

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

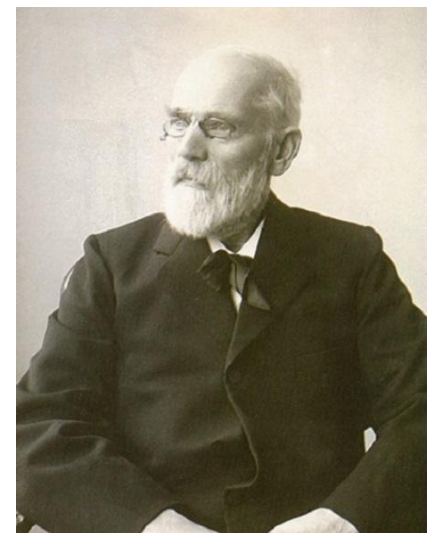
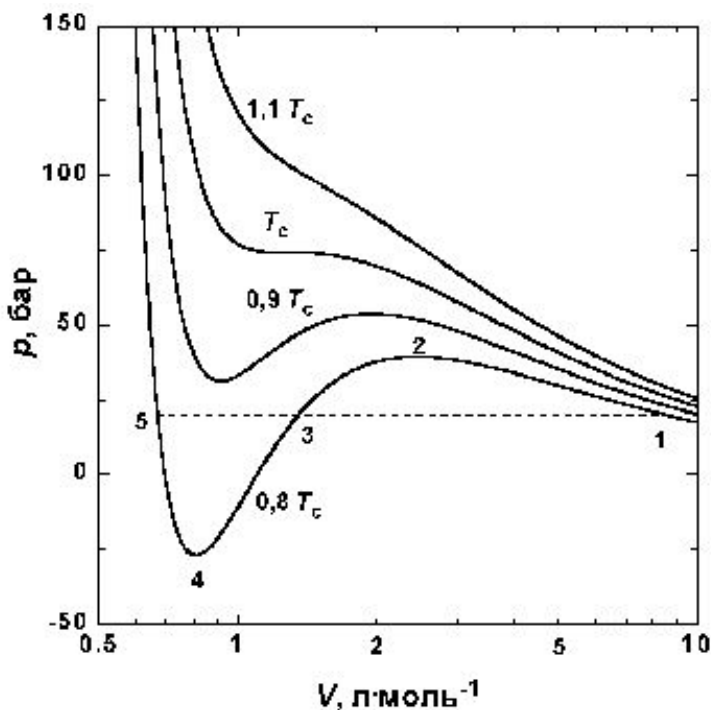
- Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Изд. 3-е, М.: Высшая школа, 2014. 312 с.
- Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. Изд. 2-е, М.: Высшая школа, 1984. 295с.

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



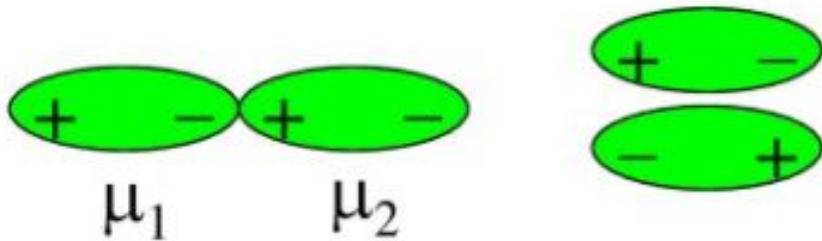
**Йоханнес Дидерик
Ван дер Ваальс
(1837 – 1923)**

