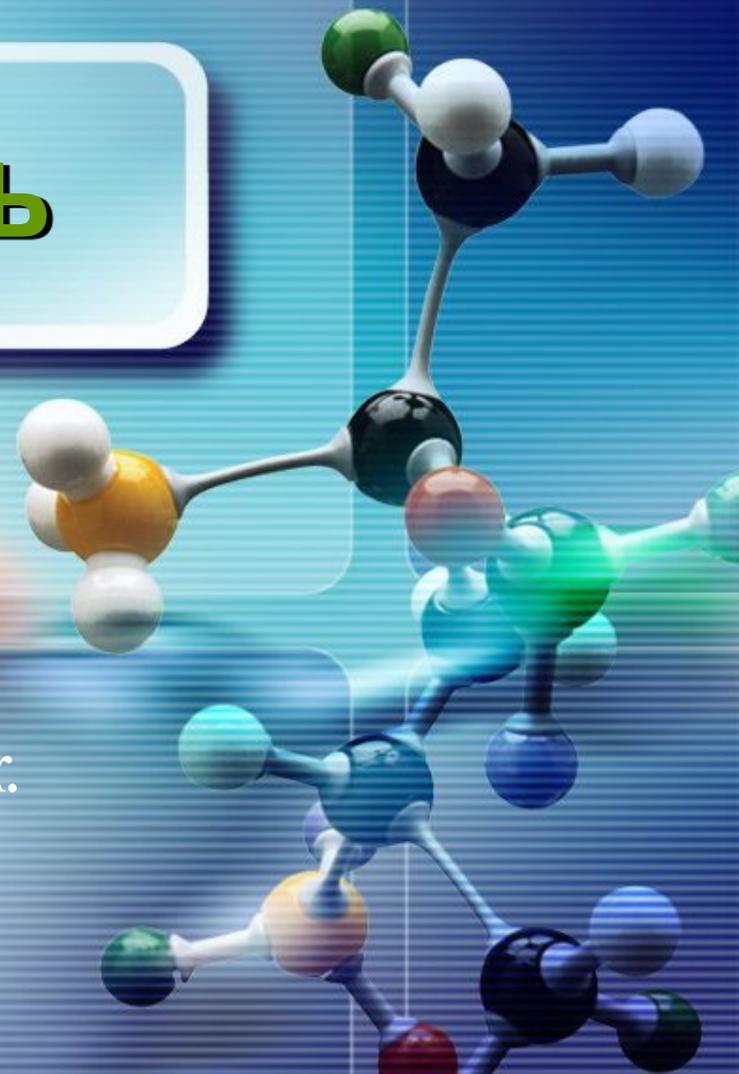


# Химическая связь

*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:

анион  $A^-$ , катион  $K^+$

**обладает:**

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.**

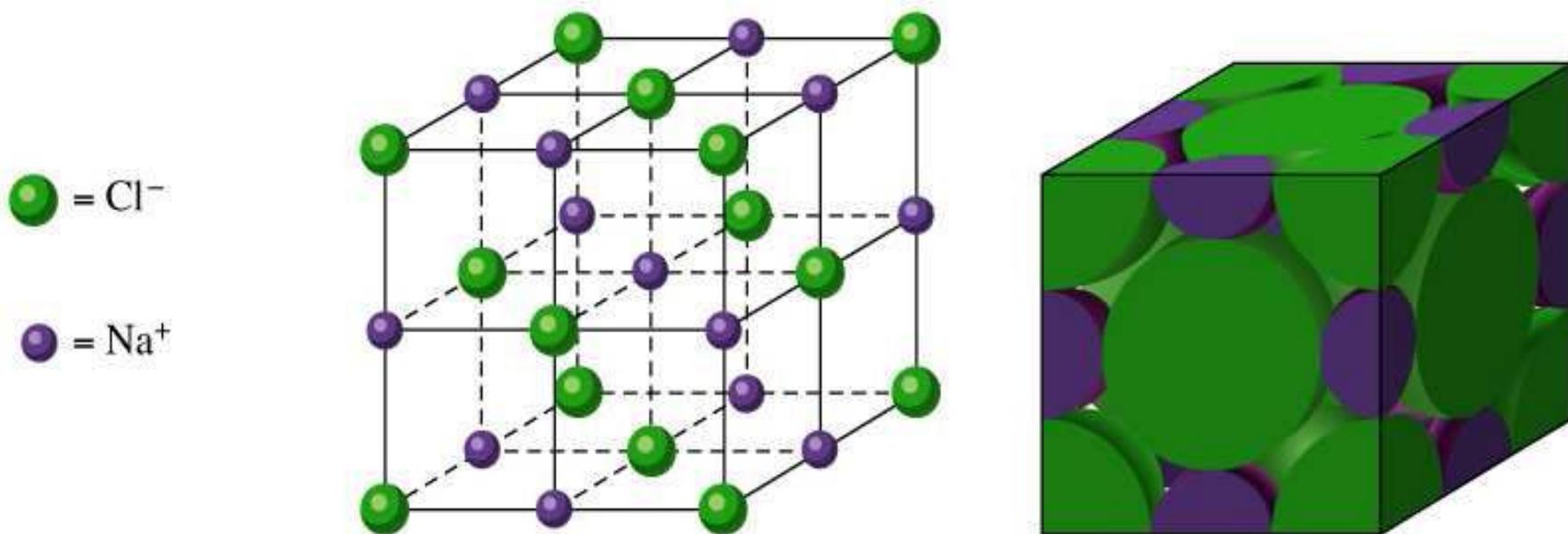


## Структурный тип NaCl (KBr, AgCl, MgO, TiO, UC)

ГЦК упаковка анионов, катионы – в октаэдрических пустотах.

