

Химическая связь

*Доцент, к.х.н.
Камышова В. К.*

2011



План лекции

1 Ионная химическая связь.

2 Межмолекулярное взаимодействие.

3 Водородная связь.

4 Комплексные соединения.

ИОННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

связь, образованная в результате электростатического взаимодействия ионов

Предельный случай полярной ковалентной связи.

Ионная связь **не** обладает:

обладает:

анион A^- , катион K^+

насыщаемостью
направленностью
повышенной электронной
плотностью в области
связывания.

Понятие валентности – **неприменимо**.

Чисто ионная связь **не существует:**

$Na^{+0.9}Cl^{-0.9}$ – **доля ионности связи**

Каждый ион окружен сферическим электрическим полем, действующим на любой другой ион.

Сила взаимодействия ионов определяются величиной их заряда и расстоянием между ними по закону Кулона.

Ион окружает себя наибольшим числом ионов противоположного заряда в определенном порядке, позволяющем занять минимально возможный объем с минимальной потенциальной энергией.

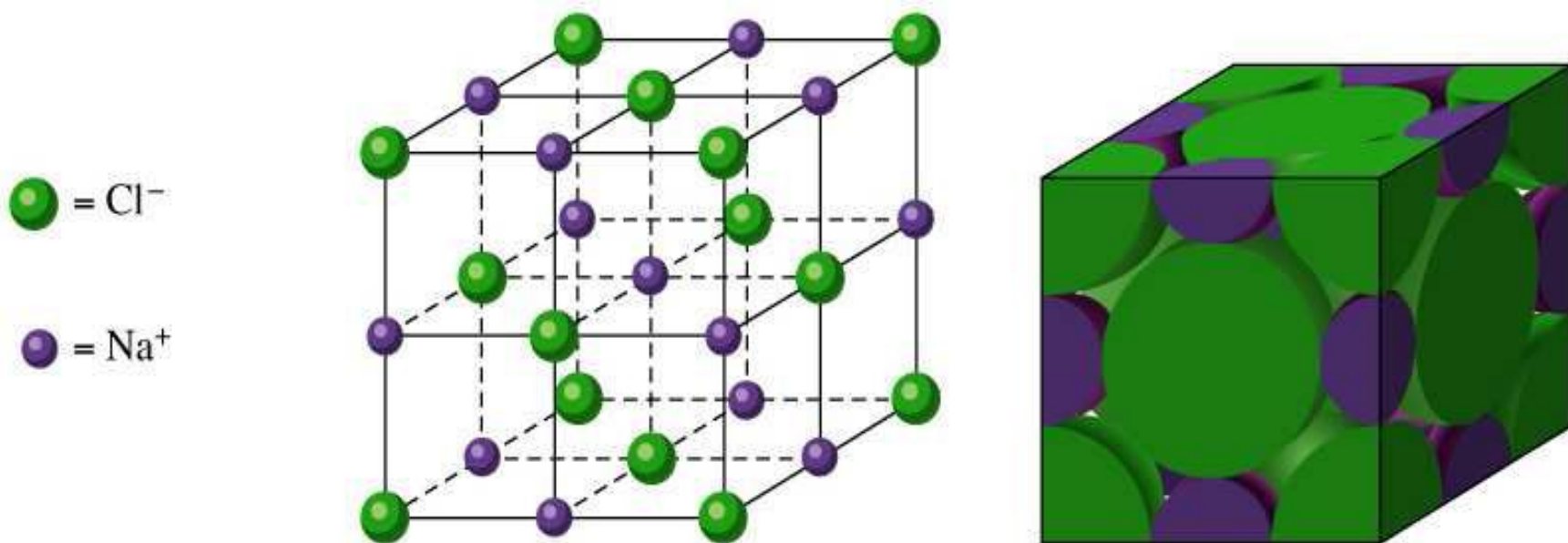


Структурный тип NaCl (KBr, AgCl, MgO, TiO, UC)

ГЦК упаковка анионов, катионы – в октаэдрических пустотах.

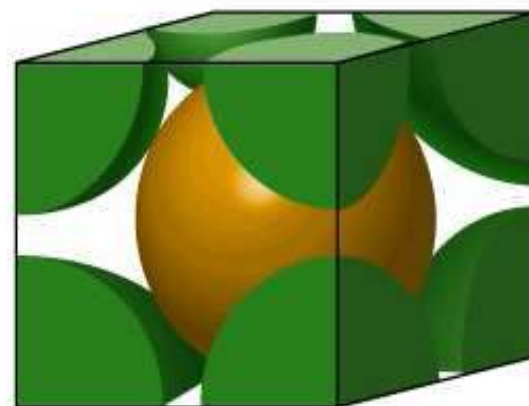
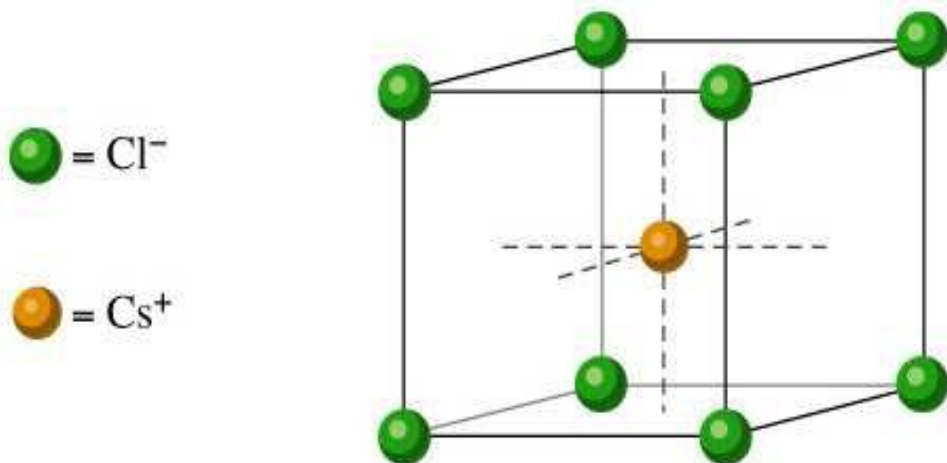
Координация (6,6)

Элементарная ячейка содержит 4 формульные единицы



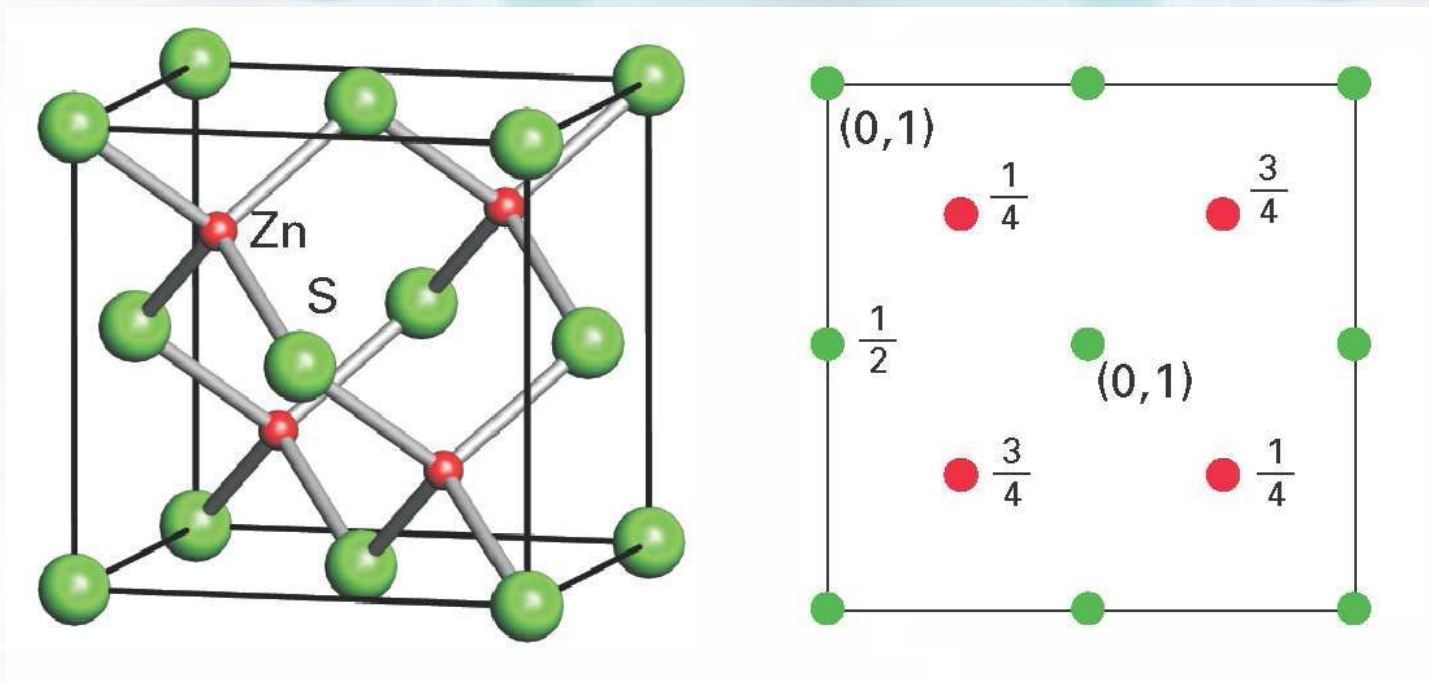
Структурный тип CsCl (CaS, CsCN, CuZn, NH₄Cl)

