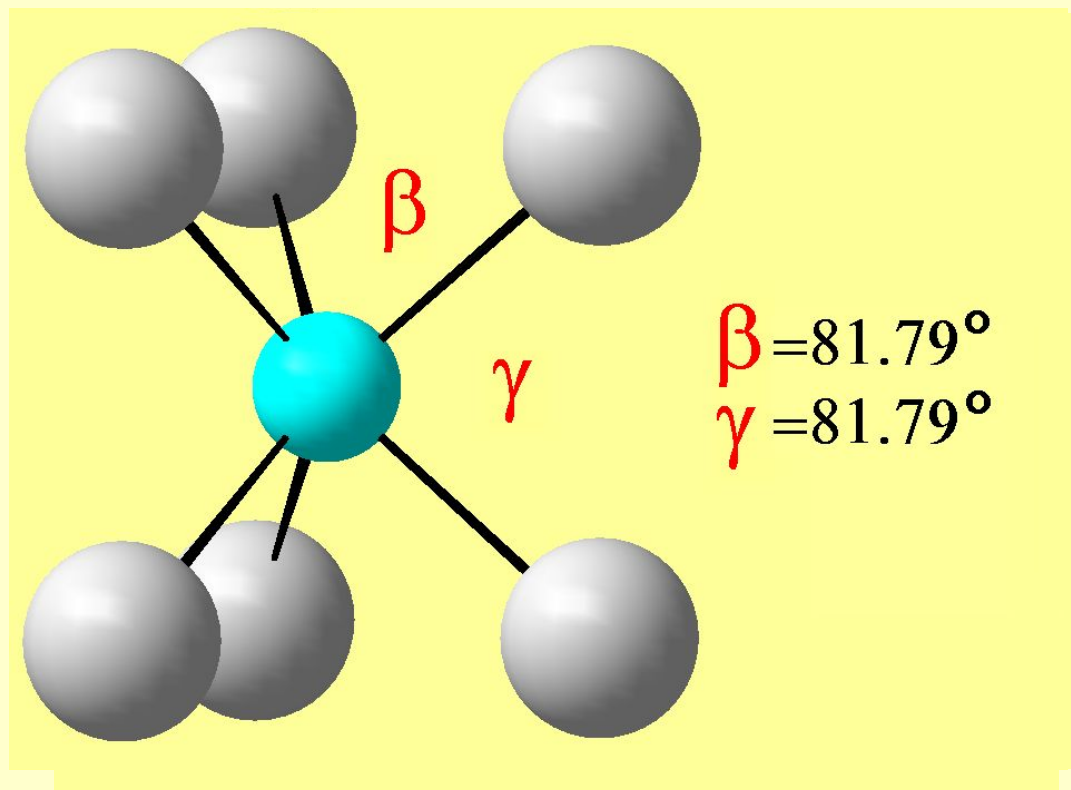
Максиминный угол α – *максимально возможное значение наименьшего из валентных углов* XAX в группе AX_n при данном n . Именно оно определяет предельное КЧ в модели жёстких сфер. Его можно определять в двух вариантах:

- при заданной форме окружения, например, для треугольной призмы;
- Независимо от формы окружения.

Для треугольной призмы (КЧ 6) максиминный угол равен $81,8^\circ$, а для октаэдра (тоже КЧ 6) он равен 90° , поэтому **для КЧ 6 максиминный угол 90°** .

В большинстве случаев валентные углы не следуют из симметрии. Приводимые далее величины найдены из условия максимина.

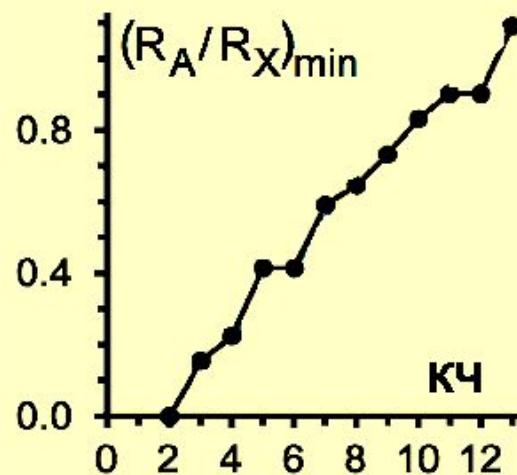
Важнейшие координации до КЧ 6 уже рассмотрены ранее в ковалентных структурах, а в ионных и металлических КЧ бывают и больше; надо знать группы хотя бы до КЧ 12. Цифры далее – не для заучивания. Они будут даваться в виде таблицы, надо её понимать.



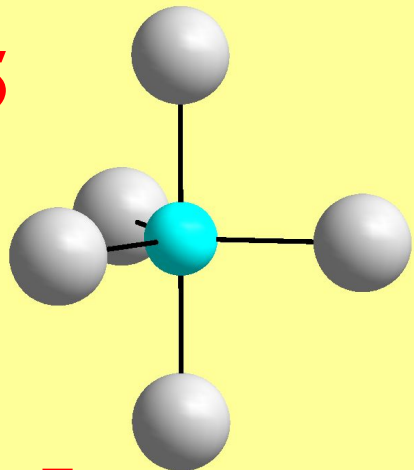
Максиминные углы ХАХ и критические соотношения радиусов

для координационных групп $AХ_n$ в зависимости от n (КЧ)

КЧ	углы, °	$(R_A/R_X)_{крит}$	Форма окружения (рисунки далее)
2	180	0	Гантель (линейная)
3	120	0,15	Плоский треугольник
4	109,5	0,22	Тетраэдр
	90	0,41	Квадрат
5	90	0,41	Треугольная дипирамида
	90	0,41	Квадратная пирамида
6	90	0,41	Октаэдр
	81,8	0,52	Треугольная призма
7	77,9	0,59	Одношапочный октаэдр
	77,3	0,60	Одношапочная треугольная призма
	72	0,70	Пятиугольная дипирамида
8	74,8	0,64	Квадратная антипризма
	73,7	0,67	Дельтадодекаэдр
	70,5	0,73	Куб
9	70,5	0,73	Трёхшапочная треугольная призма
	70,1	0,74	Одношапочная квадратная антипризма
10	66,15	0,833	Сложная форма 2-4-2-2
	66,09	0,835	Четырёхшапочная треугольная призма
	65,5	0,85	Двухшапочная квадратная антипризма
11	63,4	0,90	Одношапочная пятиугольная антипризма
	60,0	1,00	Пятишапочная треугольная призма
12	63,4	0,90	Икосаэдр
	60,0	1,00	Кубооктаэдр
	60,0	1,00	Скрученный кубооктаэдр