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

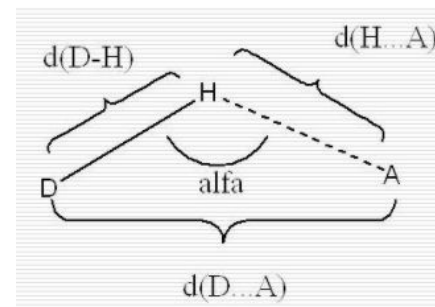
Неклассические

Доноры протона

- C-H, B-H

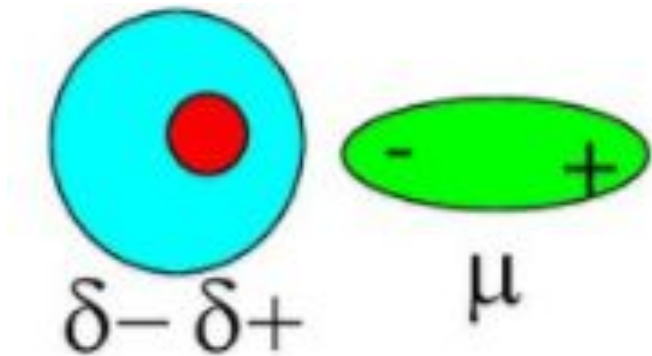
Акцепторы протона

- NH₂, π-система, H⁻ (гидрид ион)



Тип водородной связи	Интервалы изменения параметров	
	d(H...A), Å	α(D-H...A), град.
Сильные	d < 1.7 Å	α > 160°
Средние	d = 1.7-2.2 Å	α > 120°
Слабые	d > 2.2 Å	α > 110°

Индукционное взаимодействие (эффект Дебая)

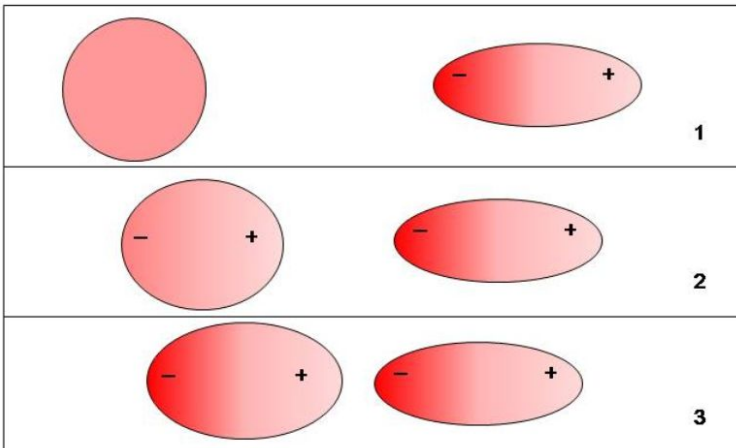


$$U_{\text{ин}} = -\frac{2a_1\mu_1^2 + a_2\mu_2^2}{r^6}$$

μ_1 и μ_2 - дипольные моменты молекул,

a_1 и a_2 - поляризуемость молекул,

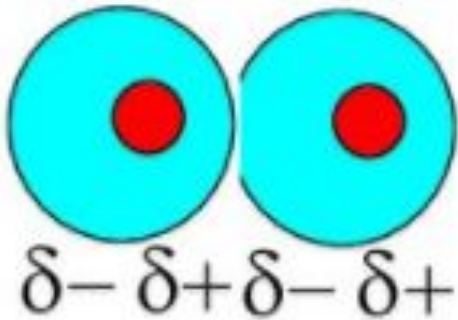
r - расстояние между диполями.



№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
$$u_{\text{дис}} = -\frac{3}{4} \frac{\hbar e}{r^6} \sqrt{\frac{N\alpha^3}{m}}$$

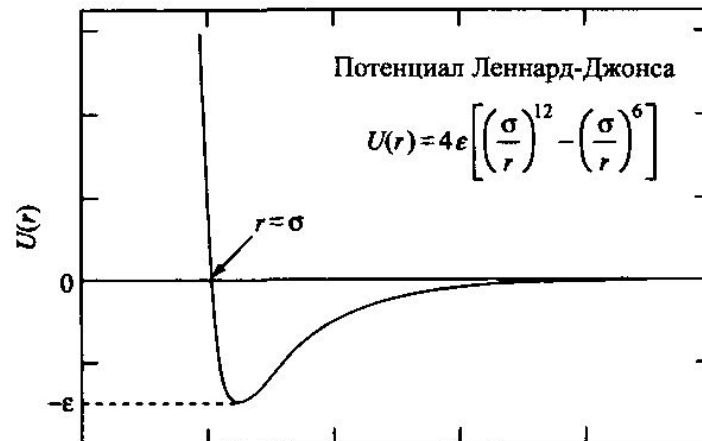
Силы Ван-дер-Ваальса

- Учёт сил отталкивания
- Описание с помощью «потенциалов»

