

Лекция 7

Взаимодействия между молекулами

План лекции

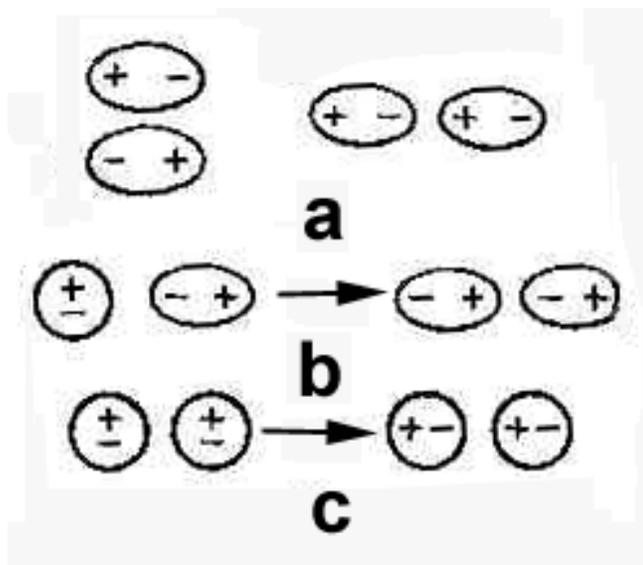
1. Силы Ван-дер-Ваальса. Три составляющие.
2. Основные теории строения атома.
3. Квантово-механическая модель атома. Основные положения квантовой механики.
4. Квантовые числа. Атомные орбитали.
5. Выводы.

Силы Ван-дер-Ваальса (голланд.ученый, 1873 г.) – силы межмолекулярного взаимодействия (взаимодействия между молекулами), проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц.

Различают **три составляющие** вандерваальсовых сил в зависимости от природы системы.

1. Ориентационная составляющая или диполь-дипольное взаимодействие $E_{ор}$ – электростатическое взаимодействие полярных молекул при сближении (рис.а)

$E_{ор}$ увеличивается с увеличением $\mu_{мол}$ и уменьшением расстояния между молекулами. Чем выше температура, тем $E_{ор}$ – меньше.



2. Индукционная составляющая $E_{инд}$

- **электростатическое взаимодействие полярной и неполярной молекулами** (рис. b). $E_{инд} < E_{ор}$

Диполи, действуя на неполярные молекулы, превращают их в индуцированные (наведенные) диполи. $E_{инд}$ увеличивается с увеличением $\mu_{мол}$, уменьшением расстояния между молекулами и увеличением **поляризуемости** неполярной молекулы.

3. **Дисперсионная составляющая** (эффект Лондона) $E_{дис}$ - **электростатическое взаимодействие мгновенных диполей, возникающих за счет флуктуации электрической плотности** (рис.с). В результате согласованного (синхронного) движения мгновенных диполей энергия системы понижается.

$E_{дис}$ – энергия взаимодействия мгновенных диполей пропорциональна поляризуемости молекул и обратно пропорциональна расстоянию между центрами частиц.

Для **неполярных** молекул - **дисперсионная – единственная** из составляющих вандерваальсовых сил.

Вклад различных составляющих во взаимодействие

вещество	$\mu_{диполя}$	Поляризуемость, $M^3 \cdot 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль				$T_{кип}, K$
			ориентация	Индукционная	Дисперсионная	Суммарная	
H ₂	0	0,8	0	0	0,17	0,17	20,2
Ar	0	1,64	0	0	8,5	8,5	76
Xe	0	4,16	0	0	18,4	18,4	167
HCl	1,03	2,64	3,3	1,0	16,8	21,1	188
HBr	0,78	3,62	1,1	0,70	28,5	30,3	206
HI	0,38	5,42	0,6	0,3	60,6	61,5	238
NH ₃	1,52	2,23	13,3	1,5	14,7	29,5	239,6

Минимальная энергия системы (максим. $\sum E_v$) реализуется на расстояниях между центрами молекул 0,4-0,5 нм, т.е. существенно больше длины химической связи.