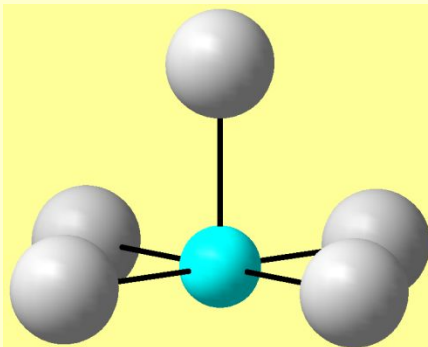


5

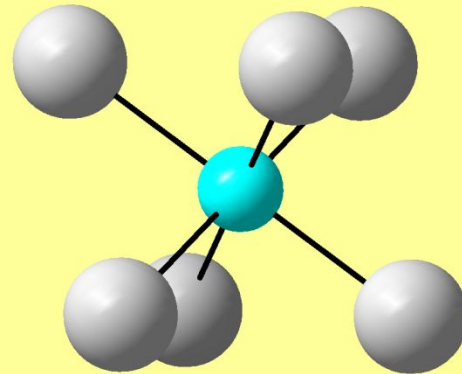


**Треугольная
бипирамида**
 $90,00^\circ \times 6$

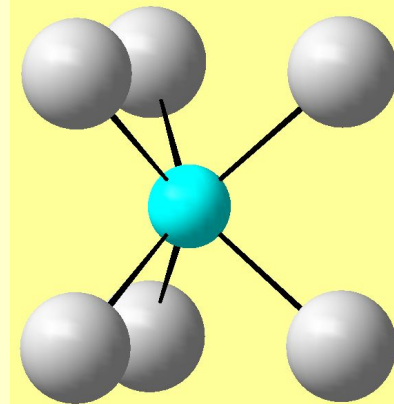
6



**Квадратная
пирамида**
 $90,00^\circ \times 8$

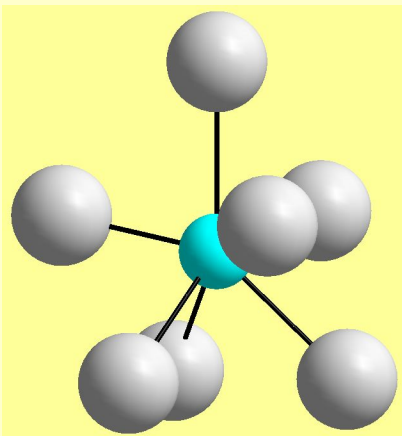


**Октаэдр
(треугольная антипризма)**
 $90,00^\circ \times 12$

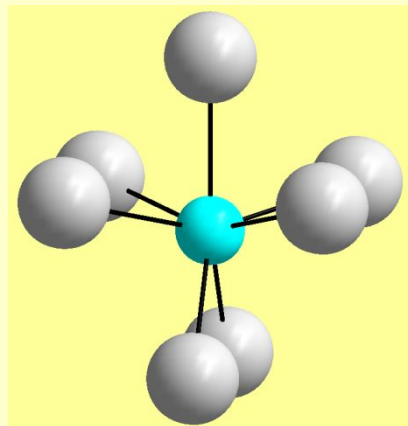


**Треугольная
призма**
 $81,79^\circ \times 9$

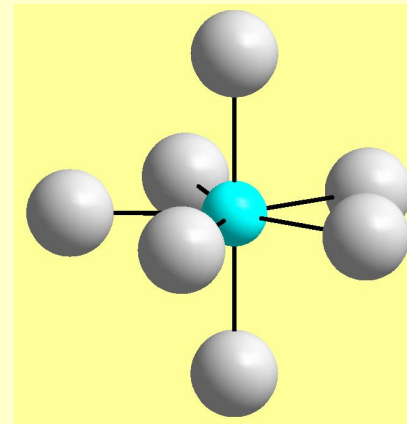
7



**Одношапочный
октаэдр**
 $77,87^\circ \times 12$

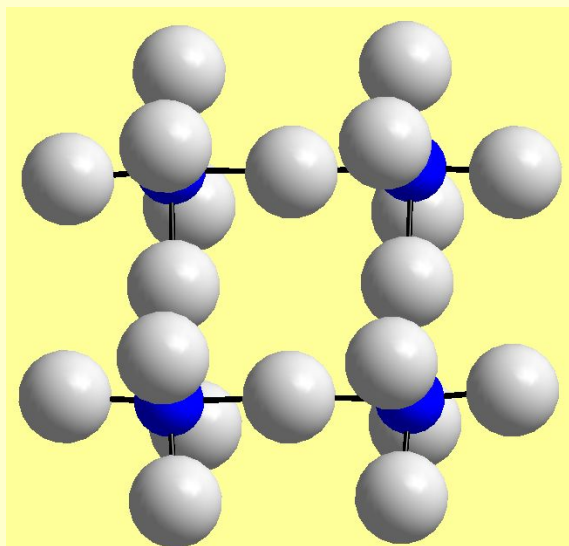
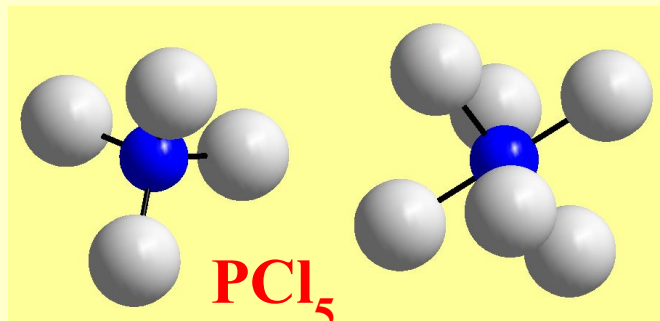


**Одношапочная
треугольная призма**
 $77,34^\circ \times 11$

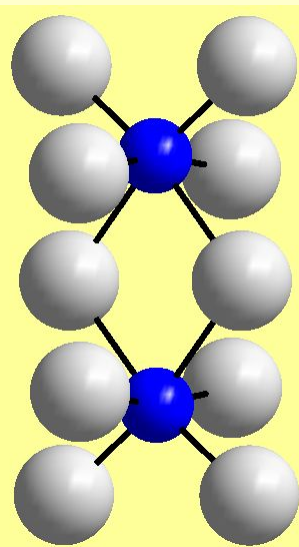


**Пятиугольная
дипирамида**
 $72,00^\circ \times 5$

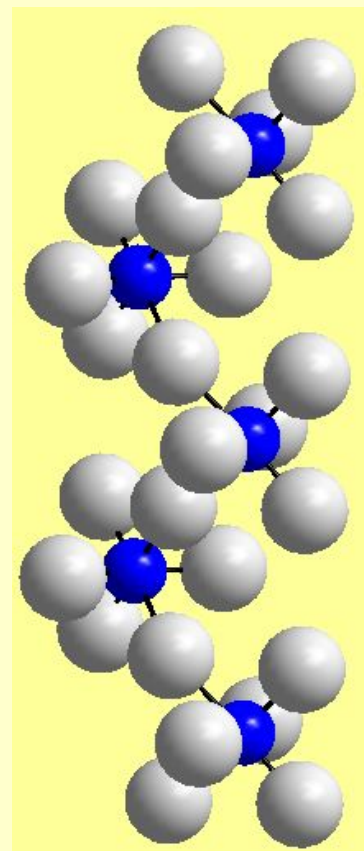
Где помещается пять одинаковых соседей, там поместится и шесть. Поэтому *природа избегает КЧ 5*, кроме редких специфических случаев (эффект неподелённой пары, эффект Яна-Теллера и др.). Аналогично с КЧ 11 и 12, 7 и 8.



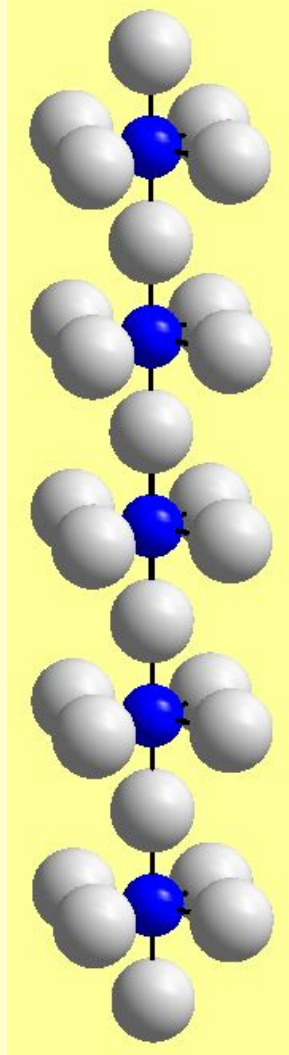
MF_5 (M=Nb, Ta)



MX_5
(M=Nb, Ta;
X=Cl, Br, I)