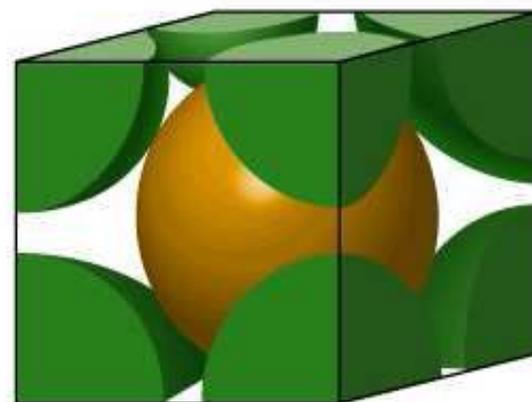
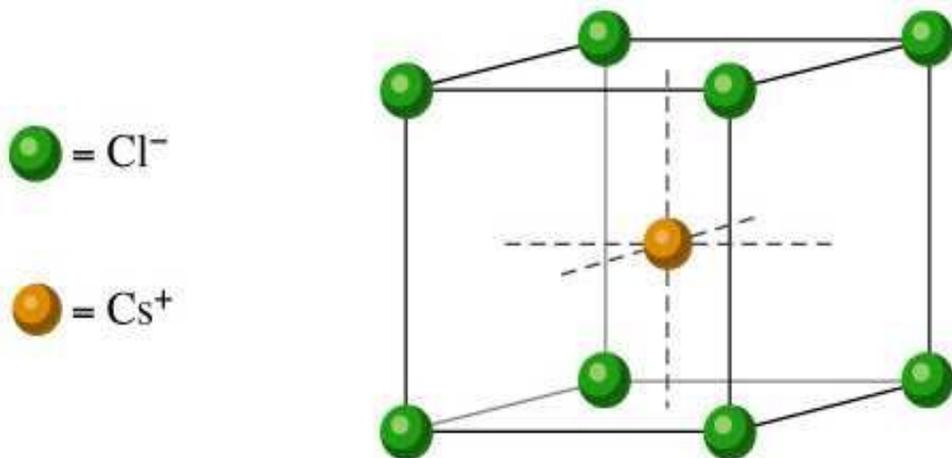
Координация (6,6)

Элементарная ячейка содержит 4 формульные единицы



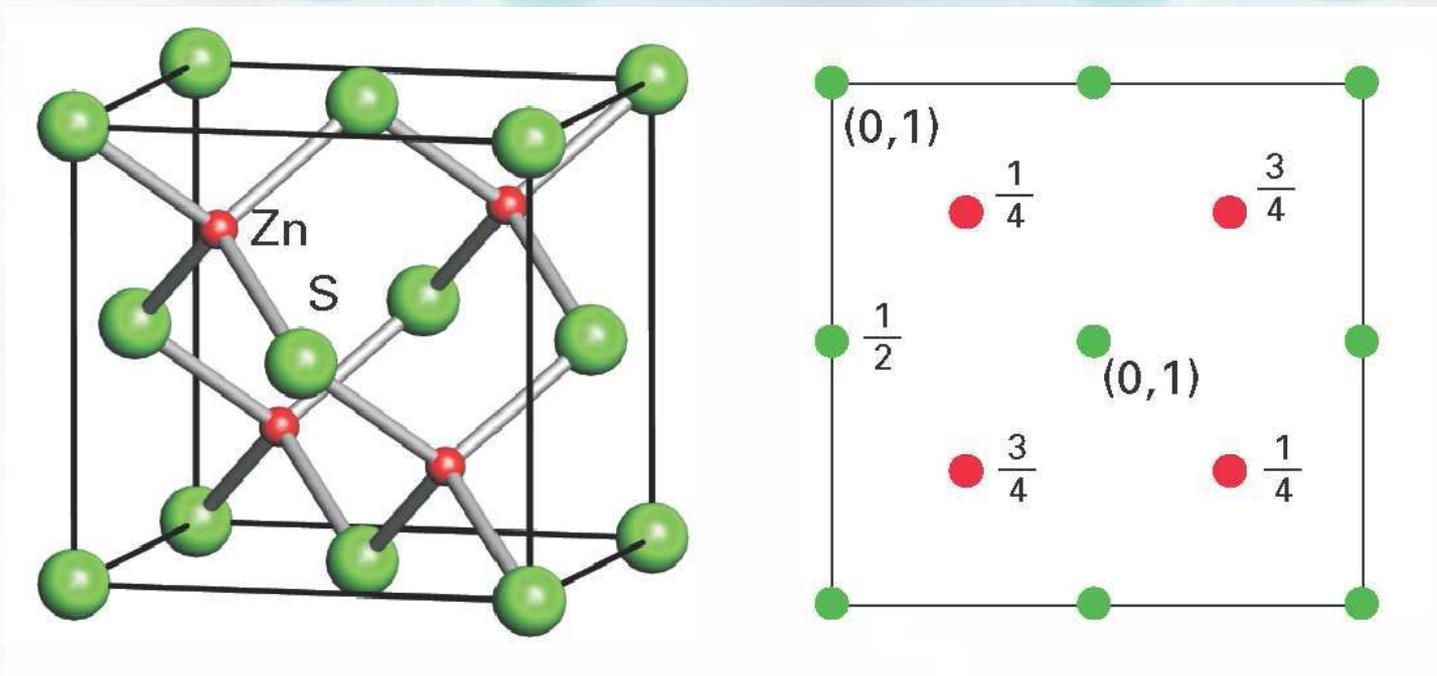
# Структурный тип CsCl (CaS, CsCN, CuZn, NH<sub>4</sub>Cl)