Координация (8,8)



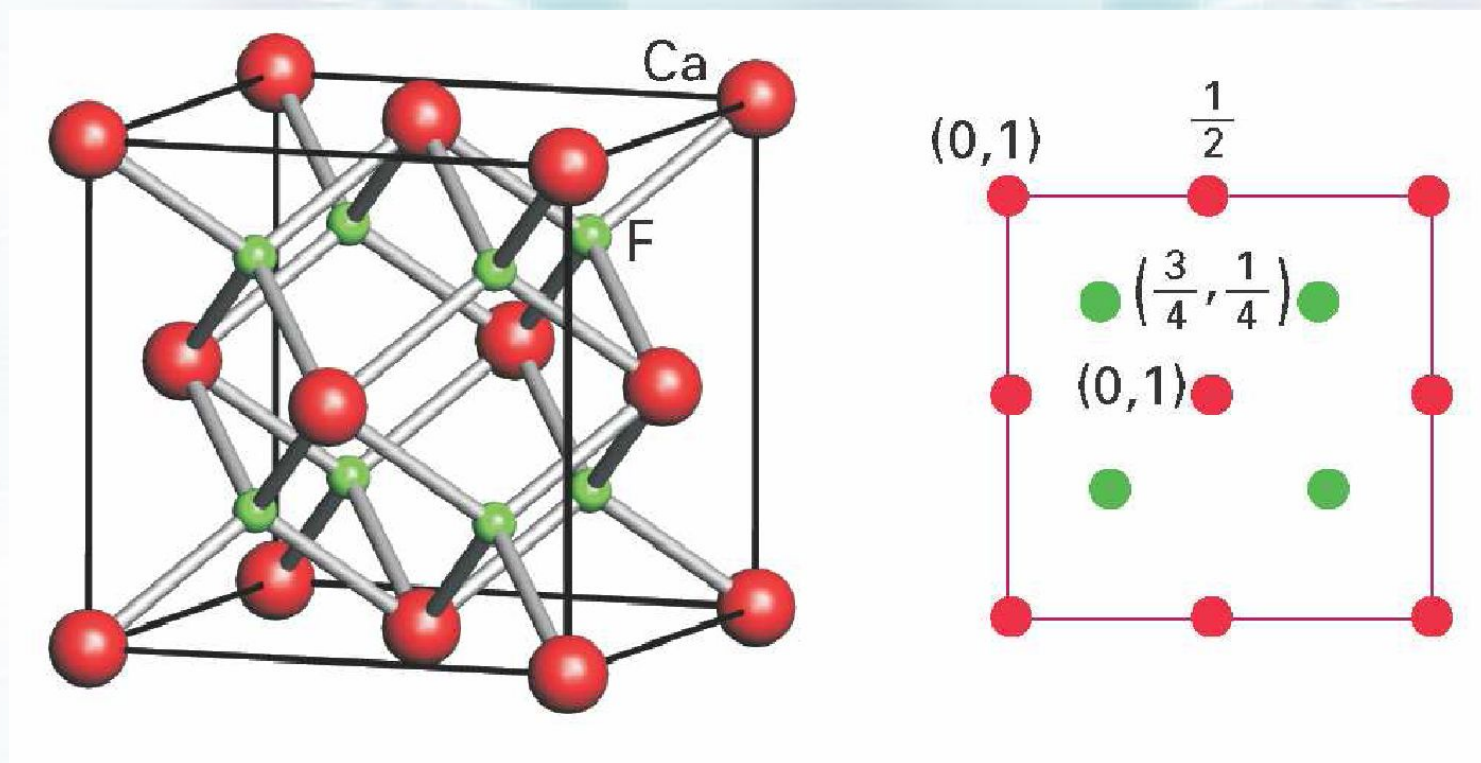
Структурный тип ZnS (цинковая обманка или сфалерит) $CuCl$, HgS , GaP

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



Структурный тип CaF_2 (флюорит) UO_2 , BaCl_2 , PbO_2

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



Ионные кристаллы – гигантские полимерные молекулы.

Формулы (NaCl , CaF_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) – отражают лишь состав.

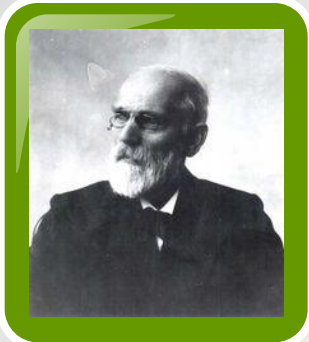
Ионные связи – прочные.

Свойства ионных соединений

1. Высокие температуры плавления (**тугоплавкие, высокопрочные**, но **хрупкие**)
2. Низкая электропроводность в твердом состоянии
3. Высокая электропроводность в расплаве
4. Растворяются в **полярных растворителях** (в H_2O).

Соли с ионами близкого размера, как правило, хуже растворимы в воде, чем те, у которых размеры ионов сильно различаются





ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ

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

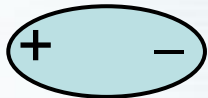
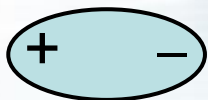
Три составляющие вандерваальсовых сил:
(в зависимости от природы системы)

1.ОРИЕНТАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ИЛИ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (эффект Кьезома) – электростатическое взаимодействие полярных молекул при сближении

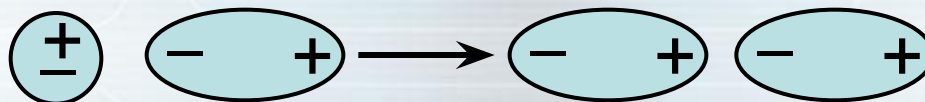
$E_{\text{ориен}}$ увеличивается: а) с увеличением $\mu_{\text{мол}}$;

б) с уменьшением расстояния между молекулами;

в) с понижением температуры.



2. индукционная составляющая (Эффект Дебая) – электростатическое взаимодействие полярной и неполярной молекул



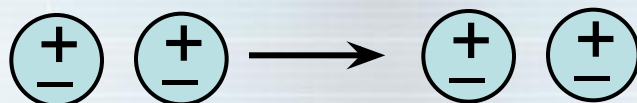
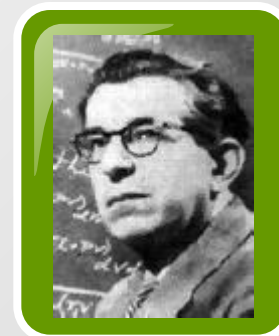
Диполи, действуя на неполярные молекулы, превращают их в индуцированные (наведенные) диполи.

$E_{\text{инд}}$ увеличивается:

- 1) с увеличением $\mu_{\text{мол}}$,
- 2) с уменьшением расстояния между молекулами,
- 3) с увеличением поляризуемости неполярной молекулы.

$$E_{\text{инд}} < E_{\text{ориен}}$$

3. Дисперсионная составляющая (эффект Лондона) электростатическое взаимодействие мгновенных диполей, возникающих за счет флуктуации электрической плотности



В результате взаимодействия мгновенных диполей энергия системы понижается.

