

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

презентации к лекциям для студентов 1-го курса
химического факультета ННГУ им. Н.И.
Лобачевского

Лектор: Сулейманов Евгений Владимирович
доктор химических наук, профессор кафедры
химии твердого тела ХФ ННГУ

**Лекция 7. Межмолекулярное
взаимодействие**

<https://vk.com/solstchem>

Рекомендуемая литература

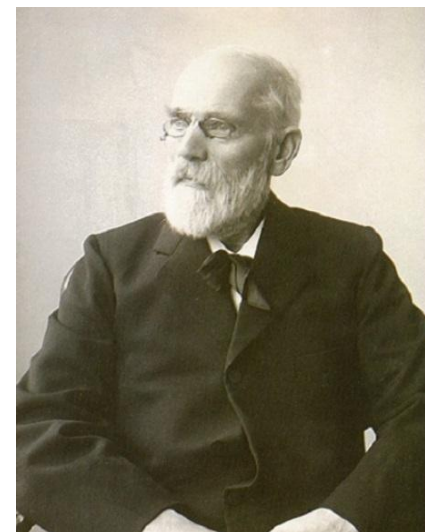
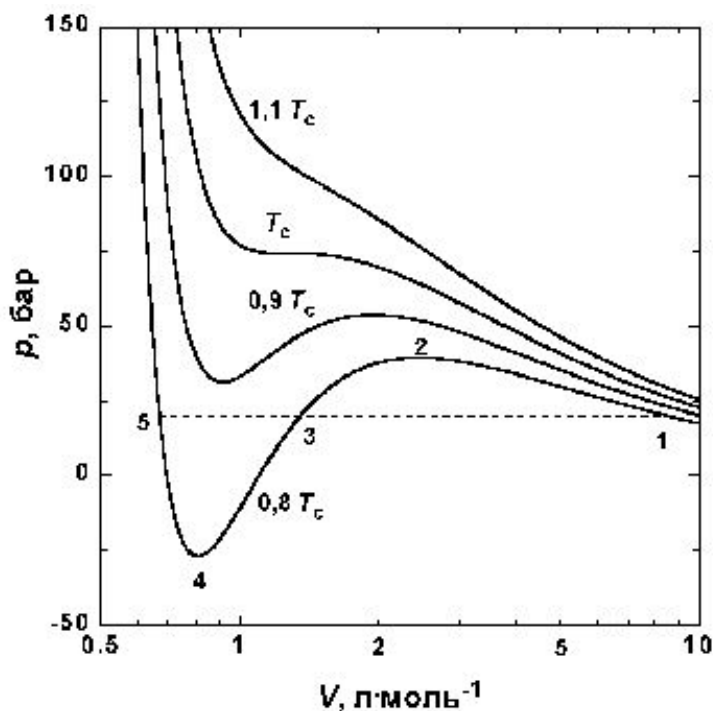
- Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Изд. 3-е, М.: Высшая школа, 2014. 312 с.
- Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. Изд. 2-е, М.: Высшая школа, 1984. 295с.

Силы Ван-дер-ваальса (~1869 г.)

Уравнение состояния реального
газа

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right) (V - b\nu) = \nu RT$$

| Газ | a, л ² *бар* моль ⁻² | b, см ³ * моль ⁻¹ |
|------------------|--|---|
| He | 0,03457 | 23,70 |
| Ne | 0,2135 | 17,09 |
| Ar | 1,363 | 32,19 |
| Kr | 2,349 | 39,78 |
| Xe | 4,250 | 51,05 |
| CO ₂ | 3,640 | 42,67 |
| H ₂ O | 5,536 | 30,49 |
| H ₂ S | 4,490 | 42,87 |



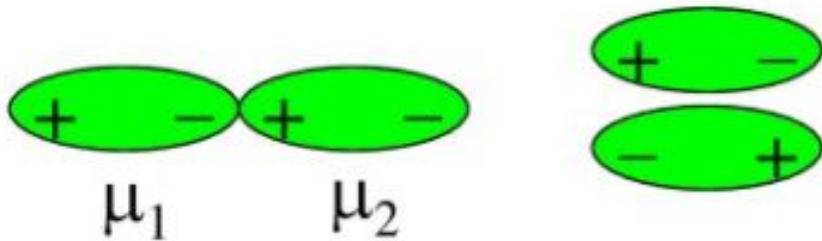
**Йоханнес Дидерик
Ван дер Ваальс
(1837 – 1923)**

Нобелевская
премия по физике -
1910 г.