Координация (8,8)



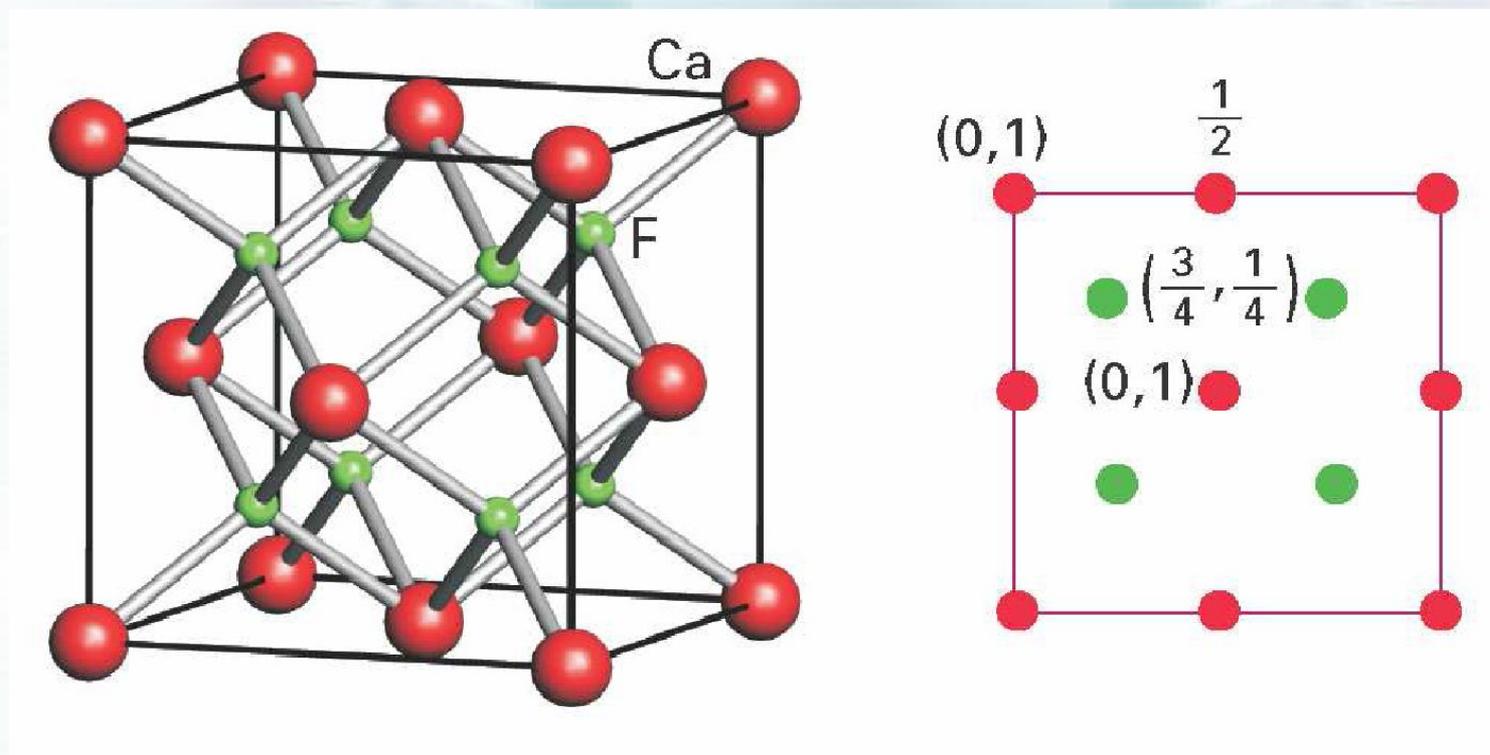
# Структурный тип $ZnS$ (цинковая обманка или сфалерит) $CuCl$ , $HgS$ , $GaP$