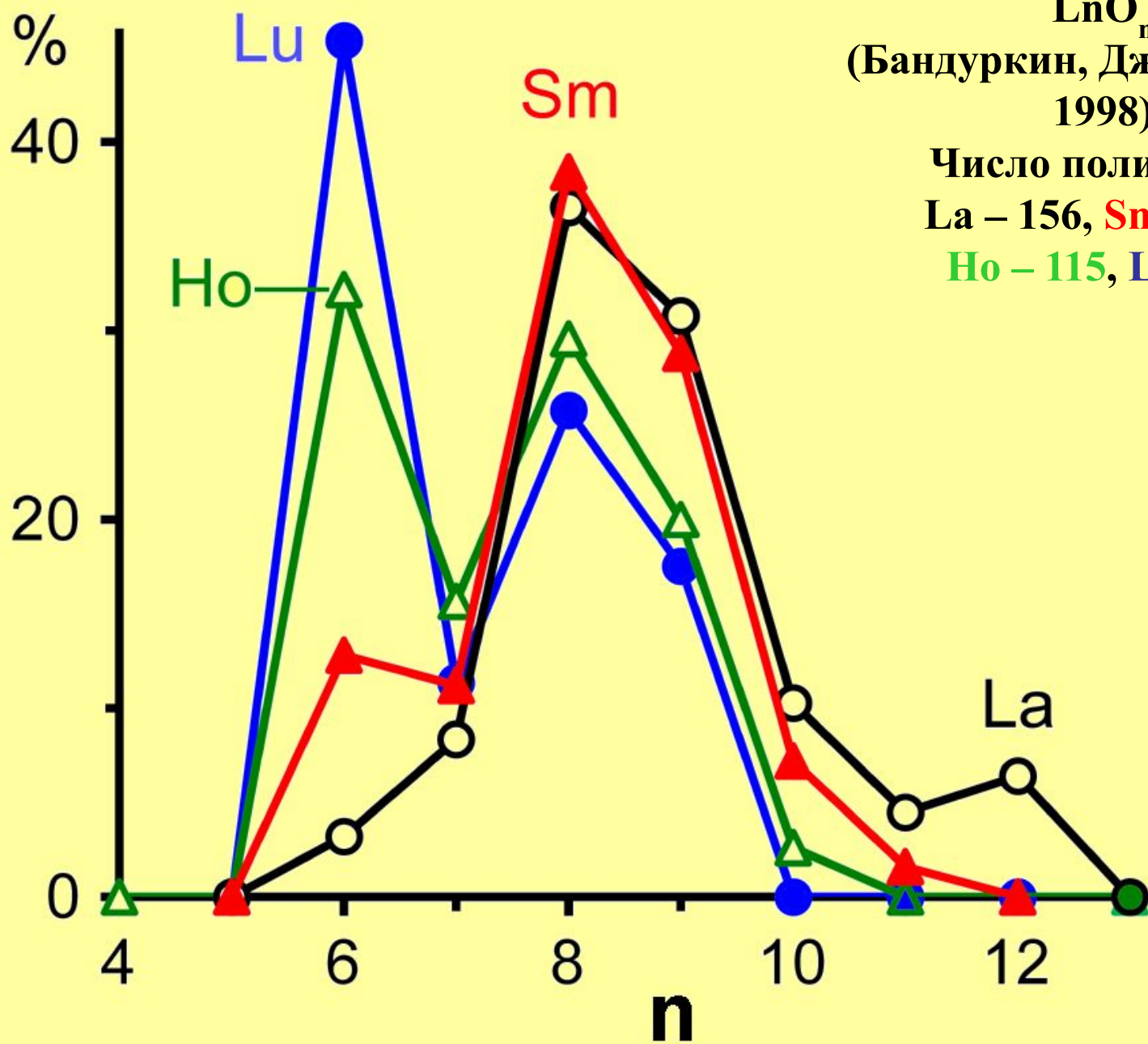
VF_5 NbI_5

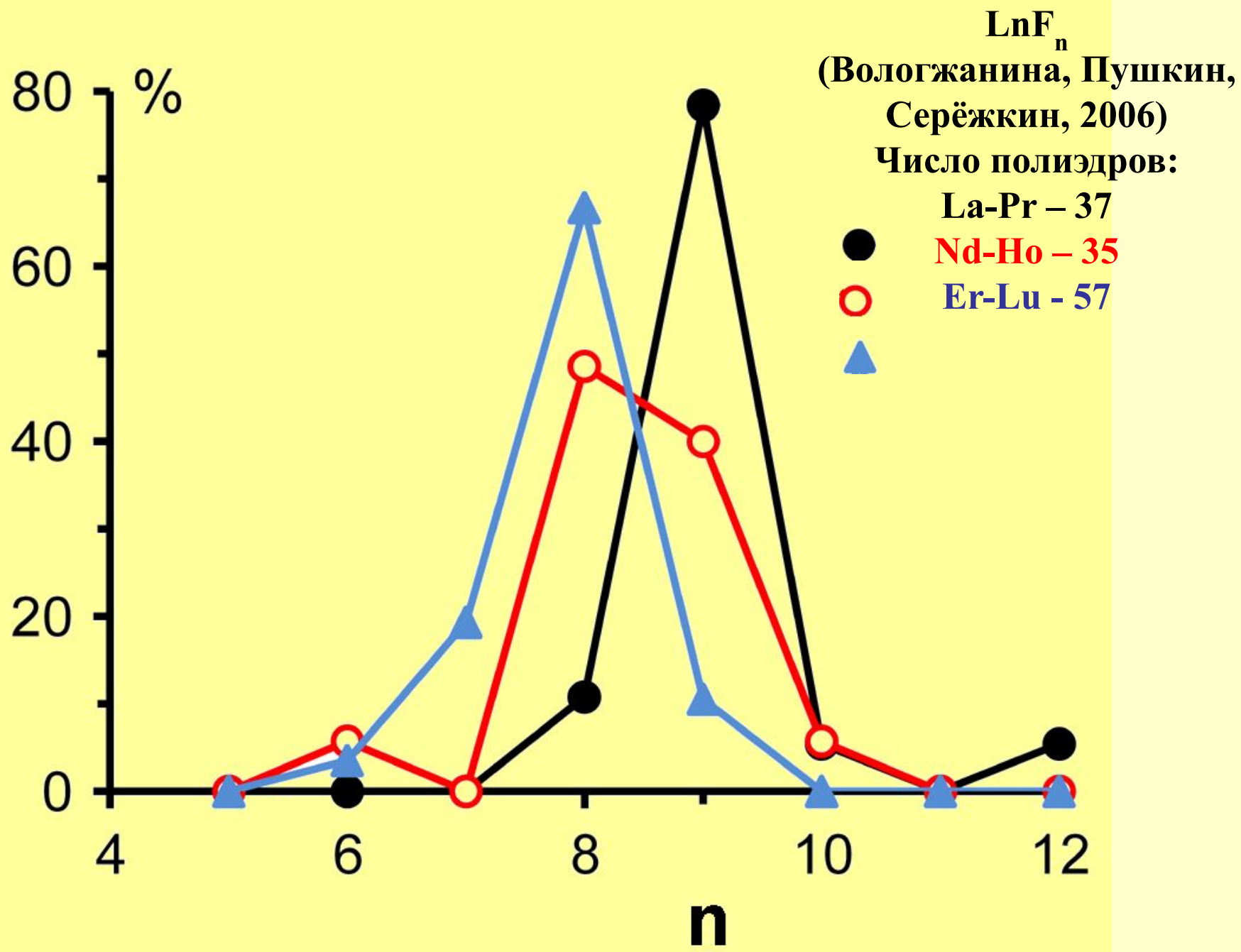


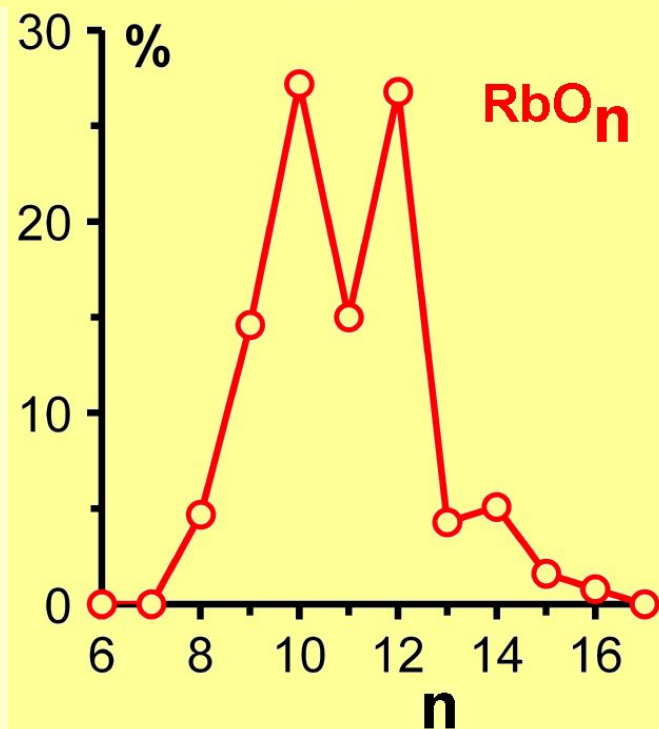
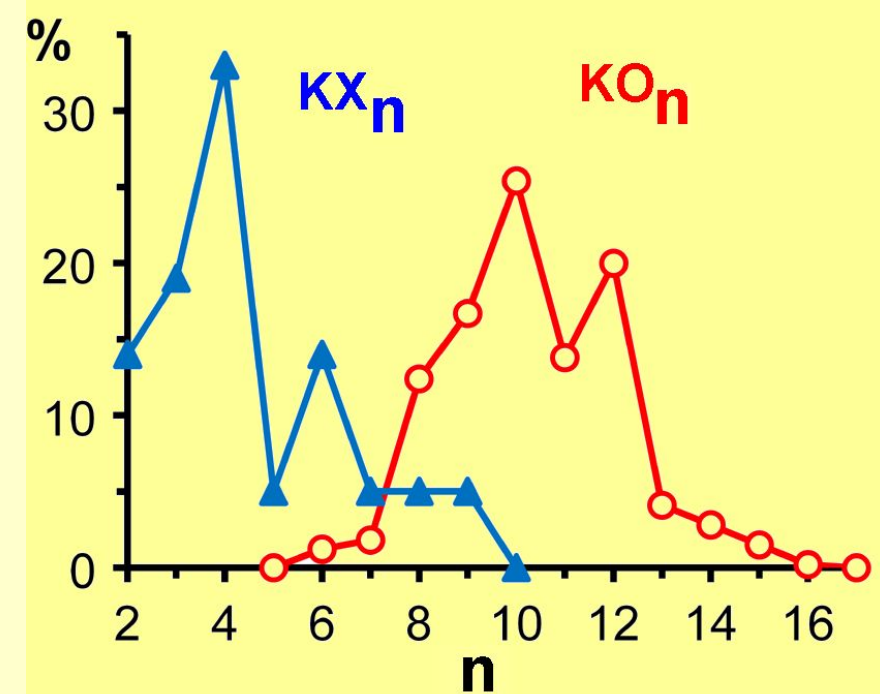
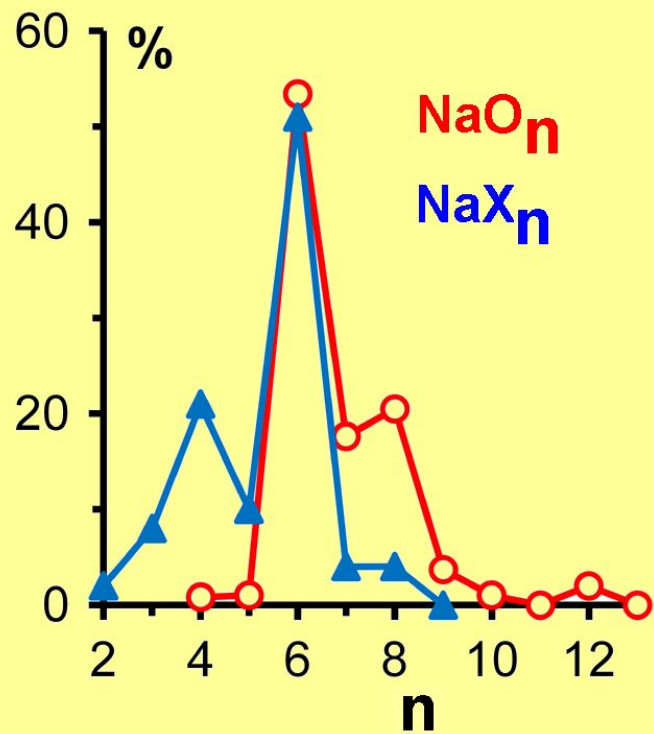
MF_5
(M=Sb, Bi)
 K_2AlF_5