$E_{\text{дисп}}$ увеличивается:

- 1) с увеличением поляризуемости молекул
- 2) с уменьшением расстоянию между центрами частиц.

$E_{\text{дисп}}$ существует в системе любых молекул.

$E_{\text{дисп}}$ для неполярных молекул – единственная составляющая вандерваальсовых сил .

Вещество	$\mu_{\text{ди-поля}}$	Полярность, $\text{М}^3 \cdot 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль				$T_{\text{кип}}, \text{К}$
			Ориентационная	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

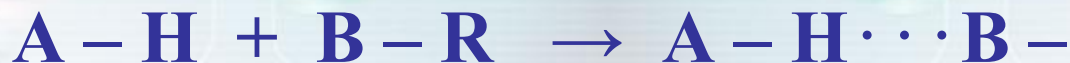
Минимальная энергия системы обеспечивается при расстояниях между центрами молекул 0,4 – 0,5 нм, т. е. существенно больше длины химической связи.

С увеличением размера молекул в ряду Ar – Xe и HCl – HI растет их поляризуемость и энергия дисперсионного притяжения. Ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в вандерваальсовы силы для молекул с большим $\mu_{\text{дип}}$. С увеличением $\sum E$ возрастет $T_{\text{кип}}$ жидкостей, а также теплота их испарения.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

межмолекулярная

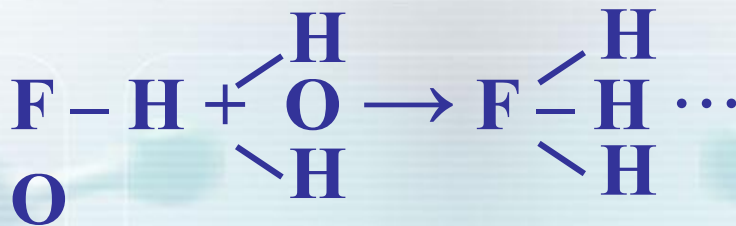
внутримолекулярная



R

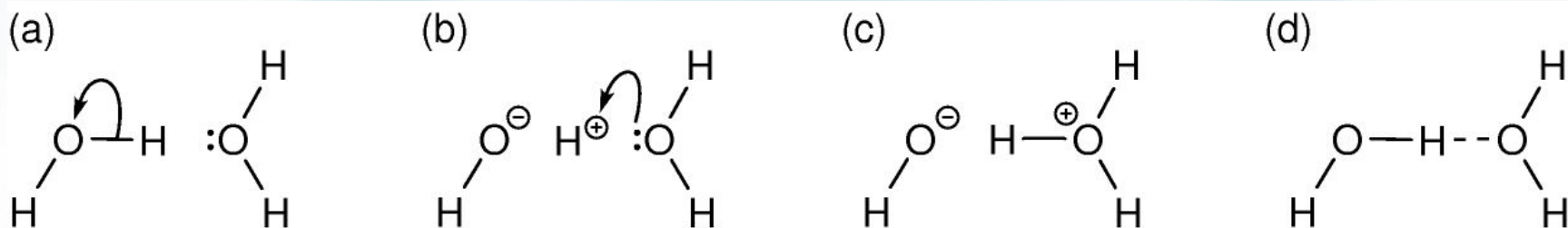
водород способен глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего отрицательно поляризованного атома.

Атомы А и В могут быть одинаковыми

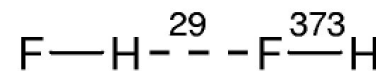
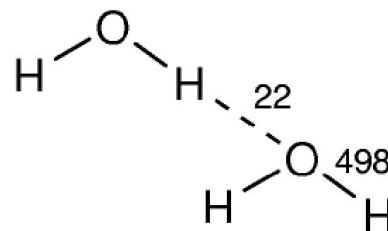
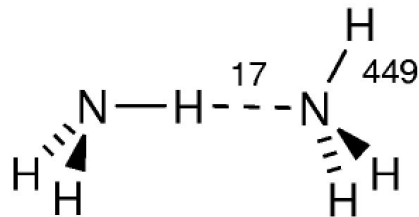
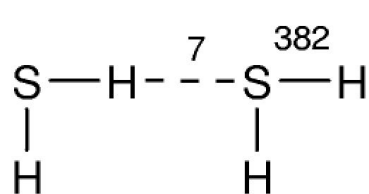


могут быть разными

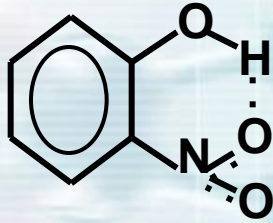
Образование водородной связи между молекулами воды



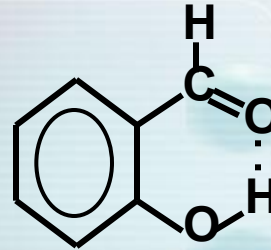
Энергия некоторых водородных связей



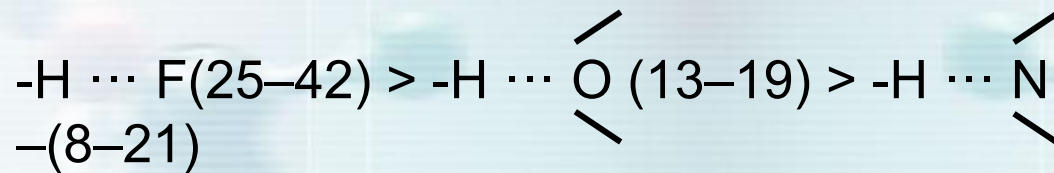
о-нитрофенол



салициловый альдегид



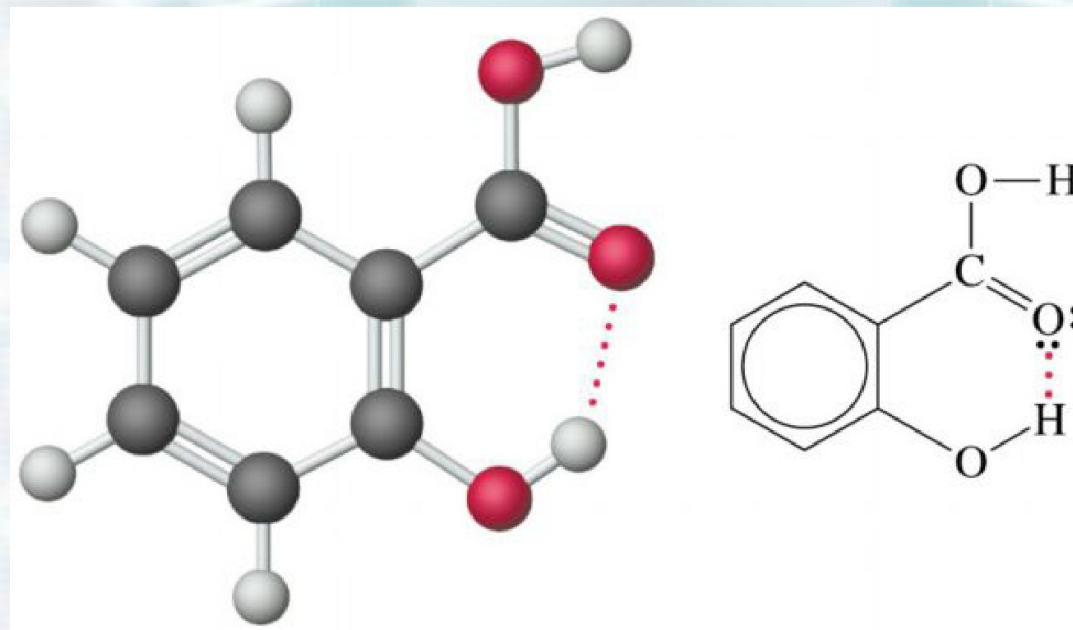
$E(\text{H-связи})$ возрастает с увеличением ЭО и уменьшением размеров атомов В:



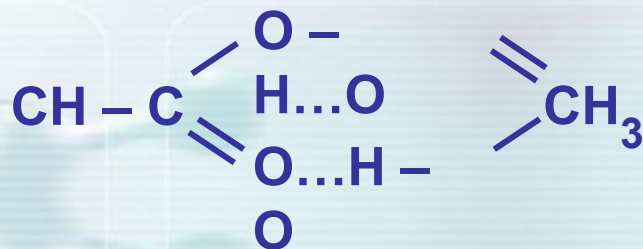
Несмотря на высокую ЭО у хлора H-связь – H...Cl- относительно слабая из-за большого размера атома хлора. Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и вандерваальсовых сил.