$\sum E_v$ – на **1-2 порядка ниже E химической связи** (см. таблицу выше).

С увеличением размера молекул в ряду Ar – Xe и HCl – HI растет их поляризуемость и $E_{дис}$ (см. таблицу выше).

С увеличением молекулярной массы растет $E_{дис}$ (см. таблицу выше).

$E_{ор}$ вносит значительный вклад в $\sum E_v$ для молекул с большим $\mu_{дип.}$ (см. таблицу выше).

С увеличением $\sum E_v$ возрастает $T_{\text{кип}}$ жидкостей, а также **теплота их парообразования**. (см. таблицу выше).

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Взаимодействие между положительно поляризованным водородом молекулы А-Н (или полярной группы -А-Н) и электроотрицательным атомом В (F,N,O) другой или той же молекулы называется **водородной связью**.

Различают **межмолекулярную** и **внутримолекулярную** Н-связь

■ Межмолекулярная Н-связь:

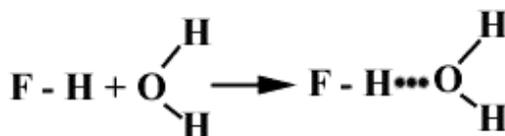


Поляризованный водород способен **внедряться** в электронную оболочку соседнего отрицательно поляризованного атома.

Атомы А и В могут быть одинаковыми:

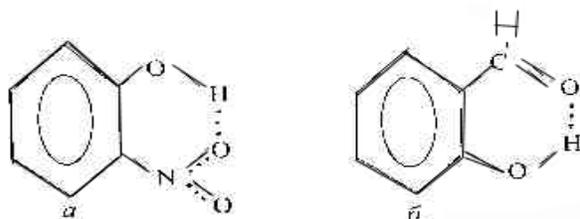


а могут быть разными:



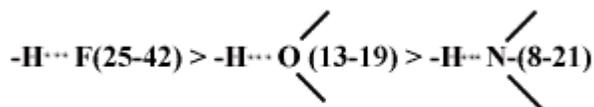
■ Внутримолекулярная Н-связь:

о-нитрофенол (а) салициловый альдегид (б)