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



# Структурный тип $\text{CaF}_2$ (флюорит) $\text{UO}_2$ , $\text{BaCl}_2$ , $\text{PbO}_2$

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



**Ионные кристаллы – гигантские полимерные молекулы.**

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

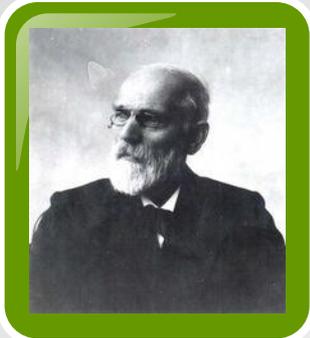
**Ионные связи – прочные.**

## **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  $\text{H}_2\text{O}$ ).

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.

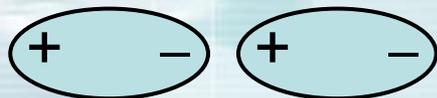
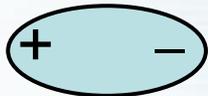
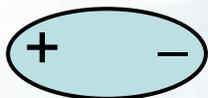
Три составляющие вандерваальсовых сил:  
(в зависимости от природы системы)

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

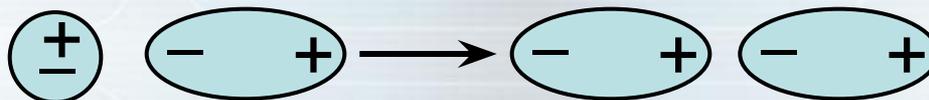
$E_{\text{ориен}}$  увеличивается: а) с увеличением  $\mu_{\text{мол}}$ ;

б) с уменьшением расстояния между молекулами;

в) с понижением температуры.



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



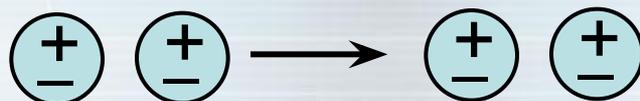
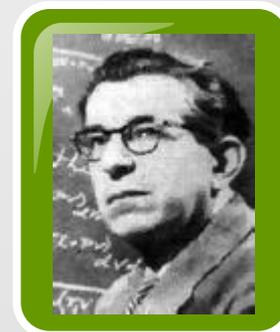
Диполи, действуя на неполярные молекулы, превращают их в индуцированные (наведенные) диполи.

$E_{\text{инд}}$  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	$\mu_{\text{ди-поля}}$	Поляризуемость, $\text{М}^3 \cdot 10^{30}$	Энергия взаимодействия, кДж/моль				$T_{\text{кип}}, \text{К}$
			Ориентационная	Индукционная	Дисперсионная	Суммарная	
$\text{H}_2$	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
$\text{NH}_3$	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

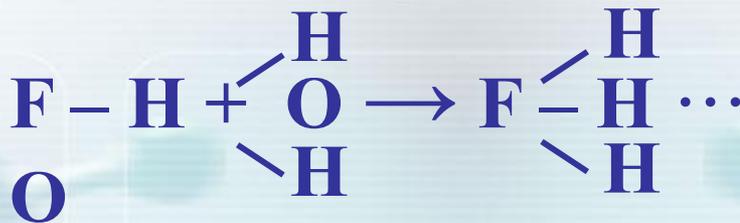
внутримолекулярная



R

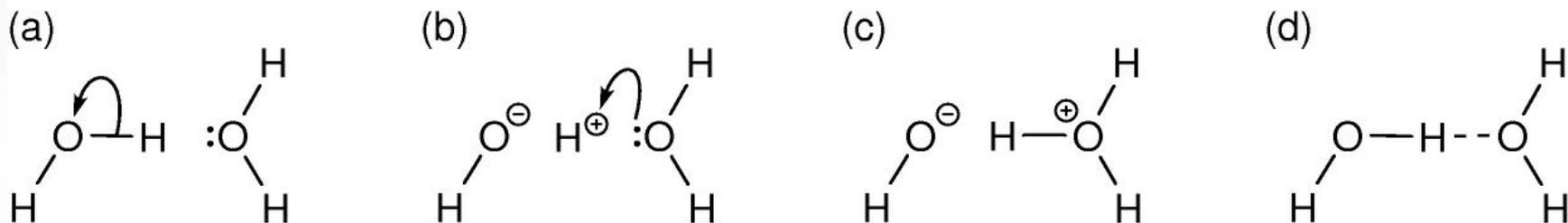
водород способен глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего отрицательно поляризованного атома.