LnO_n
(Бандуркин, Джурицкий,
1998)

Число полиэдров:
La – 156, Sm – 125,
Ho – 115, Lu – 97



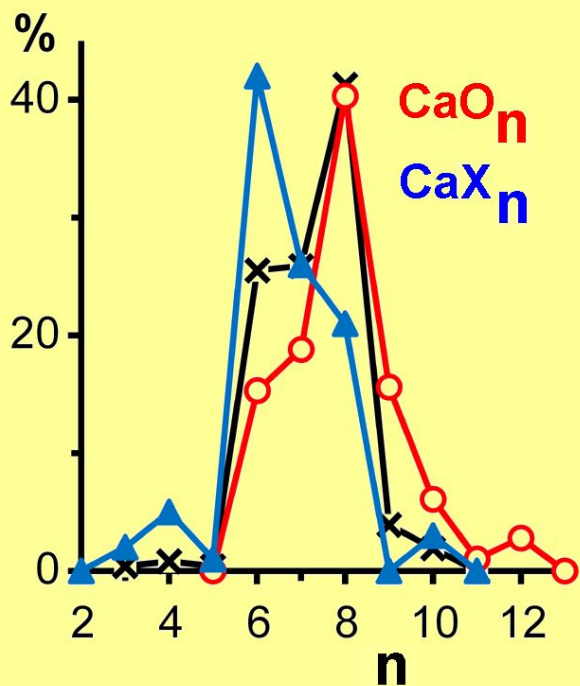




○ Blatov, Pogildyakova, Serezhkin, 1998:

974 NaO_n, 896 KO_n, 254 RbO_n

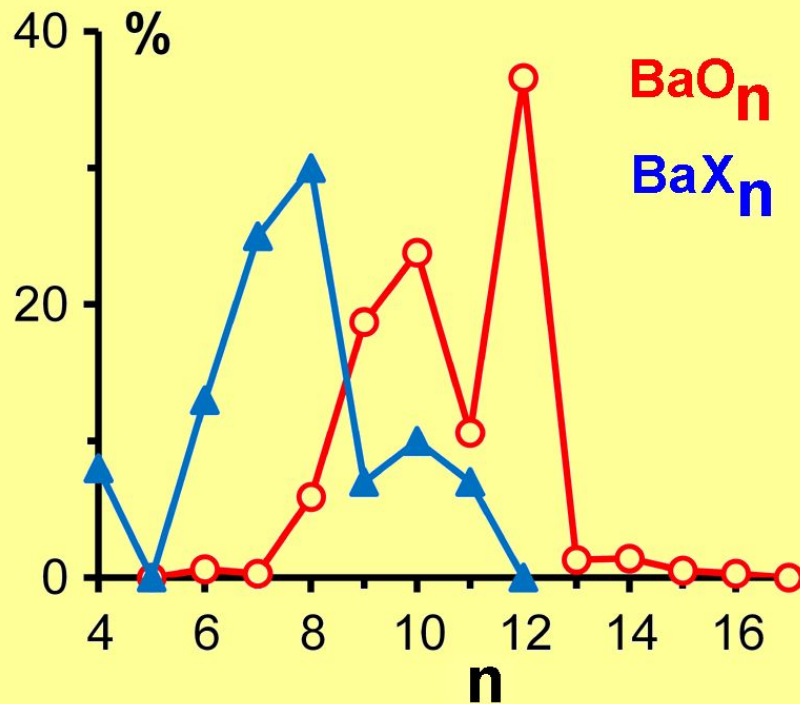
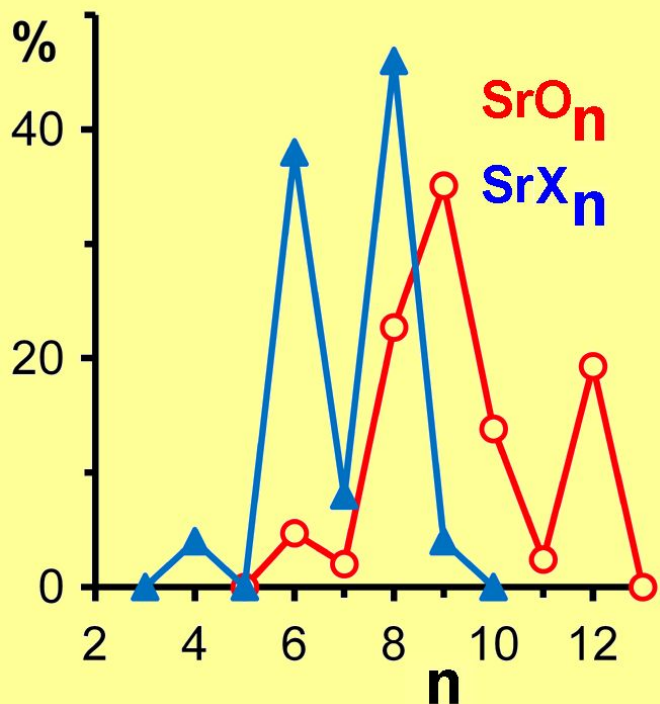
▲ Dudev, Wang, Dudev, Lim, 2006:
лиганды не конкретизированы (O, N, Cl...)