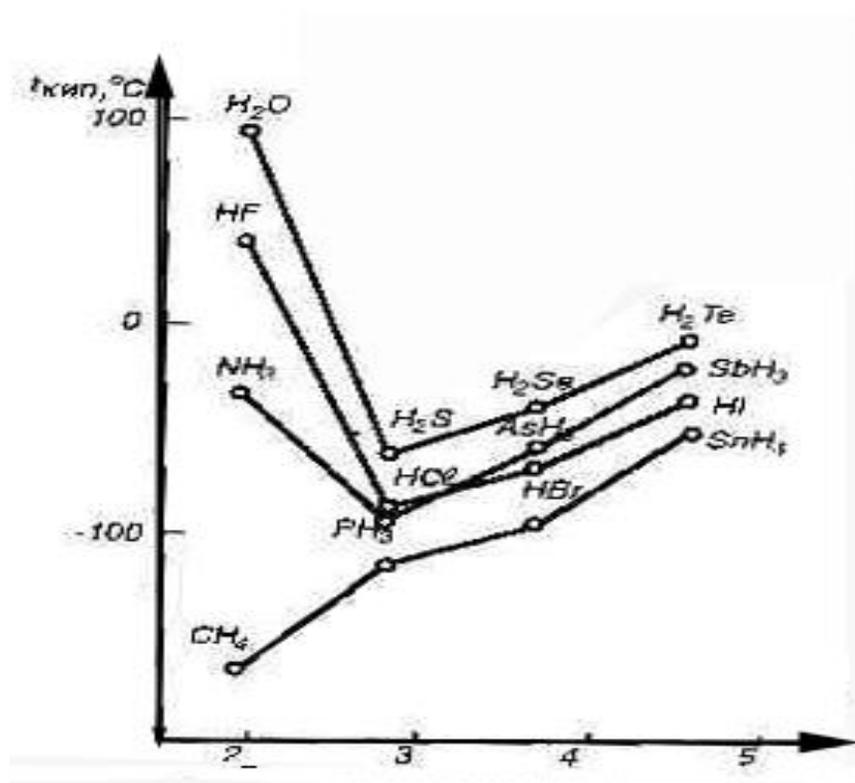


E Н-связи возрастает с увеличением ЭО и уменьшением размеров атомов В:

► Несмотря на высокую ЭО хлора, Н-связь **-H \cdots Cl-** слабая из-за большого размера атома хлора



- ▶ Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и вандерваальсовых сил.
 - ▶ У воды длина связи O–H – 0,096 нм, а связи O···H – 0,177 нм.
 - ▶ Возникновение водородных связей приводит к образованию димеров, тримеров и других полимерных структур, например, зигзагообразных структур (HF)_n.
 - ▶ Межмолекулярные Н-связи изменяют свойства веществ: *повышают* вязкость, диэлектрическую постоянную, температуру кипения и плавления, теплоту плавления и парообразования.
- Поэтому соединения H₂O, HF и NH₃ имеют аномально высокие $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{пл}}$ (см. рисунок ниже).



ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

Осуществляется, если *одна из молекул имеет* атом со свободными орбиталями, *а другая* – атом с внешней парой неподеленных электронов.

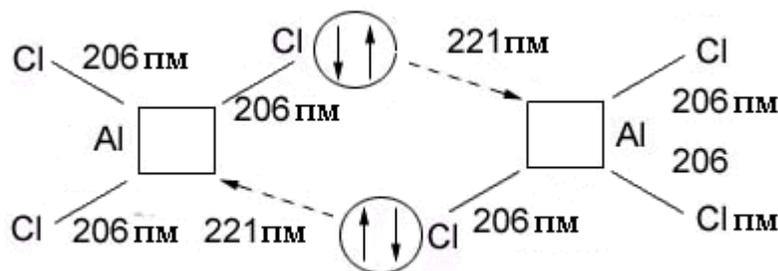
Пример:

- между *различными* молекулами:



Здесь: *суммарная валентность* азота равна 4 и бора равна 4.

- между *одинаковыми* молекулами:



Донорно-акцепторный механизм образования связей в димере Al_2Cl_6 .

ВЫВОД: Таким образом между молекулами существуют *неспецифические взаимодействия (силы Ван дер Вальса)* и *специфические (водородные связи, донорно-акцепторные) взаимодействия*.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Три основных агрегатных состояния – *твердое, жидкое и газообразное*.
Особым состоянием материи является *плазменное* состояние.

В газообразном состоянии:

- *хаотичное* движение частиц;
- *кинетическая* энергия частиц **больше** их *межмолекулярного* взаимодействия.

В жидком состоянии:

- *упорядоченное* состояние частиц только в *ближайшем* соседнем *окружении* данной частицы, так называемый **ближний порядок**. Энергия *межмолекулярного* взаимодействия удерживает частицы рядом только на *коротких расстояниях*.
- на дальних расстояниях регулярность в расположении частиц не сохраняется вследствие *броуновского движения*.

Твердое состояние – кристаллическое и аморфное:

- **кристаллическое - упорядоченное** состояние частиц по всему объему кристалла, так называемый **дальний порядок**
- **анизотропия** – различие в свойствах по разным направлениям (осям) кристалла.
- **Аморфное** – «застывшая жидкость» с зафиксированной хаотичностью
- **изотропность** аморфных тел, т. е. **однородность** свойств в **различных** пространственных **направлениях**

В реальных условиях при комнатной температуре

большинство веществ находится в твердом состоянии.