Атомы А и В могут быть одинаковыми

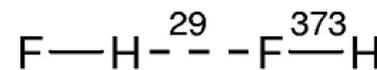
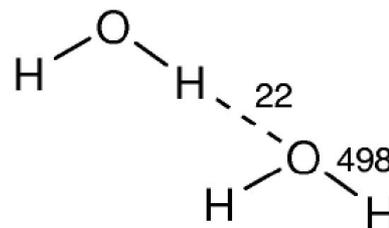
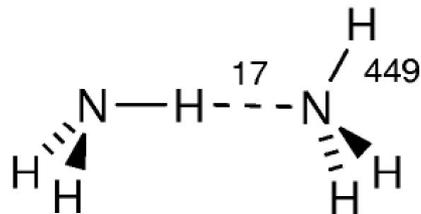
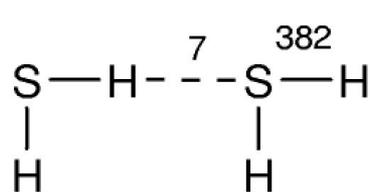


могут быть разными

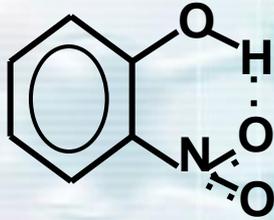
## Образование водородной связи между молекулами воды



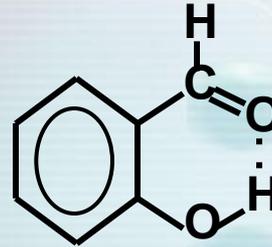
## Энергия некоторых водородных связей



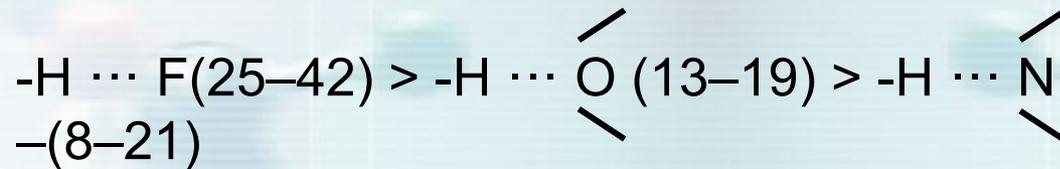
о-нитрофенол



салициловый альдегид



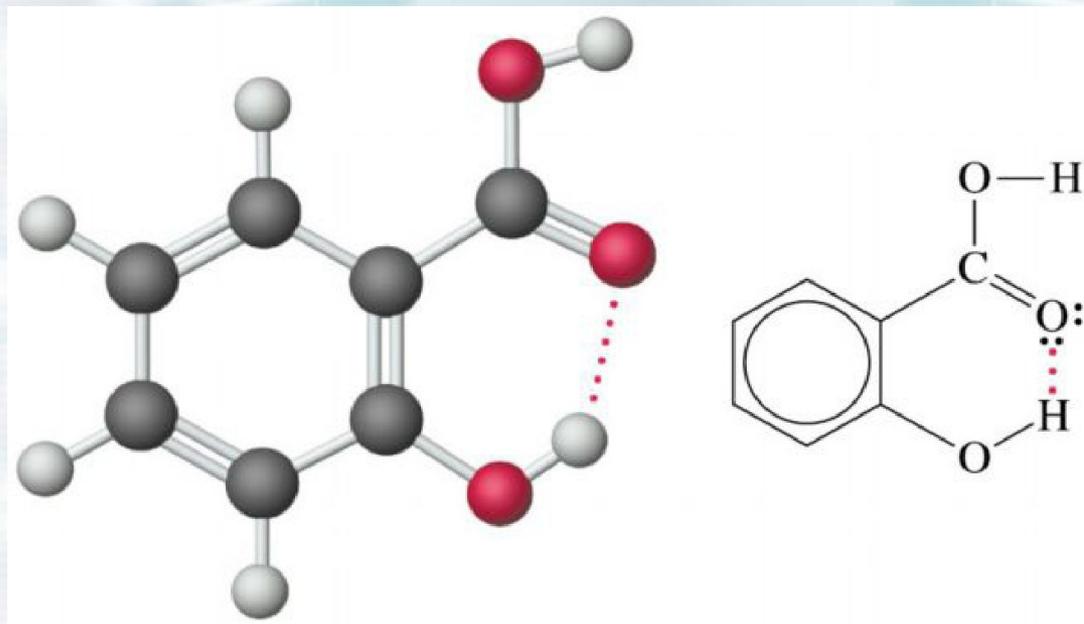
$E(\text{H-связи})$  возрастает с увеличением ЭО и уменьшением размеров атомов В:



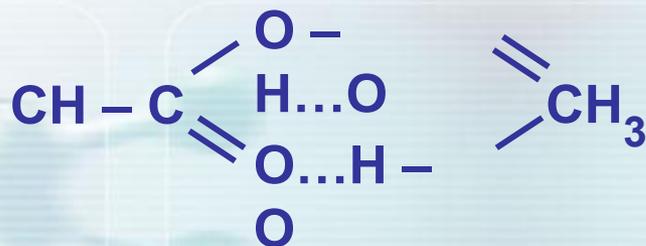
Несмотря на высокую ЭО у хлора Н-связь –  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  – относительно слабая из-за большого размера атома хлора. Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и вандерваальсовых сил.

У воды длина связи  $\text{O}-\text{H}$  – 0,096 нм, а связи  $\text{O} \cdots \text{H}$  – 0,177 нм.