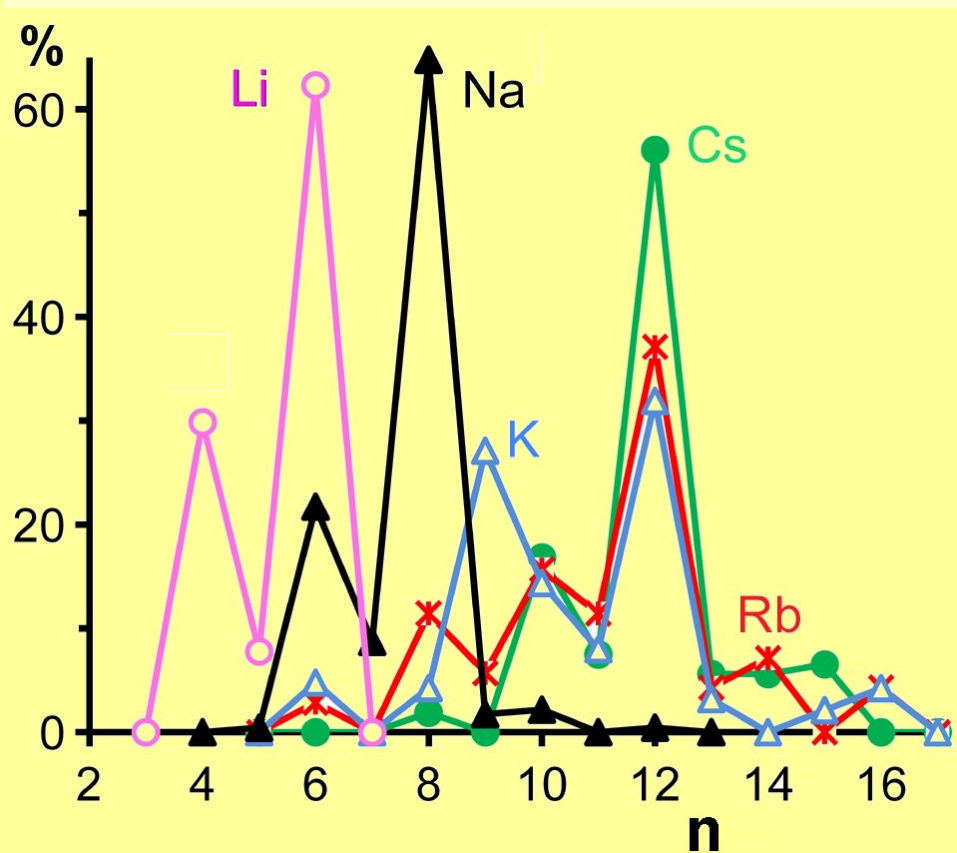
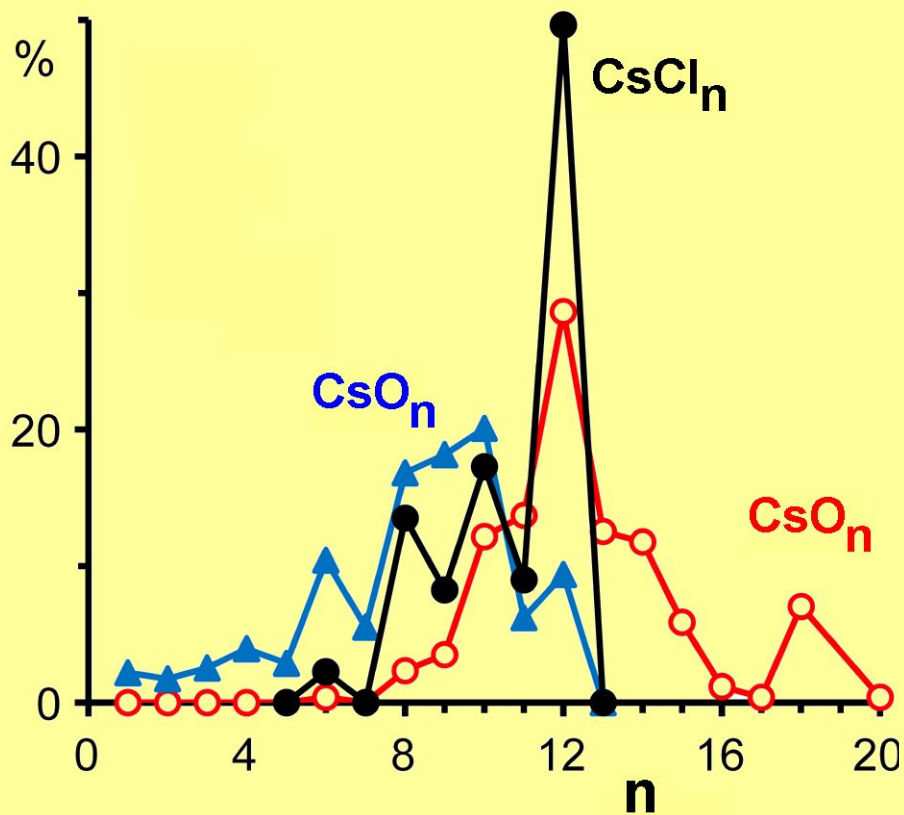


\circ **Blatov, Pogilyakova, Serezhkin, 1999:**
 1159 CaO_n , 507 SrO_n , 631 BaO_n

\blacktriangle **Dudev, Wang, Dudev, Lim, 2006:**
 лиганды не конкретизированы
 (O, N, Cl...)

\times **Katz, Glusker, Beebe, 1996:** Ca(O,N)_n





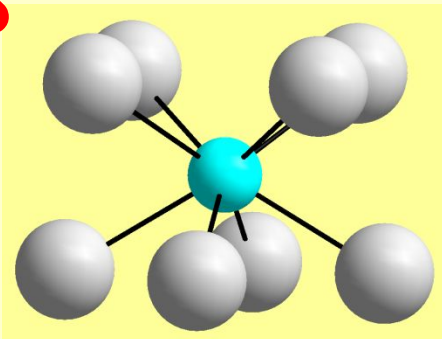
○ **Blatov, Pogilyakova, Serezhkin, 1998: 974 CsO_n**

▲ **Leclaire, 2008: 1131 CsO_n**

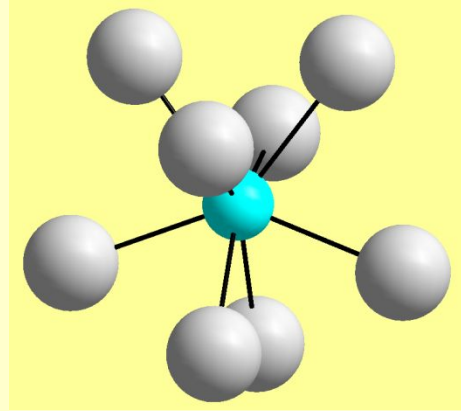
● **Серёжкин, Серёжкина, 1999: 133 CsCl_n**

Блатов, Серёжкин, Буслаев, 2000
77 LiF_n , 230 NaF_n , 188 KF_n ,
70 RbF_n , 107 CsF_n