Типы межмолекулярного взаимодействия

| Специфические взаимодействия | Неспецифические взаимодействия |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">- имеют пространственную направленность- обусловлены наличием определённых атомов и их групп | <ul style="list-style-type: none">- равнонаправлены во все стороны- существуют независимо от состава структуры химической частицы |
| <ul style="list-style-type: none">• водородные связи• ориентационное взаимодействие | <ul style="list-style-type: none">• индукционное взаимодействие |
| <ul style="list-style-type: none">• галогенные (σ-дырочные) связи | <ul style="list-style-type: none">• дисперсионное взаимодействие |
| <ul style="list-style-type: none">• стэкинг-взаимодействие• (π/ρ-π-взаимодействие, ароматическое взаимодействие) | |
| <ul style="list-style-type: none">• донорно-акцепторное взаимодействие• комплексообразование | |

Ориентационное взаимодействие (эффект Кeesома)



$$u_{op} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT}$$

5-10
кДж/моль

μ_1 и μ_2 - дипольные моменты обеих молекул,

r - расстояние между центрами диполей,

kT - энергия микроброуновского движения (постоянная Больцмана и абсолютная температура).

Ориентационное взаимодействие (водородная СВЯЗЬ)

Классические

Доноры протона

- OH, NH₂, SH, COOH, NH, H₂O

Акцепторы протона

- C=O, COOH, OH, C=N, C=S, H₂O, F, Cl, P=O, P-OR

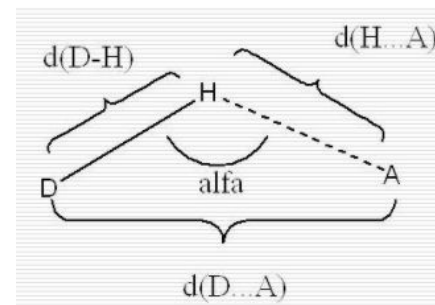
Неклассические

Доноры протона

- C-H, B-H

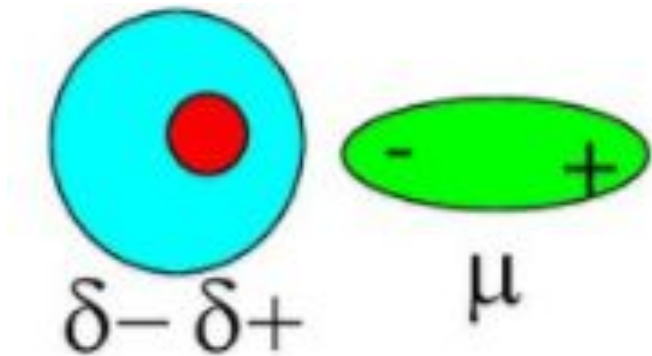
Акцепторы протона

- NH₂, π-система, H⁻ (гидрид ион)



| Тип водородной связи | Интервалы изменения параметров | |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------|
| | $d(H...A)$, Å | $\alpha(D-H...A)$, град. |
| Сильные | $d < 1.7 \text{ \AA}$ | $\alpha > 160^\circ$ |
| Средние | $d = 1.7-2.2 \text{ \AA}$ | $\alpha > 120^\circ$ |
| Слабые | $d > 2.2 \text{ \AA}$ | $\alpha > 110^\circ$ |

Индукционное взаимодействие (эффект Дебая)