У воды длина связи O–H – 0,096 нм, а связи O...H – 0,177 нм.

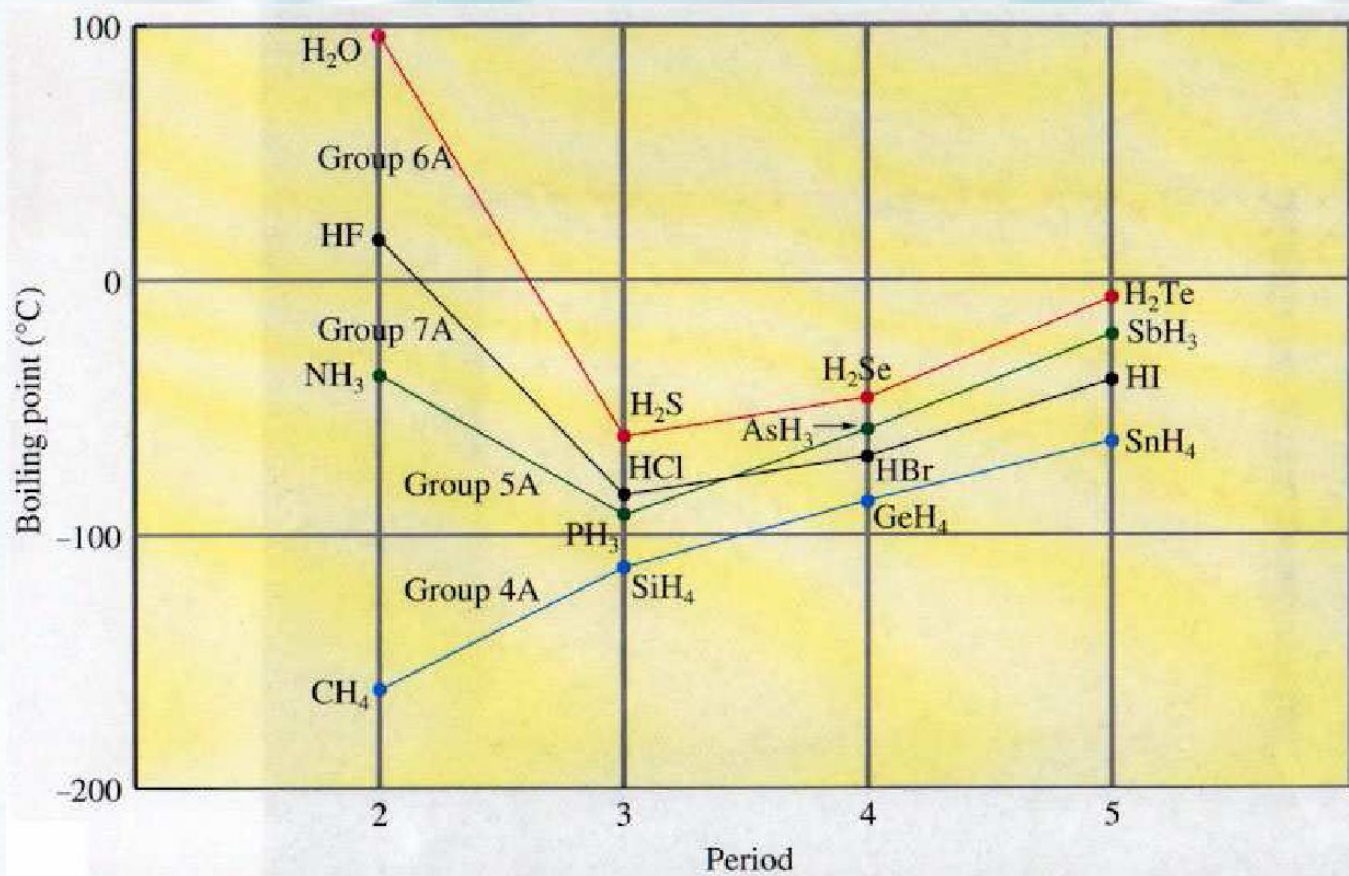
Внутримолекулярная водородная связь - салициловая кислота



Возникновение водородных связей приводит к образованию димеров, тримеров и других полимерных структур, например, зигзагообразных структур $(\text{HF})_n$, кольцевой димерной структуры низших карбоновых кислот:



Межмолекулярные Н-связи изменяют свойства веществ: повышают вязкость, диэлектрическую постоянную, температуру кипения и плавления, теплоту плавления и парообразования.



H₂O, HF и NH₃ – аномально высокие $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{пл}}$.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вещества, в которых элементы проявляют «дополнительные» валентности рассматриваются как соединения высшего порядка и называются **КОМПЛЕКСНЫМИ**: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

катион – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, **анион** – $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ – **КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ**
– устойчивы и существуют самостоятельно как в растворах так и в узлах кристаллической решетки.

Структура комплексных соединений

внутренняя
(координационная) сфера

внешняя сфера



внутренняя сфера
внешняя сфера



внешняя сфера
внутренняя сфера

Внутренняя сфера (комплекс)

Комплексообразователь
(центральный атом)

Лиганды
(адденты)

Координационное число:

количество лигандов, располагающихся
вокруг комплексообразователя

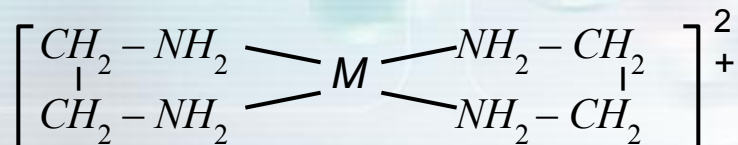


Ag^+ , Al^{3+} – комплексообразователи;
 NH_3 , OH^- – лиганды;
2; 6 – координационные числа.

дентатность лиганда:

число связей от одного лиганда к центральному атому

моно-, би-, полидентатные лиганды, например:



лиганд NH_3 – **монодентатный**

лиганд $-\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2-$ – **бидентатный**

лиганд $(-\text{NCS})-$ – **амбидентатный** – лиганды, которые могут
координироваться различными своими атомами $[\text{V}(-\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Hg}(-\text{SCN})]^{2-}$

Заряд комплекса:

алгебраическая сумма заряда комплексообразователя
и зарядов всех лигандов



$$Z = Z_{Zn^{+2}} + 4Z_{CN^-} = 2 + 4(-1) = -2 \Rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}$$

Химическая связь в комплексных соединениях

Внешняя сфера удерживается около внутренней сферы за счет электростатического ион-ионного взаимодействия. Используют несколько квантово-механических подходов: метод ВС, теория поля лигандов и метод МО.

Теория валентных связей (ВС).

Для комплексов, у которых комплексообразователь s -, p - или d^{10} – элементы.

Между комплексообразователем и лигандами возникают ковалентные связи, образованные по **донорно-акцепторному механизму**.

Донор – лиганд (поставщик пары электронов)

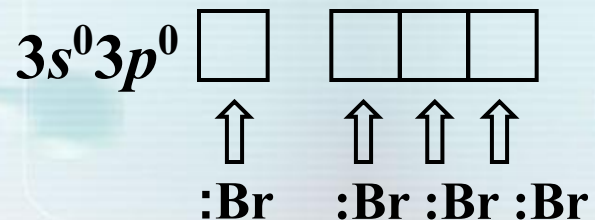
Акцептор – комплексообразователь (наличие свободных АО)

Все вакантные орбитали комплексообразователя, принимающие участие в образовании связи **одинаковы по энергии и по форме т. е. они гибризованы**.