При этом - для большинства твердых веществ **наиболее устойчиво** и практически важно кристаллическое состояние.

Свойства	Физическое состояние		
	газообразное	жидкое	твердое
Объем	Совпадает с объемом сосуда	Фиксированный	Фиксированный
Зависимость объема от температуры и давления	Высокая	Малая	Малая
Форма	Принимает форму сосуда	Заполняет сосуд полностью или частично	Фиксированная
Сжимаемость	Высокая	Незначительная	Практически отсутствует
Текучесть	Очень высокая	Высокая	При обычных температурах отсутствует
Диффузия	Быстрая	Медленная	Очень медленная
Плотность	Низкая	От умеренной до большой	Большая

Примеры: стекла, полимеры, смолы – вещества в *аморфном состоянии*

Некоторые вещества получают как в аморфном, так и кристаллическом состоянии.

Примеры: простые вещества – селен (Se), сера (S), кремний (Si), серебро (Ag); сложные – некоторые оксиды (B_2O_3 , SiO_2 и другие), сульфиды, карбонаты, сложные неорганические соединения.

Кристаллическое состояние.

Основной характерной чертой кристаллического состояния является обязательное наличие *дальнего порядка*, т. е. **регулярного, периодически повторяющегося расположения частиц вещества по всему объему кристалла.**

Пространственную структуру кристаллических тел принято рассматривать в виде *кристаллической решетки* с периодически повторяющимися частицами в *узлах* этой решетки.

Для монокристаллов, не имеющих нарушений в регулярности кристаллической решетки по всему объему, характерна *анизотропия*, т.е. отличие свойств кристалла в различных направлениях.

Энергия кристаллической решетки – это энергия, необходимой для удаления частиц, составляющих решетку на расстояния, превышающие пределы их взаимодействия, в расчете на 1 моль вещества. (Размерность кДж/моль)

Типы кристаллов -

в соответствии с **природой** частиц в **узлах** кристаллической решетки, и **типом взаимодействия** между ними -

четыре основных вида:

молекулярные, ионные, атомные и металлические.

Молекулярные кристаллы.

В узлах кристаллических решеток молекулярных кристаллов находятся индивидуальные молекулы, которые *связаны между собой относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса* – ориентационными, индукционными, дисперсионными, а иногда – *водородными связями*.

Пример: твердые H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , CO_2 , CH_4 , $SiCl_4$, MoF_5 , HCl , H_2O , многие органические кристаллы, кристаллические решетки благородных одноатомных газов (Ar, Xe).

Молекулярные кристаллы характеризуются *низкими энергиями кристаллических решеток, малой механической прочностью* – легко разрушаются, *низкими температурами плавления* – особенно у неполярных молекул. *Не проводят электрический ток (диэлектрики).*

- Наличие *ориентационной составляющей (полярные молекулы)*-
- более высокая прочность и температура плавления.
- Наличие между молекулами в кристалле *водородных связей* (H_2O , NH_3 , HF) - более высокая энергия кристаллической решетки, прочность и температура плавления.

Ионные кристаллы.

В узлах кристаллических решеток ионных кристаллов находятся *положительные и отрицательные ионы*, связанные между собой *ионной связью*, с достаточно высокой энергией.

Вследствие *ненаправленности* и *ненасыщаемости* межионного взаимодействия расположение ионов в кристаллической решетке зависит только от размеров ионов и величины их заряда.

Типичные представители - соли: $NaCl$, $CsCl$, CaF_2 , KNO_3 , и т. д.

Относительно *высокие значения энергии кристаллической решетки*, *высокие температуры плавления*.

Твердые, но хрупкие. Диэлектрики.

Атомные кристаллы.

В узлах кристаллических решеток располагаются *атомы*, связанные прочными *ковалентными связями*.

Высокая энергия кристаллической решетки, высокие прочность и температуры плавления.