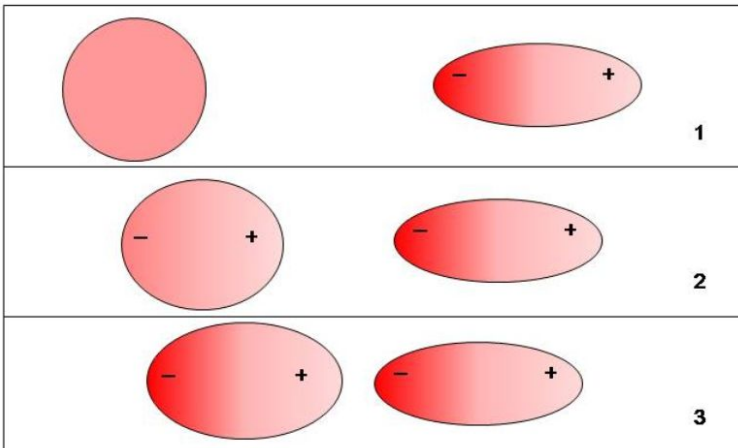


$$U_{\text{ин}} = -\frac{2a_1\mu_1^2 + a_2\mu_2^2}{r^6}$$

μ_1 и μ_2 - дипольные моменты молекул,

a_1 и a_2 - поляризуемость молекул,

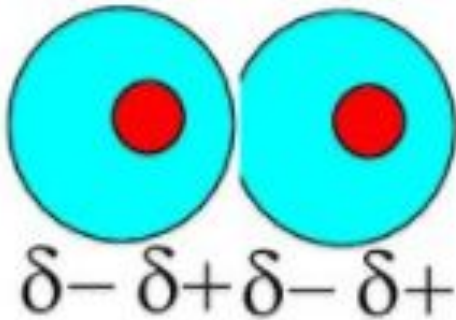
r - расстояние между диполями.



№1 – исходный диполь

№2 - наведённый диполь

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона)



«МГНОВЕННЫЕ ДИПОЛИ»

$$u_{\text{дис}} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \hbar \nu_0}{r^6}$$

α - поляризуемость атома,

\hbar - постоянная Планка,

ν_0 - частота дисперсионного спектра колебаний атома,

r - расстояние между атомами.

Формула Лондона
$$u_{\text{дис}} = -3\alpha_A \alpha_B I_A I_B / 2 (I_A + I_B) r^6$$

Формула Дж.Слетера и Дж.Кирквуда
$$u_{\text{дис}} = -\frac{3}{4} \frac{\hbar e}{r^6} \sqrt{\frac{N\alpha^3}{m}}$$

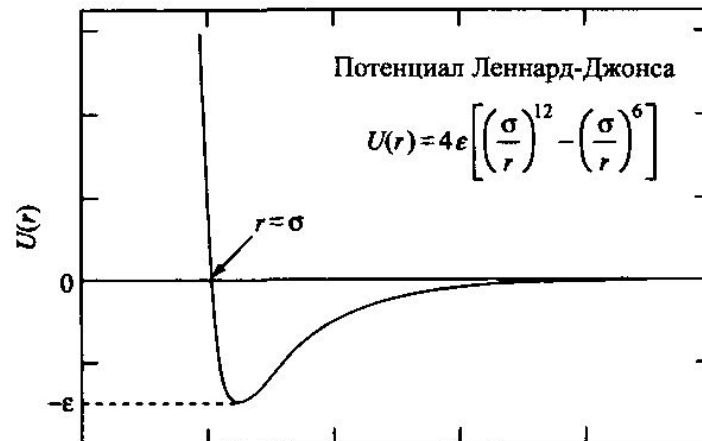
Силы Ван-дер-Ваальса

- Учёт сил отталкивания
- Описание с помощью «потенциалов»

| Вещество | μ , Д | $E_{\text{ор}}, \%$ | $E_{\text{инд}}, \%$ | $E_{\text{дис}}, \%$ | $T_{\text{кип}}, \text{К}$ | $E_{\text{VDW}}, \text{кДж/моль}$ |
|------------------|-----------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Ar | 0 | 0 | 0 | 100 | 87,29 | 5,77 |
| NH ₃ | 1,46 | 44,9 | 5,3 | 49,8 | 239,5 | 15,5 |
| H ₂ O | 1,86 | 76,9 | 4,1 | 19,0 | 373,15 | 38,01 |