Вещество	μ , Д	$E_{ор}$, %	$E_{инд}$, %	$E_{дис}$, %	$T_{кип}$, К	E_{VDW} , 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

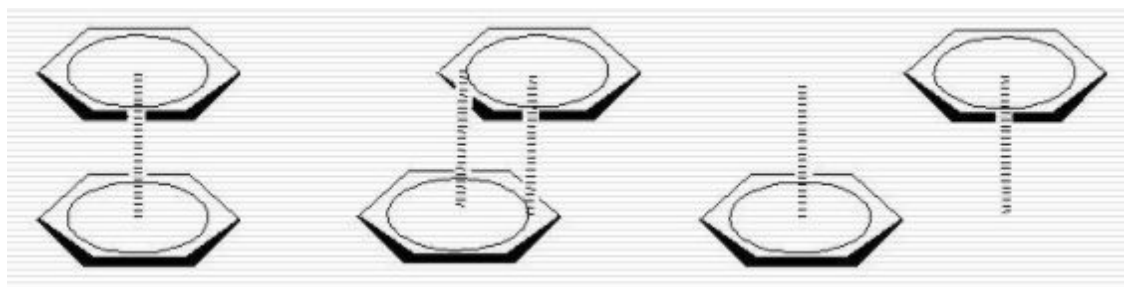
Виды ММВ:

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



π/π -взаимодействие

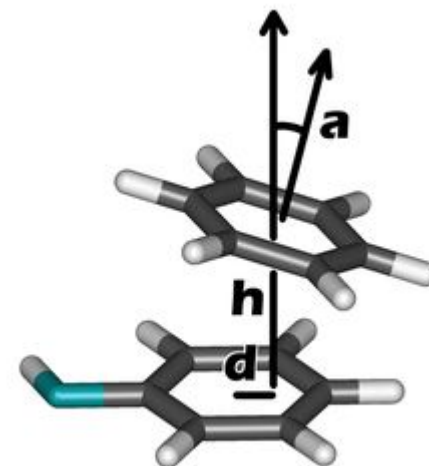
Стэкинг взаимодействия – это взаимодействие двух планарных или квази-планарных сопряженных систем между собой.



есть

есть

нет

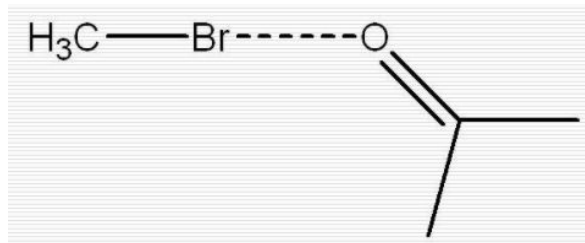


Энергия стэкинг-взаимодействия зависит от:

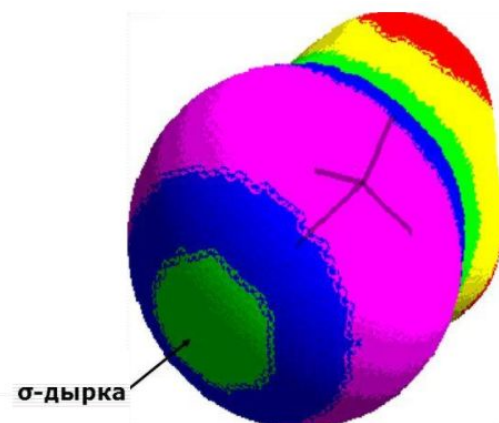
- Расстояния между плоскостями взаимодействующих фрагментов (3.2-3.5 Å);
- Угла между этими плоскостями (0-15°);
- Степени перекрытия взаимодействующих фрагментов (50-100%).

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.