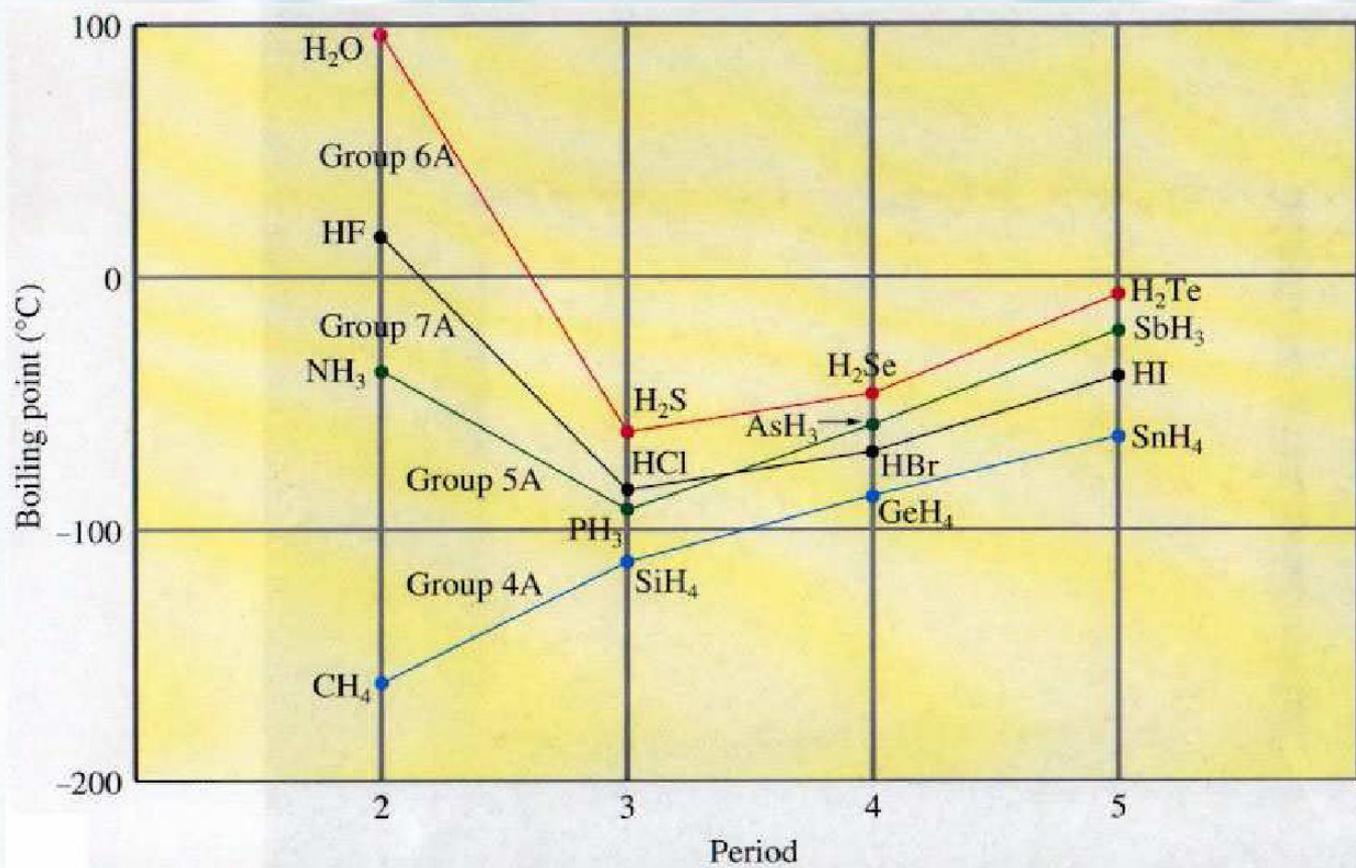
# Внутримолекулярная водородная связь - салициловая кислота



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.



H<sub>2</sub>O, HF и NH<sub>3</sub> – 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

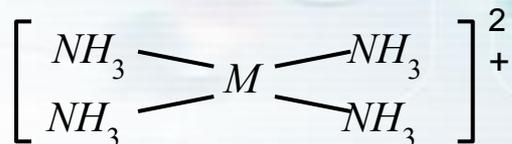


$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  – комплексообразователи;  
 $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$  – лиганды;  
2; 6 – координационные числа.