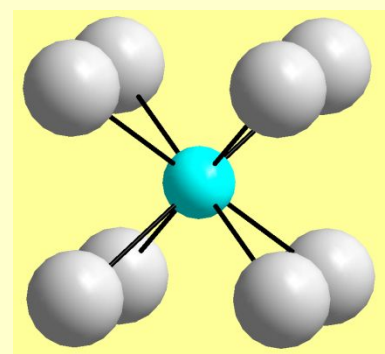
8



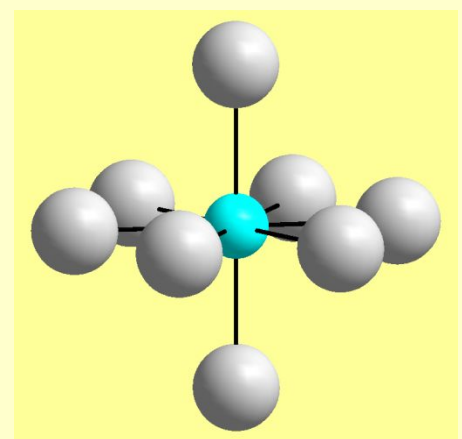
**Квадратная
антипризма**
74,86° × 16



Дельтадодекаэдр
73,69° × 14

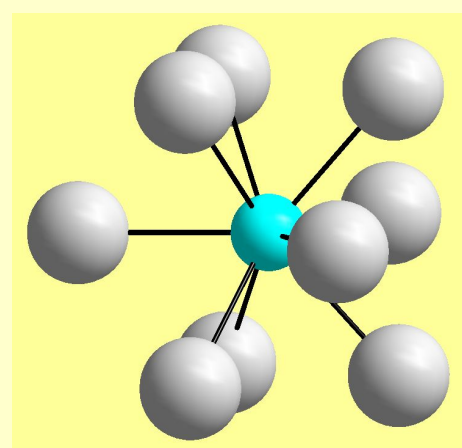


Куб
70,53° × 12

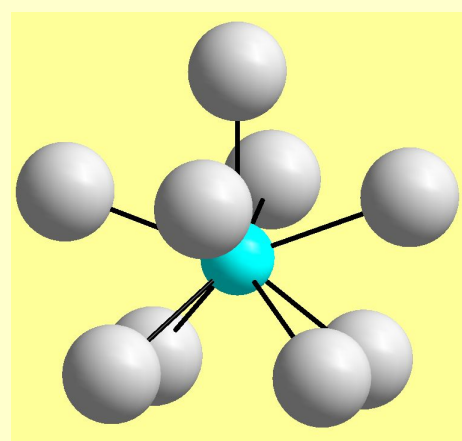


**Шестиугольная
дипирамида**
60,00° × 6

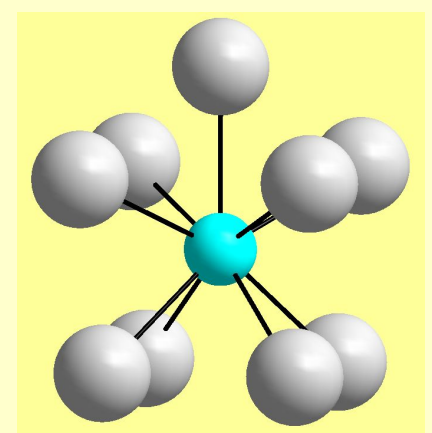
9



**Трёхшарочная
треугольная призма**
70,53° × 18

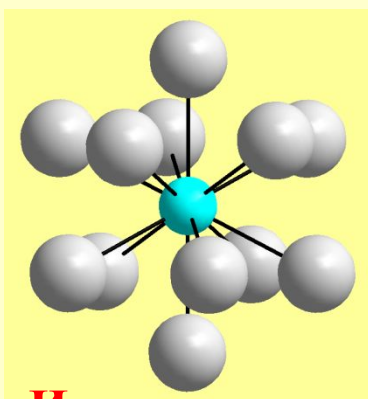


**Одношарочная квадратная
антипризма**
70,07° × 16

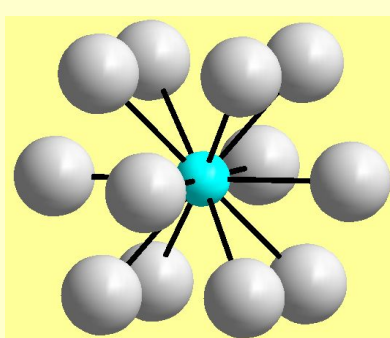


**Одношарочная
квадратная призма**
65,19° × 12

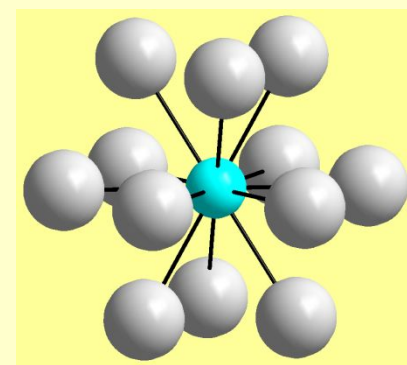
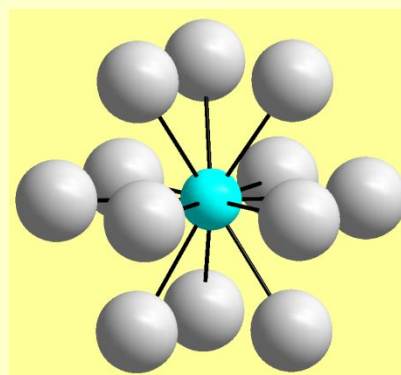
12



Икосаэдр
1 – 5 – 5 – 1
63,43°×30



Кубооктаэдр в двух ориентациях
4 – 4 – 4
60,00°×24



Скрученный кубо-октаэдр **3 – 6 – 3**
60,00°×24

3. Условие совместимости координационных групп. Если группа $AХ_n$ – островная (обособленная) – в газовой фазе или в растворе, то её форма зависит только от свойств А и Х. Но если она – часть сложной структуры, то нужно согласование с другими частями.

Примеры.

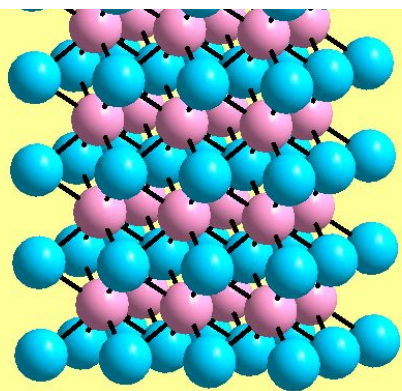
а) Из трёх групп с КЧ 12 **икосаэдр** обеспечивает наибольшее удаление одноимённых соседей. Но у него есть оси пятого порядка (точнее, инверсионные оси порядка 10), а с кристаллическими решётками совместимы только оси порядков 1, 2, 3, 4 и 6. Поэтому в кристаллах **гораздо чаще встречаются две другие группы с КЧ 12**, которые хорошо совместимы друг с другом, а также с октаэдрами и др. Это основа плотнейших упаковок (см. далее).

Как описать эти структуры словами? Можно на языке кристаллографии, а пока попробуем на языке соединения координационных групп.

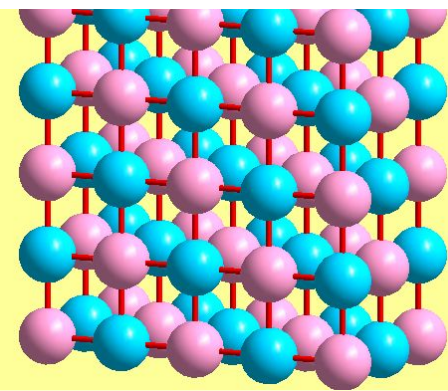
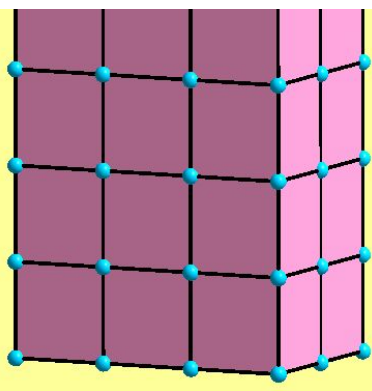
Ионы цезия окружены хлором в форме куба (КЧ 8). Эти кубы соединены друг с другом всеми общими гранями, так что каждый куб имеет шесть соседних кубов, и каждая вершина куба – общая для восьми кубов (КЧ хлора тоже 8), т.е. принадлежит данному кубу на 1/8. Координационная формула $[\text{CsCl}_{8/8}]_{3\infty}$.

Ионы натрия окружены хлором в форме октаэдра (КЧ 6). У октаэдра 12 рёбер, и каждое ребро – общее для двух октаэдров, а каждая вершина – общая для шести октаэдров, т.е. принадлежит данному октаэдру на 1/6. Координационная формула $[\text{NaCl}_{6/6}]_{3\infty}$.

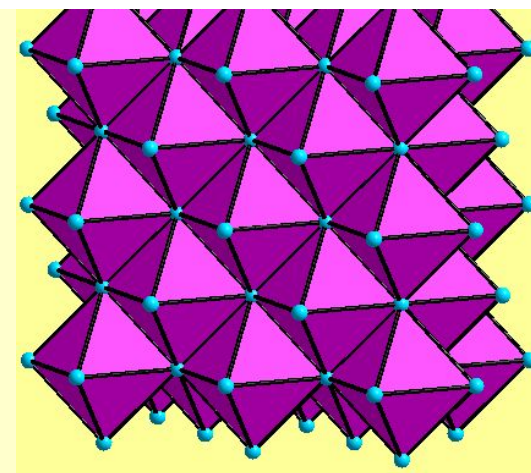
Аналогично опишем кварц. Каждый атом кремния окружён кислородом в форме тетраэдра (КЧ кремния 4). Каждая вершина – общая для двух тетраэдров (КЧ кислорода 2). Координационная формула $[\text{SiO}_{4/2}]_{3\infty}$. Правда, под это описание подходят и другие структуры SiO_2 .



Тип CsCl, КЧ 8-8



Тип NaCl, КЧ 6-6



Задачи

13. Дана простейшая формула соединения и КЧ электроположительных атомов. Предполагая, что все электроотрицательные атомы имеют идентичное окружение, найдите его: укажите число соседей каждого типа вокруг электроотрицательного атома. Для *каждого* компонента укажите форму окружения, обеспечивающую предельное удаление его одноимённо заряженных соседей (**2 балла**).

14. По данным задачи 13 укажите для того же вещества наиболее прочные связи и обсудите возможные варианты связности. Хотя бы один из вариантов изобразите и опишите словесно (**1 балл**).