Комплекс $[\text{AlBr}_4]^-$

Атом Al ... $3s^23p^1$

комплексобразователь Al^{3+} :



sp^3 -гибридизация АО



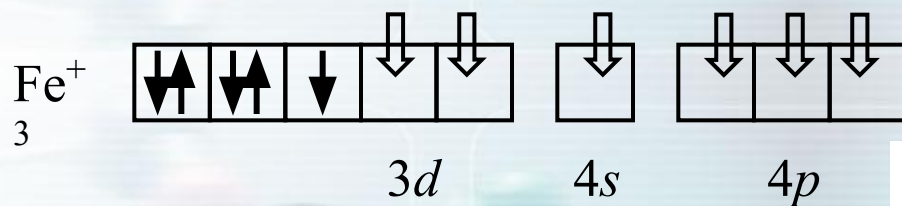
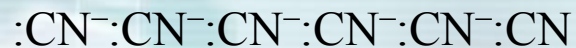
Строение комплексного иона - тетраэдр

неподеленная пара электронов лигандов

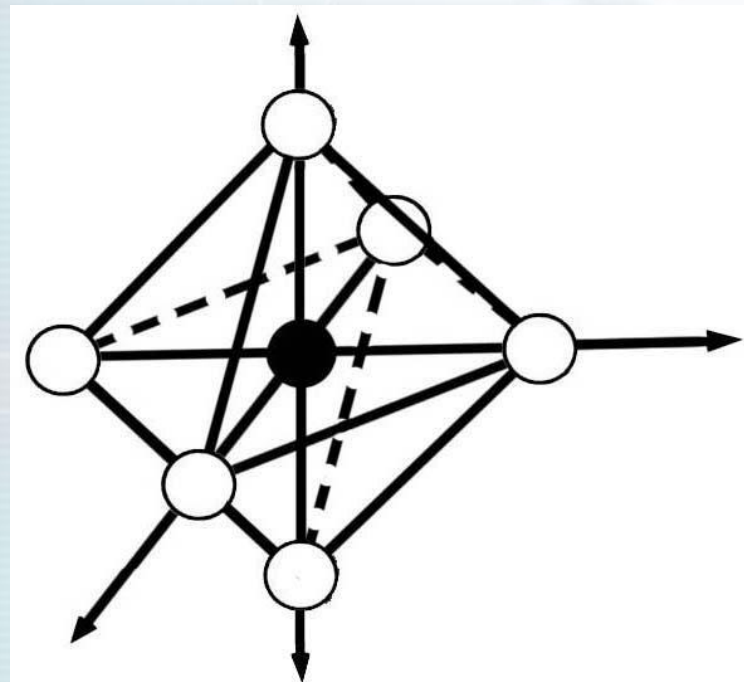
Комплекс $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{J}^{3-}$

Комплексообразователь Fe^{3+} : $3d^5 4s^0$.

Лиганды CN^- – лиганды сильного поля,



d^2sp^3 - гибридизация орбиталей
структура комплекса – **октаэдр**.



Теория кристаллического поля.

Комплексообразователь – d^{1-9} элемент

1

Лиганды – точечные заряды (кристаллическое поле), связь между лигандами и центральным атомом – чисто ионная.

2

Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя так, чтобы силы притяжения были максимальны, а силы отталкивания минимальны.

3

Лиганды влияют на энергетическое состояние d -электронов комплексообразователя. d -подуровень в окружении лигандов расщепляется.

В отсутствии внешнего электростатического поля все d -орбитали – вырожденные (одинаковая энергия).

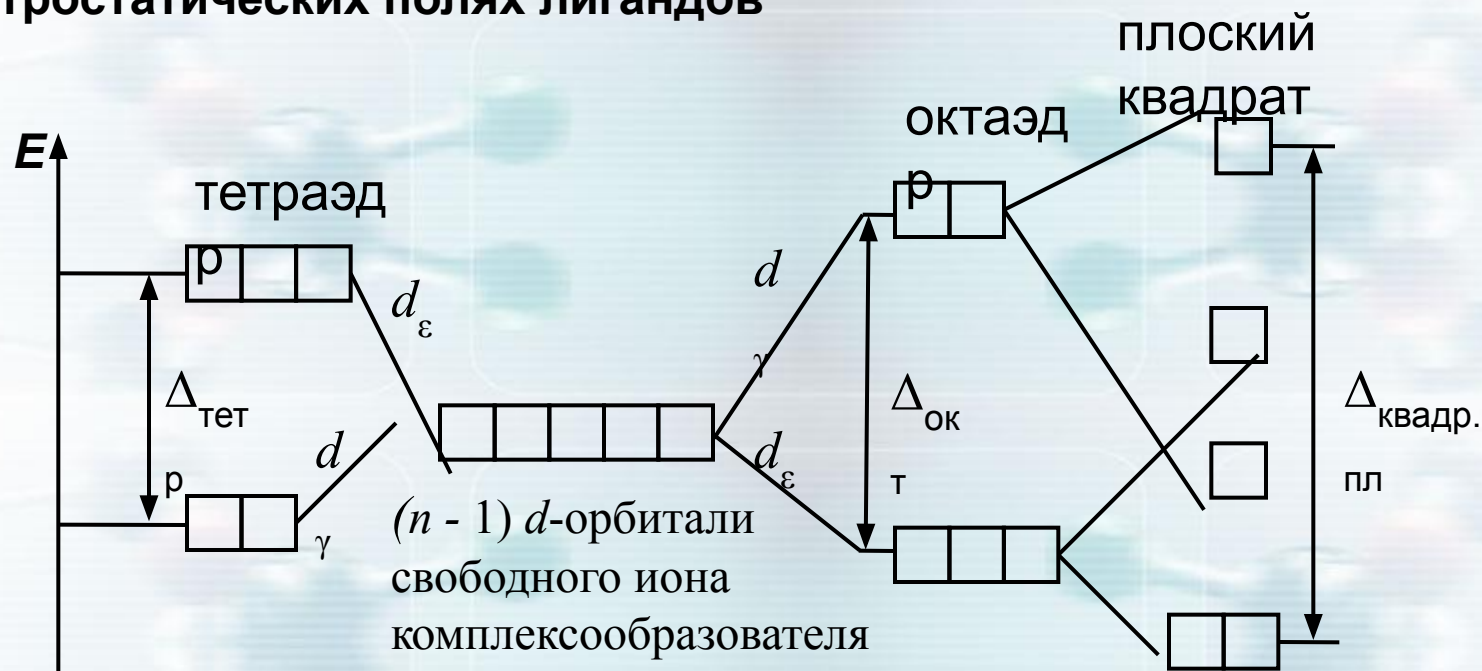
Под воздействием кристаллического поля лигандов происходит снятие вырождения \Rightarrow

расщепление d -подуровня на величину Δ , называемую энергией расщепления.

Энергия расщепления (Δ) зависит от:

- координационного числа,
- природы лигандов,
- природы комплексообразователя.

Энергетическая диаграмма: расщепление d -АО в различных электростатических полях лигандов



Если $E_{\text{спаривания}} < E_{\text{расщепления}} \Rightarrow$ **спаривание электронов** \Rightarrow

лиганды сильного поля \Rightarrow **низкоспиновые комплексы.**

В противном случае – **высокоспиновые комплексы.**

$E_{\text{расщепления}}(4d, 5d) > E_{\text{расщепления}}(3d) \Rightarrow$

Для комплексообразователей $4d, 5d$ -элементов \Rightarrow

все лиганды сильного поля.

Сильное поле лиганда – электроны на *d*-подуровне комплексообразователя максимально спариваются

Для 3*d*-элементов – спектрохимический ряд лигандов
(в порядке возрастания силы поля):

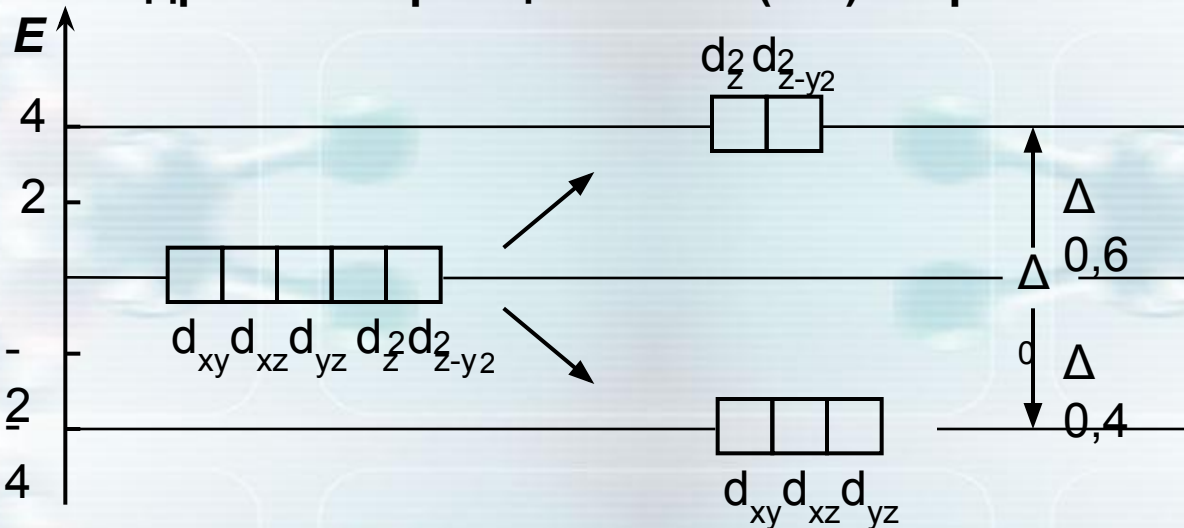


Границы между сильным и слабым полями лигандов провести сложно.