Классический пример: *алмаз*, имеющий в узлах sp^3 -гибридизованный атом углерода (C).

Алмаз обладает исключительно **высокой твердостью**, одной из самых **высоких температур плавления**, является диэлектриком, к.ч. углерода равно 4.

Алмазоподобную структуру имеют *кремний (Si)*, *силицид кремния (SiC)*; к атомным кристаллам принадлежат некоторые *нитриды*, например, *нитрид бора (BN)*.

Диэлектрики (алмаз), полупроводники (кремний, германий).

Металлические кристаллы.

В узлах металлических решеток расположены *положительные ионы* атомов металлов, имеющих низкие величины электроотрицательности и малые значения потенциалов ионизации.

Металлическая связь осуществляется взаимодействием большого числа *обобществленных свободных, делокализованных, электронов* внешних электронных оболочек атомов и соответствующих им положительных ионов, образующих кристаллическую решетку.

К металлическим кристаллам (металлам) принадлежат большинство элементов периодической системы.

Металлы отличаются характерным *блеском* и *высокой отражательной способностью*, *высокой тепло- и электропроводностью*, *пластичностью* при механических деформациях.

Энергия металлической связи меньше, чем ковалентной.

Специфика свойств *d*- и *f*-металлов объясняется возможностью *взаимодействия электронов предвнешнего уровня с ионами решетки* и *повышению* таким образом *энергии кристаллической решетки*.

Типы кристаллов и свойства веществ

Свойства веществ	Тип кристаллов			
	молекулярные	атомно-ковалентные	ионные	металлические
Частицы	Молекулы	Атомы	Ионы	Атом-ионы
Тип связей между частицами	Вандерваальсовы силы, водородные	Ковалентные	Ионные	Металлические
Энергия связей	Невысокая	Высокая	Высокая	От средней до высокой
Температура плавления	Низкая	Высокая	Высокая	От низкой до высокой
Механические свойства	Мягкие	Очень твердые	Твердые и хрупкие	От мягких до очень твердых
Электрическая проводимость	Диэлектрики	От диэлектриков до полупроводников	Диэлектрики	Электронная
Примеры веществ	Ar, O ₂ , N ₂ , CO ₂ , H ₂ O	C, Ge, Si, SiO ₂ , SiC	KCl, CaF ₂ , Na ₂ CO ₃	Li, Ca, Zn, Ni

Кристаллы с несколькими типами связи.

В *большинстве реальных* кристаллов - *несколько типов связи*.

Не существует чисто ионной или ковалентной связи. В реальных кристаллах всегда имеется *доля* как *ионной*, *так и ковалентной* составляющей.

В металлах *d*- и *f*-электроны дают *ковалентную* составляющую в *металлическую* связь.

Силы Ван-дер-Ваальса присутствуют во *всех типах кристаллов*.

Характеристики некоторых веществ

Вещество	Вид кристалла	Энергия кристаллической решетки, кДж/Моль	Температура плавления, °С	Электрическая проводимость при 298К, См·м ⁻¹
CH ₄	Молекулярный	10,0	-182	–
HCl	Молекулярный	21,3	-112	–
H ₂ O	Молекулярный	50,2	0	–
С (алмаз)	Атомно-ковалентный	715	3500	1·10 ⁻¹³
Ge	Атомно-ковалентный	369	938	1 - 2
NaCl	Ионный	775	801	1·10 ⁻¹⁵
Na	Металлический	108,3	98	2,4·10 ⁷
Al	Металлический	310	660	3,8·10 ⁷
Zn	Металлический	131	420	1,7·10 ⁷
Mo	Металлический	651	2620	1,3·10 ⁷

В графите действуют два типа связи: наряду с прочными ковалентными связями в одном направлении кристаллической решетки, в другом направлении действуют лишь слабые силы Ван-дер-Ваальса.

ВЫВОД: определяющее влияние на свойства твердых тел оказывает природа химической связи между частицами.