Решение задачи 13 уже разобрано выше на двух примерах:

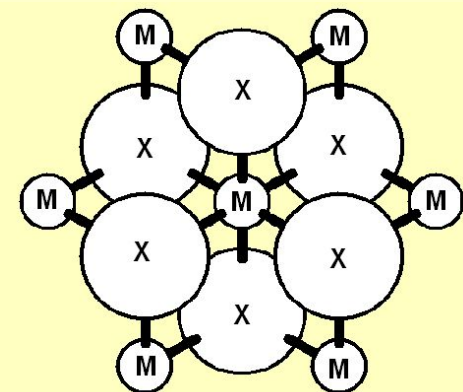
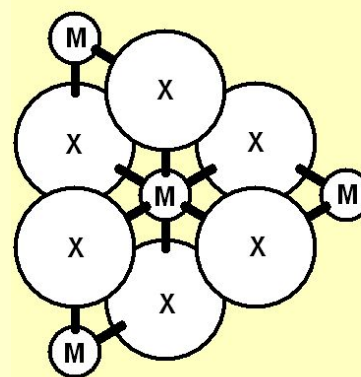
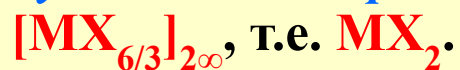
6 **8** **4** **6**

Nb_2O_5 $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ **Но как сравнить связи по прочности?** Для этого полезно понятие *валентность связи* S – доля степени окисления (формальной валентности атома), приходящаяся на одного его соседа. Если все связи равноценны, то можно делить поровну: $S = |\text{Ст.Ок.}|/\text{КЧ}$. Если нет, то существуют формулы, связывающие длину и валентность связи. Подробнее об этом позже. В случае Nb_2O_5 у ниобия соседи неравноценны, и поровну делить нельзя. А у кислорода мы не видим причин для неравноценности связей, и считаем по простейшей схеме: у кислорода с КЧ валентность связи O-Nb – единица, а у кислорода с КЧ 3 $S_{\text{O-Nb}} = 2/3$. Во втором веществе, наоборот, у аниона соседи разные, а у катионов одинаковые. $S_{\text{Na-F}} = 1/8$, $S_{\text{Li-F}} = 1/4$, $S_{\text{Fe-F}} = 3/6$. Если считать прочными только связи Fe-F, то атомы фтора концевые, $D=0$. А если учесть и следующие по прочности связи Li-F, то все атомы фтора мостиковые! Каркас!

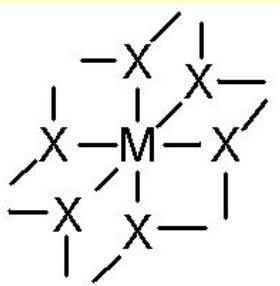
15. По данному словесному описанию выведите простейшую формулу указанного бесконечного мотива и изобразите его фрагмент с указанием оборванных связей (**1 балл**). **Пример: Слой из октаэдров MX_6 , каждый из которых объединяет ребра с шестью соседними.** Рекомендуется рисовать не многогранники, а символы атомов, соединённые палочками, чтобы лучше видеть, что с чем связано.

Палочка в данном случае означает не электронную пару, как в валентных схемах, а контакт атомов, связанных, возможно, не ковалентной, а ионной или металлической связью. Во многих случаях формулу можно вывести, даже и не представляя пространственного строения, но в данном случае начнём с рисунка.

Общее ребро – это две общие вершины. На левом рисунке рёбра объединены, но не с шестью, а только с тремя соседями. На правом – с шестью. Тогда *каждый X участвует в 3 октаэдрах.*



Бесконечный мотив приходится рисовать с оборванными связями. Предполагается, что на конце каждой палочки находится атом М, такой же, как в центре.

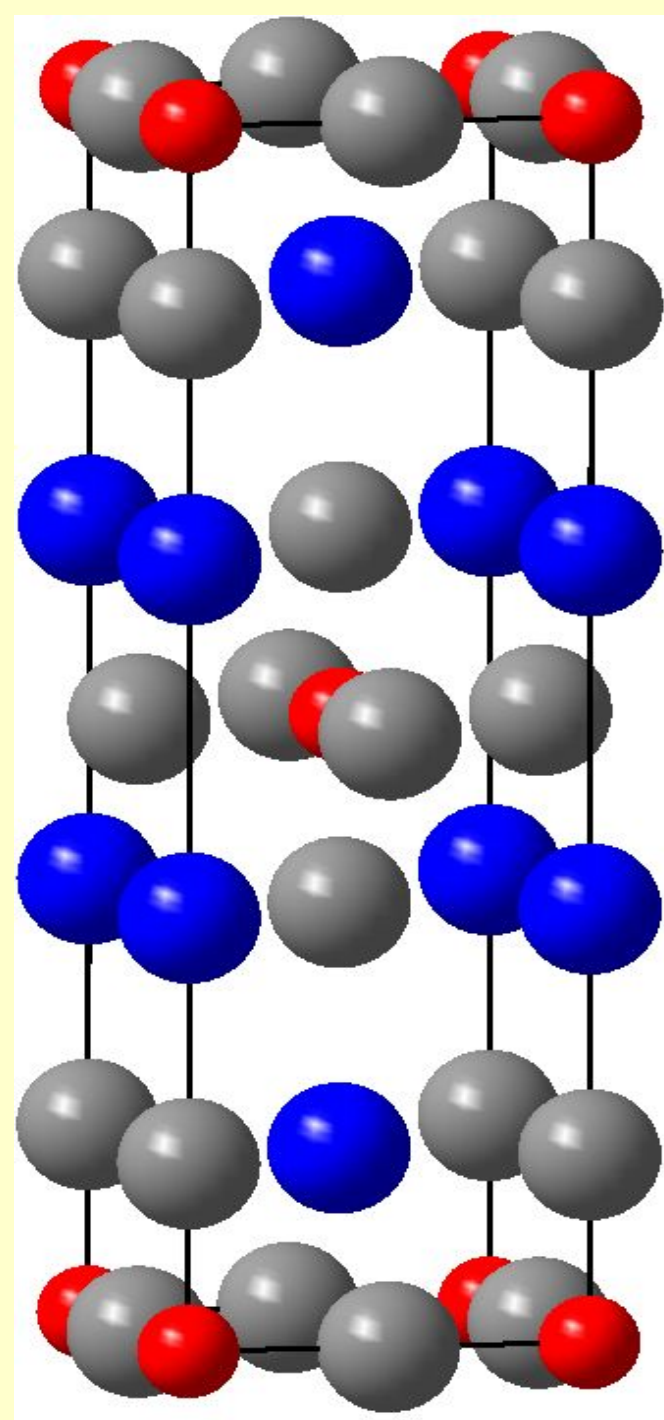


Ещё вариант: Цепь из треугольных бипирамид MX_5 , каждая из которых объединяет с соседними обе осевые вершины.

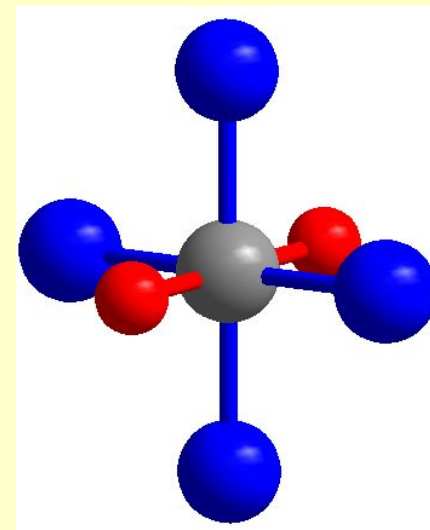
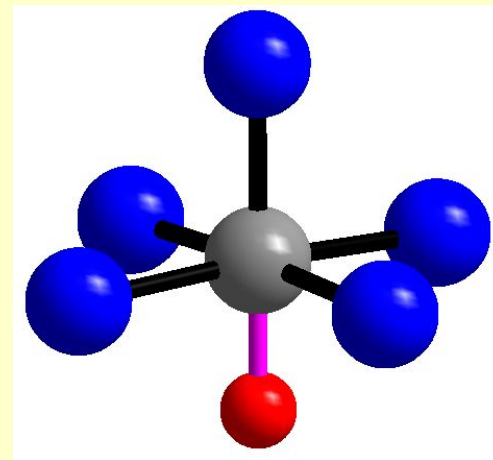
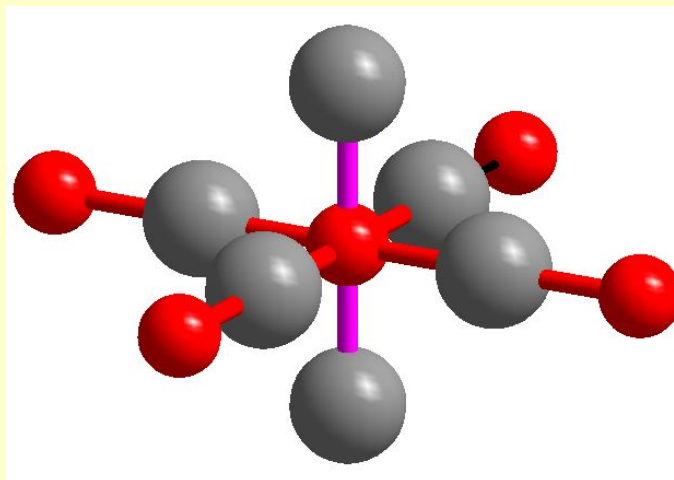
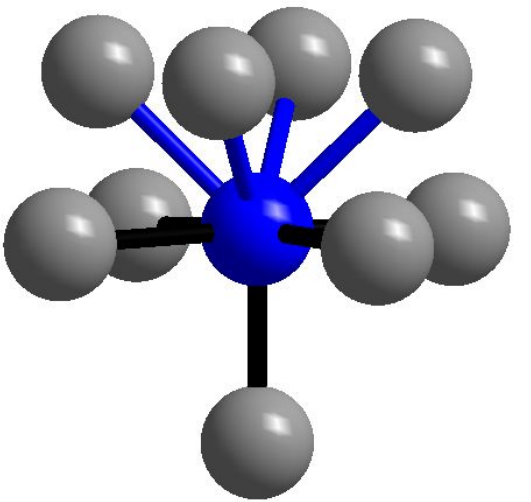
16) Дана модель элементарной ячейки. Каждый цвет шариков соответствует определённому элементу (атомы одного элемента не обязательно занимают идентичные позиции!). Укажите координацию каждого вида атомов: число, цвет и взаимное расположение соседей, перечисляя их в порядке возрастания расстояний. На основе взаимной координации выведите простейшую формулу вещества. (2 балла)