## дентатность лиганда:

число связей от одного лиганда к центральному атому

моно-, би-, полидентатные лиганды, например:



лиганд  $\text{NH}_3$  – **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)

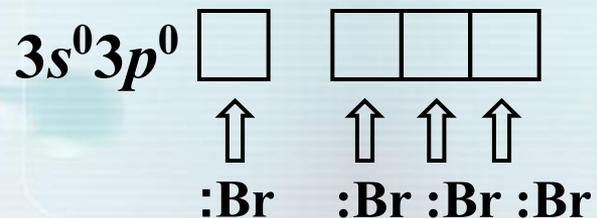
**Акцептор** – комплексообразователь (наличие свободных АО)

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  $\text{Al}^{3+}$ :



$sp^3$ -гибридизация АО



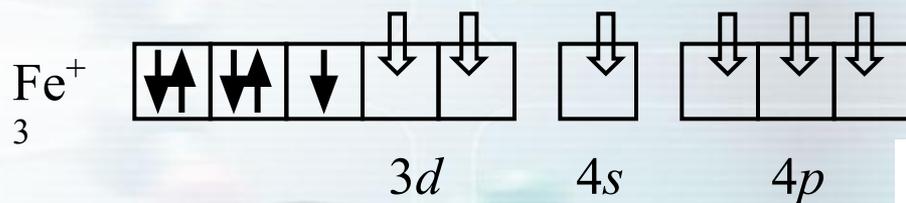
Строение комплексного иона - тетраэдр

неподеленная пара электронов лигандов

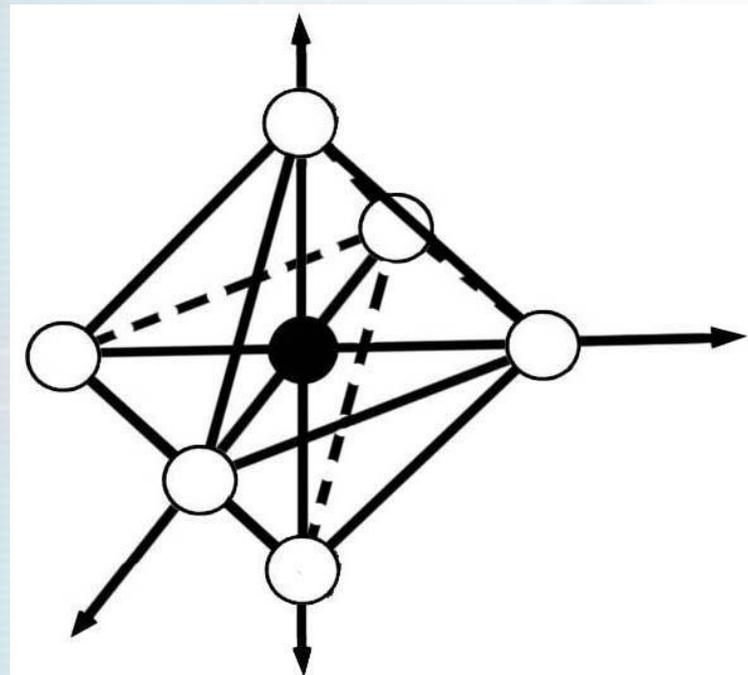
# Комплекс $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{J}^{3-}$

Комплексообразователь  $\text{Fe}^{3+}$ :  $3d^54s^0$ .

Лиганды  $\text{CN}^-$  – 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).

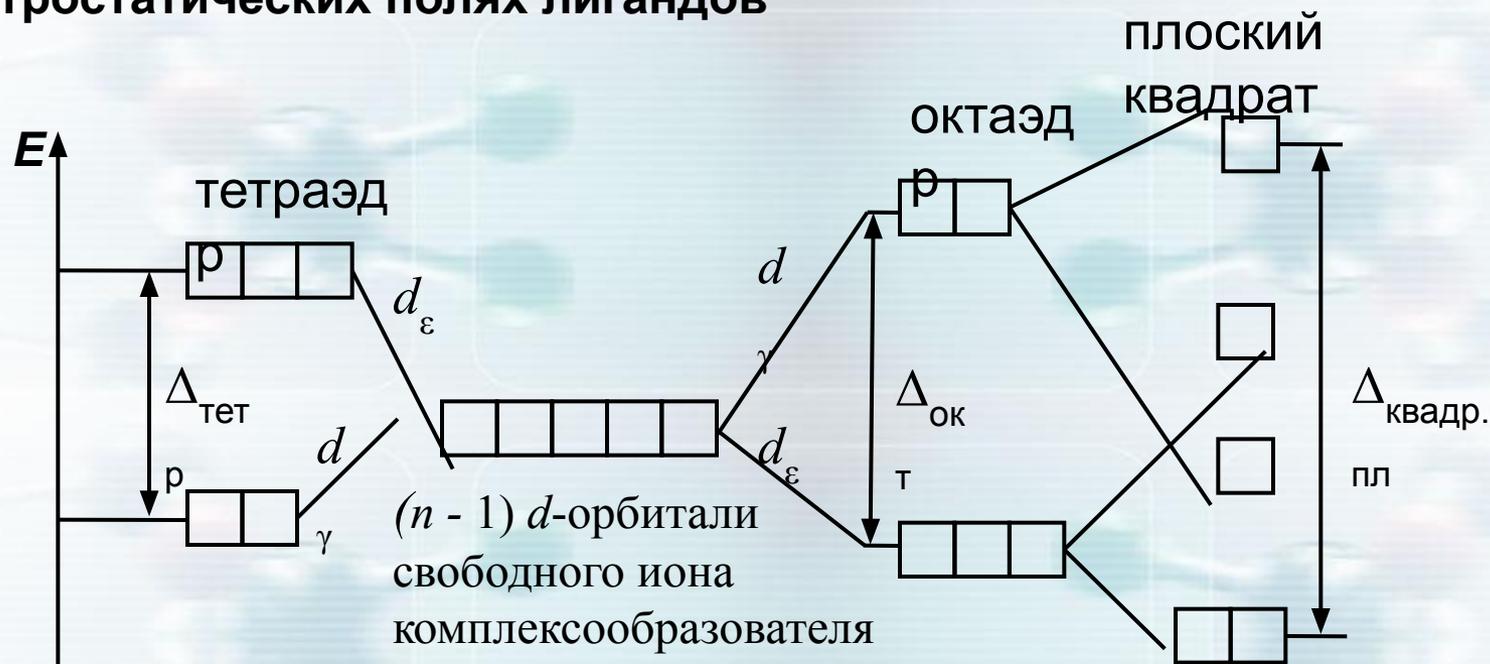
Под воздействием кристаллического поля лигандов происходит снятие вырождения  $\Rightarrow$