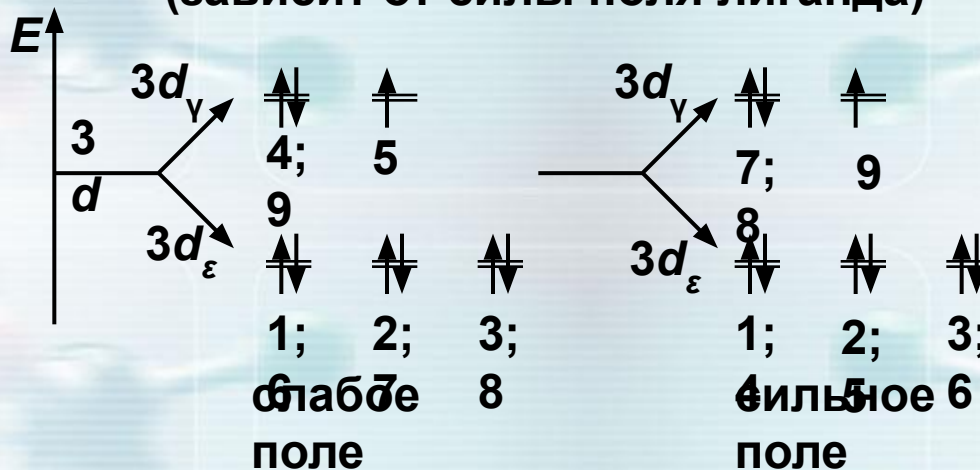
Например: $[\text{MnF}_6]^{2-}$ лиганд F^- – слабое поле,

$[\text{NiF}_6]^{2-}$ лиганд F^- – сильное поле.

**Координационное число 6
октаэдрическое расщепление $(n-1)d$ - орбиталей:**



**Распределение электронов на $(n-1)d$ -орбиталях:
(зависит от силы поля лиганда)**



В образовании связей участвуют : $(n-1)d_{y^2}$, ns-, np- и nd- АО

Комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

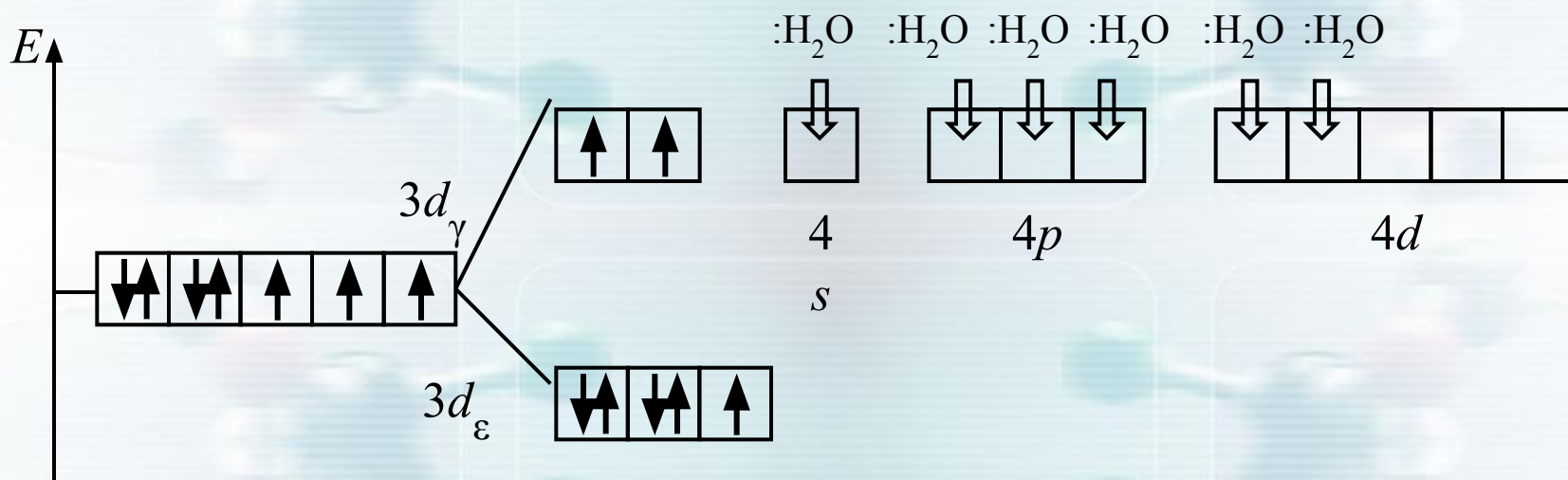
Комплексообразователь Co^{2+} : $3d^7 4s^0$.

К.ч. 6 \Rightarrow **октаэдрическое расщепление.**

центральный атом – $3d$ – элемент \Rightarrow сила поля лиганда по спектрохимическому ряду.

H_2O – лиганд среднего поля, а для Co^{2+} (низшая степень окисления) он относится к слабым.

Энергетическая диаграмма расщепления d -подуровня



sp^3d^2 -гибридизация

структура комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – октаэдр

Комплекс – **высокоспиновый, внешнеорбитальный**, т. к. взаимодействует внешний d - подуровень.

Внешнеорбитальные комплексы менее прочные, чем внутриорбитальные.

Магнитные свойства комплекса определяются числом неспаренных электронов на $(n-1)d_{\epsilon, \gamma}$ - орбиталях.

Если на $(n-1)d_{\epsilon, \gamma}$ - орбиталях имеются неспаренные электроны, комплекс – парамагнетик (слабые магнитные свойства)

Если на $(n-1)d_{\gamma, \epsilon}$ - орбиталях нет неспаренных электронов, комплекс – диамагнетик (нет магнитных свойств)

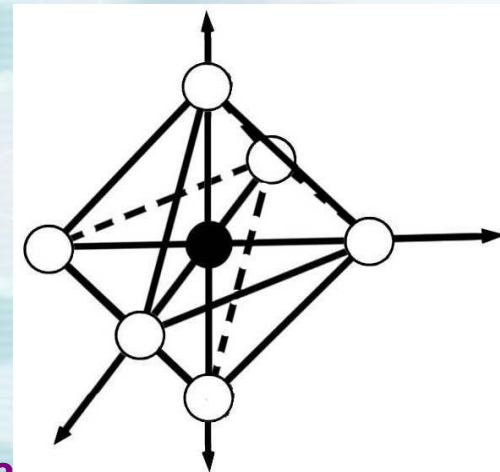
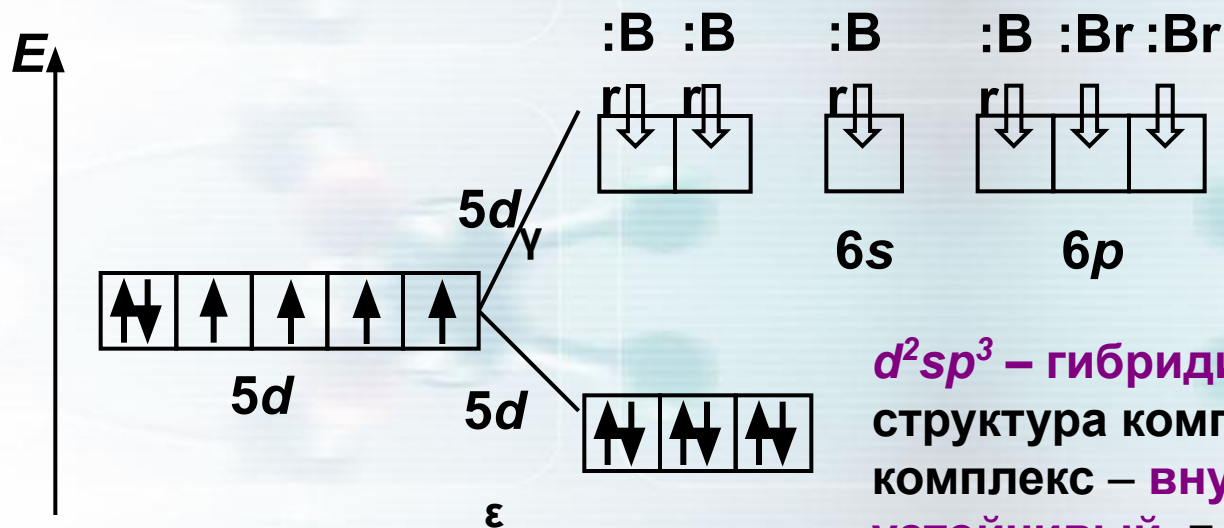
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – парамагнетик