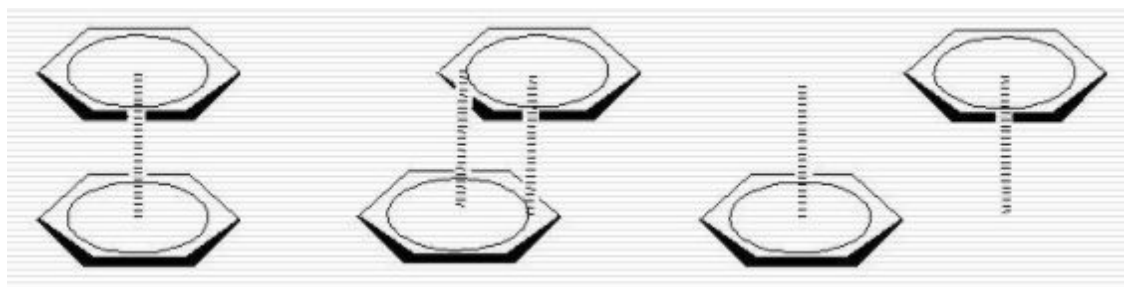
Виды ММВ:

- диполь-диполь: вода
- диполь – неполярная молекула: неполярное в полярном
- неполярная молекула – неполярная молекула: неполярное в неполярном



π/π -взаимодействие

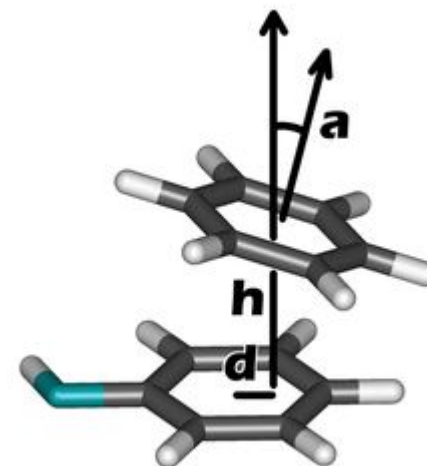
Стэкинг взаимодействия – это взаимодействие двух планарных или квази-планарных сопряженных систем между собой.



есть

есть

нет

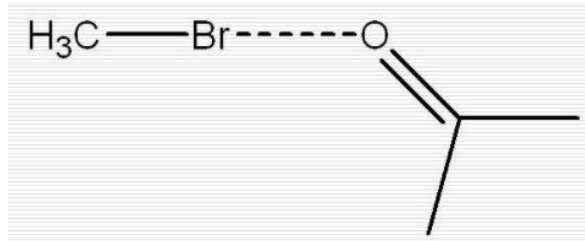


Энергия стэкинг-взаимодействия зависит от:

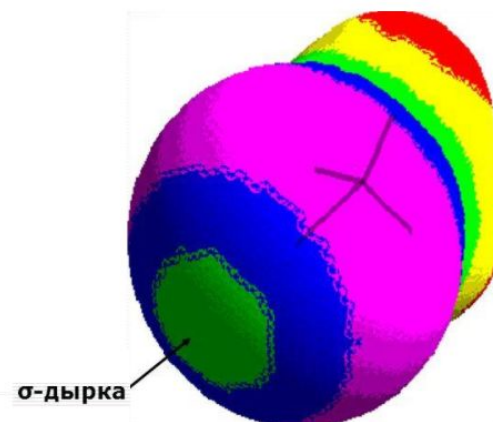
- Расстояния между плоскостями взаимодействующих фрагментов (3.2-3.5 Å);
- Угла между этими плоскостями (0-15°);
- Степени перекрытия взаимодействующих фрагментов (50-100%).

Галогенные (σ -дырочные) связи

Галогенные (σ -дырочные) связи образуются в результате взаимодействия атомов галогенов с донорами электронов.



- ❑ Расстояние между атомом галогена и донором электронов заметно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов
- ❑ Угол C-Hal...D больше 140° .
- ❑ В качестве донора электронов могут выступать гетероатомы с неподеленной парой и π -системы ароматических циклов и кратных связей



Электростатический потенциал в молекуле CH_3Br . Зеленым цветом показана область положительного электростатического потенциала.