17) Обсудите связность структуры: относится ли она к островным, цепочечным, слоистым, каркасным или гомодесмичным (трёхмерно-связным) и опишите её словами: как соединены координационные группы. (1 балл)

Указание. Надо обращать внимание не на проволоки, а на расстояния. Короткое расстояние – связь, длинное – не связь.



Координация и состав



Вокруг серого (1): 1 красный + 5 синих (квадр. дипирамида)

Вокруг серого (2): 2 красных + 4 синих (квадр. дипирамида)

Вокруг синего: 5 серых (1) + 4 серых (2), всего 9,
одношапочная квадратная антипризма.

Вокруг красного: 2 серых (1) + 4 серых (2), всего 6 в виде
октаэдра (точнее, квадратной дипирамиды).

Пусть формула $\text{Син}_x \text{Кр}_y \text{Сер}(1)_z \text{Сер}(2)_q$

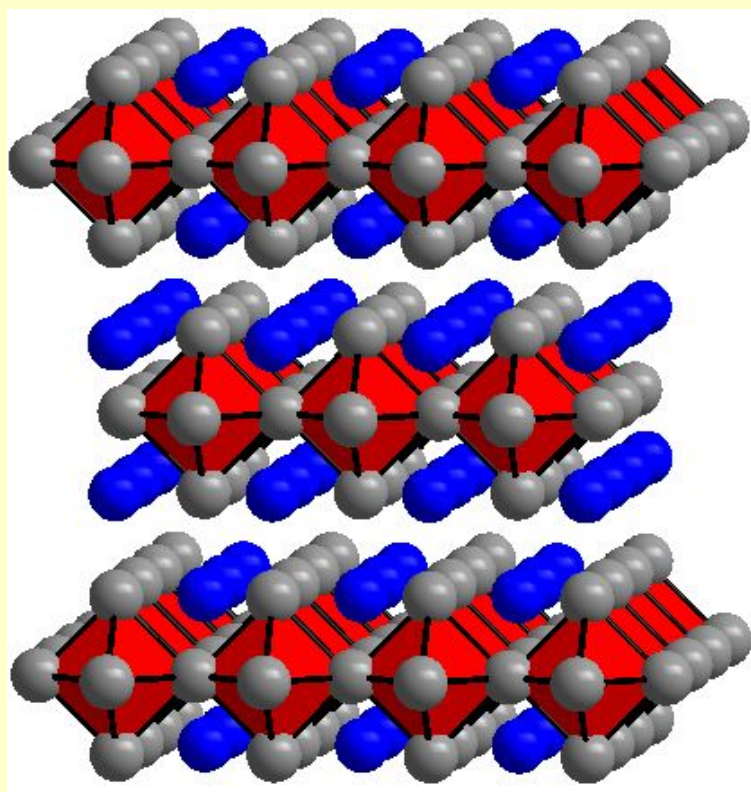
Число синих связей $4x=4q$; $x=q$;

Число чёрных связей $5x=5z$; $x=z$;

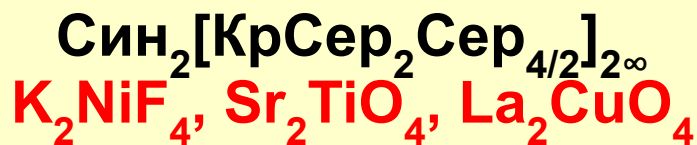
Число красных связей $4y=2q$; $2y=q$;

$x=z=q=2y$. Выражаем все индексы через наименьший:

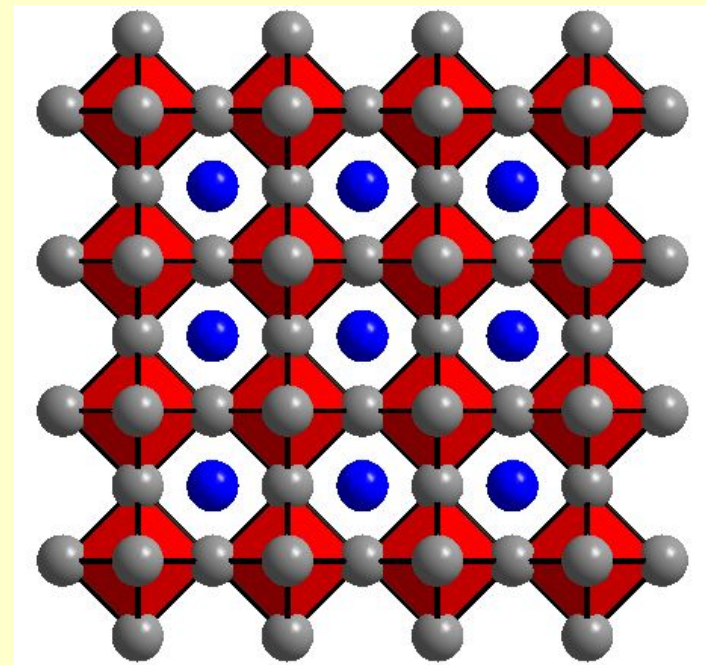
$\text{Син}_{2y} \text{Кр}_y \text{Сер}(1)_{2y} \text{Сер}(2)_{2y}$ или $\text{Син}_2 \text{Кр} \text{Сер}(1)_2 \text{Сер}(2)_2$



Общий вид



СВЯЗНОСТЬ



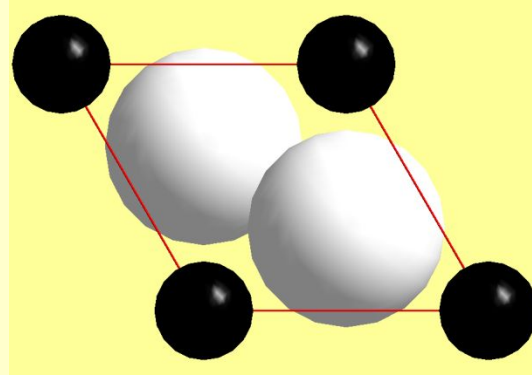
Один слой

Не зная валентностей, можем сравнивать связи только по длине. Предполагаем, что связи Кр-Сер – прочнее, т.к. короче. Октаэдры (точнее, квадратные дипирамиды) вокруг красных соединяются экваториальными серыми вершинами в слои, а между слоями находятся синие атомы, окружённые серыми в форме одношапочной квадратной антипризмы.

Связи К-Ф, Sr-О, La-О можно считать чисто ионными, связи Ni-Ф, Ti-О, Cu-О внутри октаэдров – ионно-ковалентные. А при частичном замещении лантана барием возникает металлическая проводимость и даже сверхпроводимость!

Окружение серых чёрными – треугольная призма. А окружение чёрных атомов по одной ячейке видно плохо. Рекомендации:

1) нарисовать ячейку в проекции. Атомы одного сорта на разной высоте обозначить разными символами



2) размножить рисунок трансляциями. Теперь видно окружение чёрного.