Комплекс $[\text{PtBr}_6]^{2-}$

комплексообразователь $\text{Pt}^{4+}: 5d^6 6s^0$

Комплексообразователь 5d- элемент \Rightarrow лиганды **сильного поля**
К. ч. 6 \Rightarrow **октаэдрическое расщепление 5d- орбиталей.**

Энергетическая диаграмма:



d^2sp^3 – **гибридизация**
структура комплекса – **октаэдр**
комплекс – **внутриорбитальный**,
устойчивый, т. к. участвуют
внутренние $5d_\gamma$ -орбитали
комплекс – **низкоспиновый**,
диамагнетик, т. к. нет неспаренных
электронов.

Координационное число – 4

1. Если комплексообразователь $3d$ – элемент \Rightarrow лиганды слабого поля \Rightarrow тетраэдрическое расщепление.
2. Если комплексообразователь $4d$ - или $5d$ - элементы \Rightarrow лиганды сильного поля \Rightarrow плоско-квадратное расщепление.

К. ч.	Комплексообразователь	Лиганды	Гибридизация орбиталей	Структура комплекса
2	любой		sp	линейная
4	$3d$ -элемент	все слабого поля	d^3s, d^2sp, sp^3	тетраэдр
4	$4d, 5d$ -элемент	все сильного поля	dsp^2	плоский квадрат
6	любой		d^2sp^3, sp^3d^2, dsp^3d	октаэдр

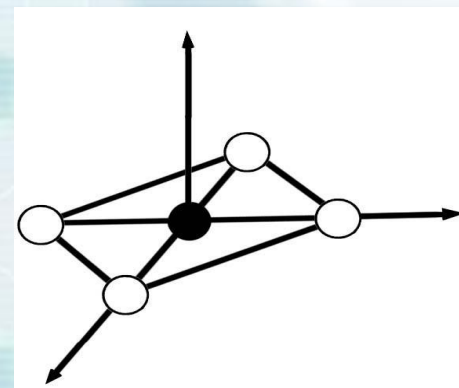
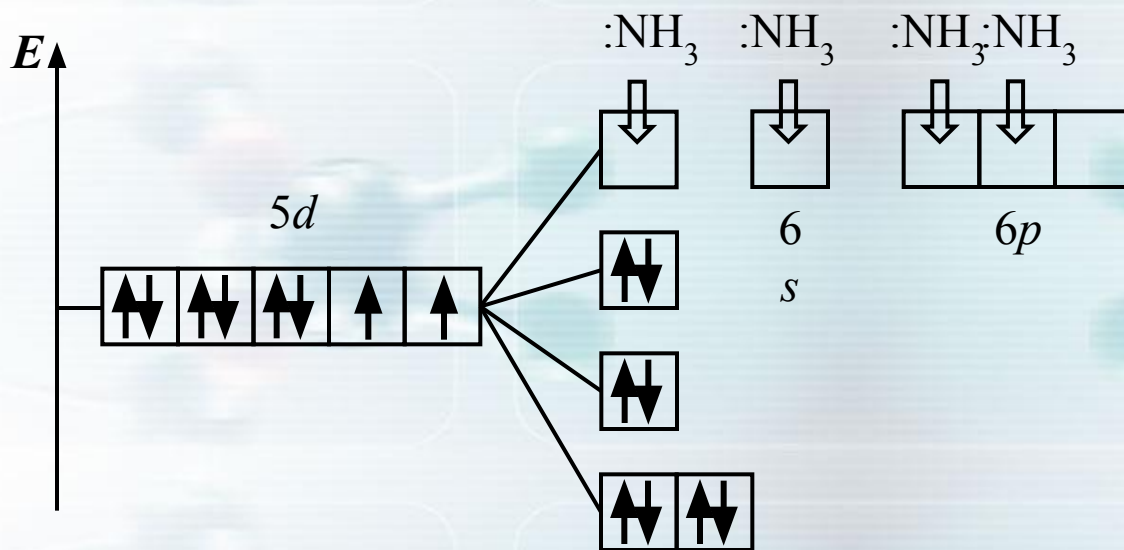
Комплекс $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$

Комплексообразователь Au^{3+} : $5d^86s^0$.

координационное число – 4

комплексообразователь $5d$ - элемент \Rightarrow лиганды сильного поля \Rightarrow плоско-квадратное расщепление

Энергетическая диаграмма:



dsp^2 - гибридизация орбиталей

комплекс - низкоспиновый, диамагнетик (нет неспаренных электронов).

Комплекс $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

комплексообразователь Ni^{2+} : $3d^8 4s^2$

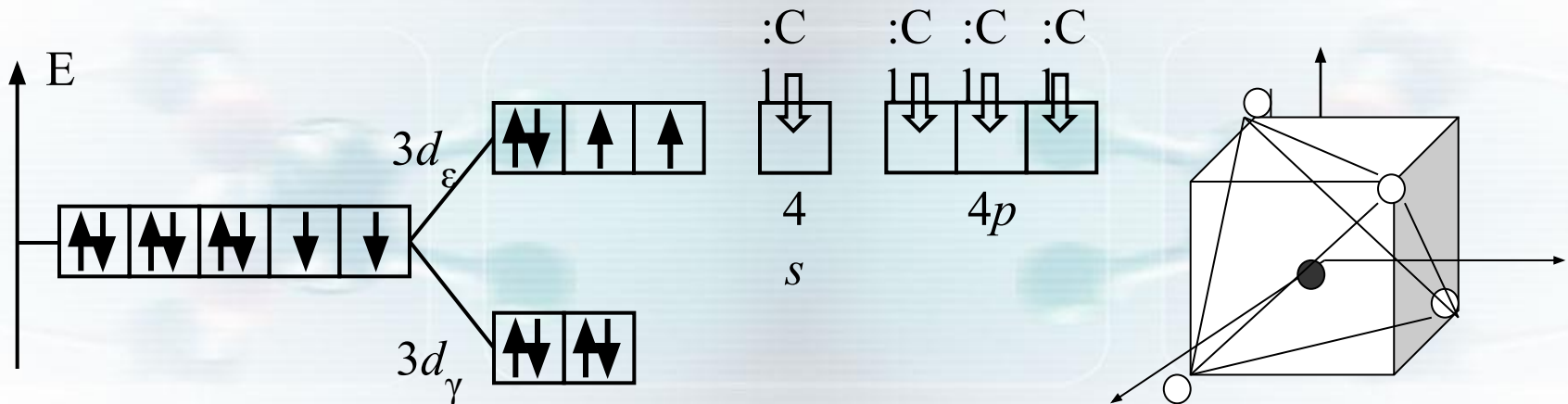
координационное число – 4

комплексообразователь – $3d$ - элемента

лиганды \Rightarrow слабого поля

тетраэдрическое расщепление d - орбиталей

Энергетическая диаграмма:



sp^3 -гибридизация АО

структура – тетраэдр

комплекс – высокоспиновый, непрочный, парамагнетик,






т. к. есть неспаренные электроны на $3d_\epsilon$ - орбиталях

ОКРАСКА КОМПЛЕКСОВ.

Т. к. разность энергии (Δ) между d_V - и d_ϵ - орбиталями небольшая, возможен переход электрона с более низкого на более высокий уровень энергии за **счет поглощения видимого света**. Этот переход является причиной определенной окраски комплекса, т. е. **окраска зависит от того, фотоны какой длины волны могут этим комплексом поглощаться**.

При этом энергия кванта света должна быть точно равна энергии расщепления Δ , т. е. $h \cdot \nu = \Delta$. Зная длину волны света ($\lambda = c / \nu$), соответствующую окраске комплекса, можно рассчитать для того или иного лиганда $\Delta = ch / \lambda$.

При замене в комплексе одних лигандов на другие, расположенные в спектроскопическом ряду левее (т. е. обладающие большей силой поля), значение Δ возрастает, и комплекс начинает поглощать лучи света с меньшей длиной волны. Это сказывается на изменении его окраски. Например,

$(\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5)^{2+}$		красный
$(\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5)^{2+}$		желтый
$(\text{CuCl}_4)^{2-}$		зеленый
$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$		голубой
$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$		сине-фиолетовый

Для большинства двухзарядных комплексообразователей энергия расщепления Δ отвечает ν в пределах от 8000 до 14000 см^{-1} , что соответствует энергии от 95 до 140 кДж/моль.

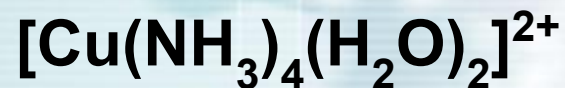
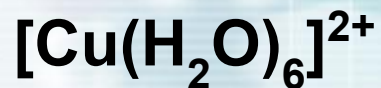
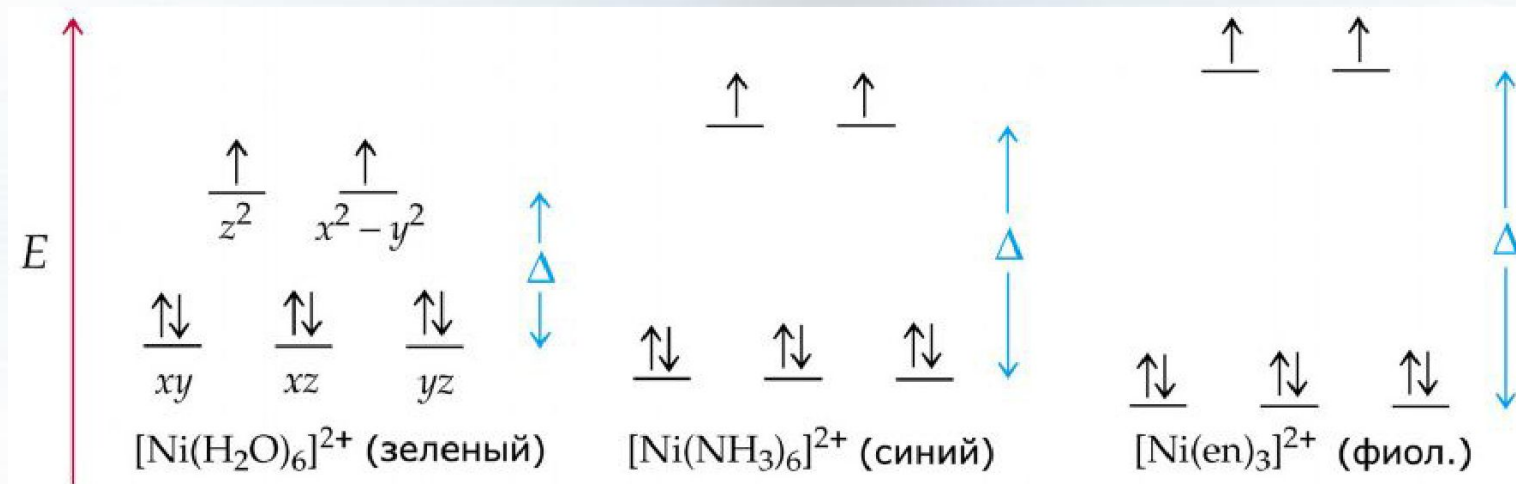
Видимый спектр имеет следующие длины волн (нм):

фиолетовый	400 – 420	желтый	575 – 585
голубой	424 – 490	оранжевый	585 – 647
зеленый	490 – 575	красный	647 – 710

При поглощении веществом определенной части спектра само вещество является окрашенным в «дополнительный» цвет:

Погло- щение	 фиоле- товый	 синий	 голубой	 сине- зелёный	 зелёный
окраска вещества	 зелёно- желтый	 желтый	 оранжевый	 красный	 пурпурный

Окраска комплексов



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.

Реакционная способность комплексных соединений определяется скоростью обмена лигандов на другие ионы или молекулы в растворе.

Условия , благоприятствующие обмену лигандов :

внешняя гибридизация
наличие у комплексообразователя свободных
«внутренних» d-орбиталей.

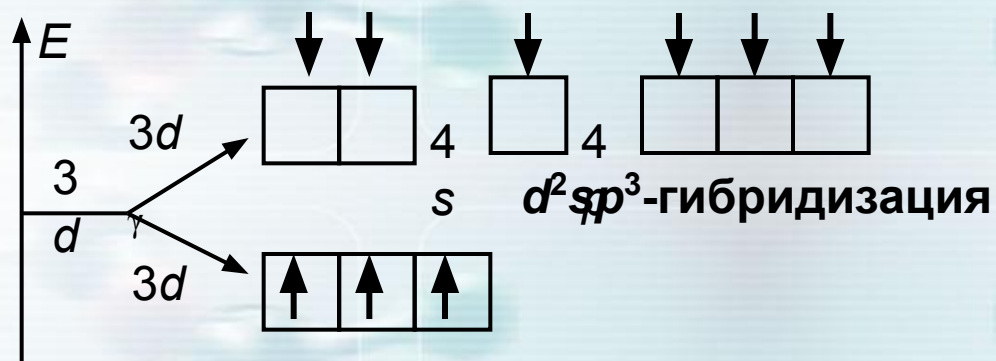
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – внешняя гибридизация (sp^3d^2) более реакционноспособен, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – «внутренняя гибридизация – d^2sp^3 .

При наличии свободных «внутренних» d-орбиталей появляется возможность присоединения к комплексу дополнительного лиганда, после чего старый лиганд отщепляется.

Реакционная способность комплекса $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ выше, чем у $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ из-за наличия свободной «внутренней» d-орбитали:

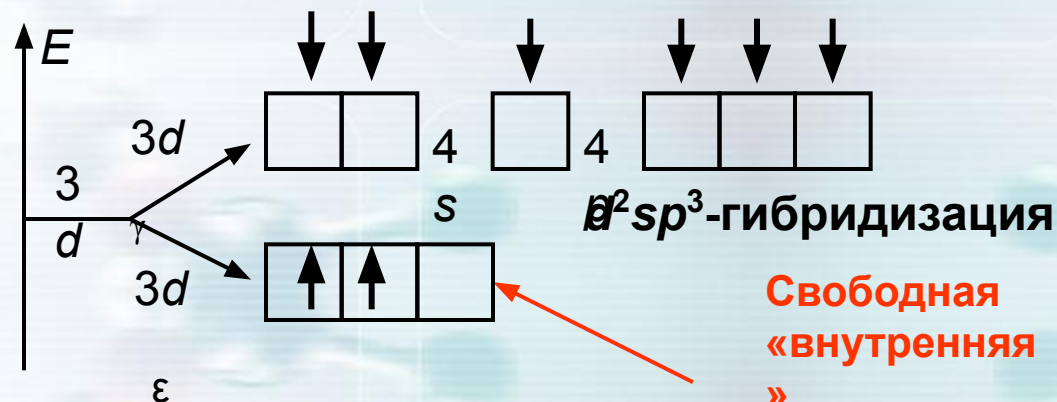
Комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Комплексообразователь Cr^{3+} : $3d^3 4s^0 4p^0$



Комплекс $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Комплексообразователь V^{3+} : $3d^2 4s^0 4p^0$



Свободная
«внутренняя»
орбиталь