расщепление  $d$ -подуровня на величину  $\Delta$ , называемую энергией расщепления.

Энергия расщепления ( $\Delta$ ) 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):

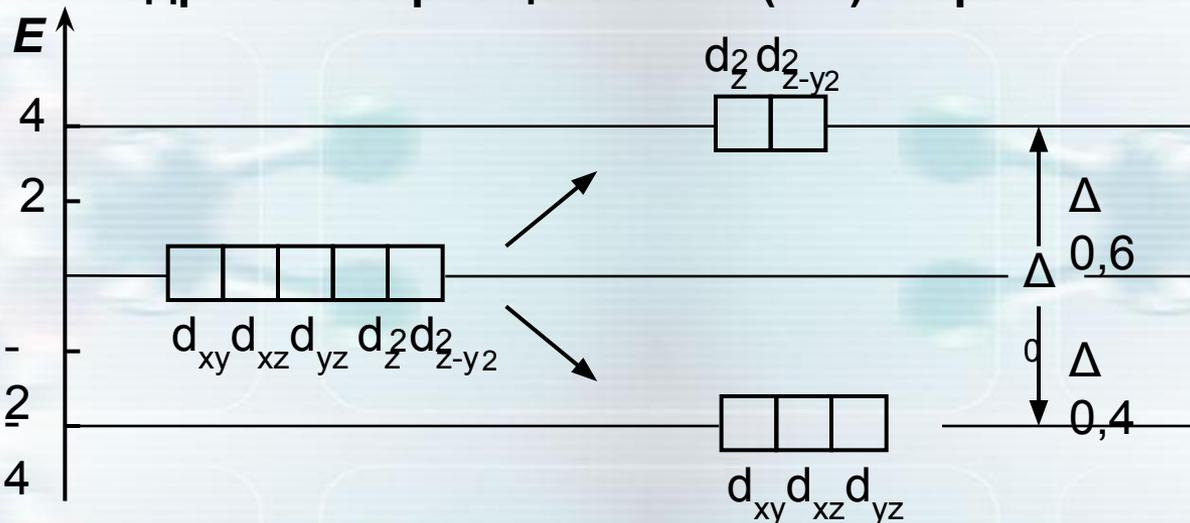


Границы между сильным и слабым полями лигандов провести сложно.

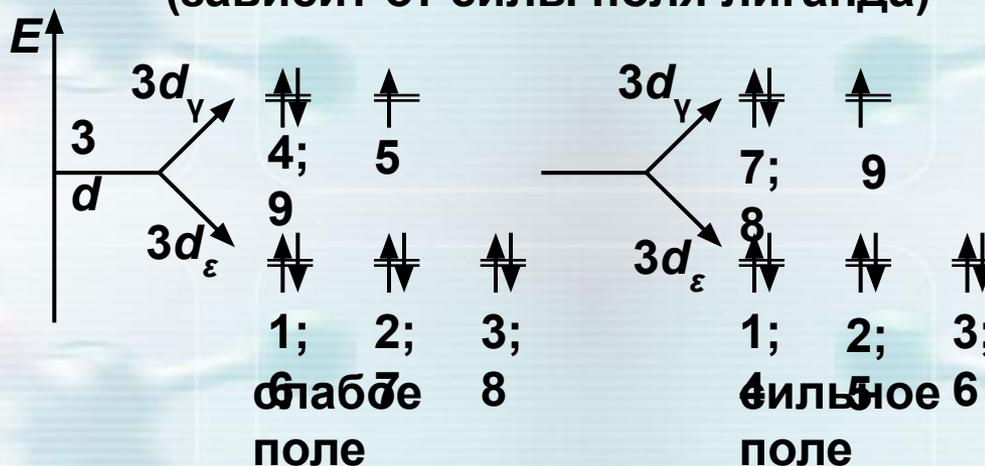
Например:  $[\text{MnF}_6]^{2-}$  лиганд  $\text{F}^-$  – слабое поле,

$[\text{NiF}_6]^{2-}$  лиганд  $\text{F}^-$  – 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 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

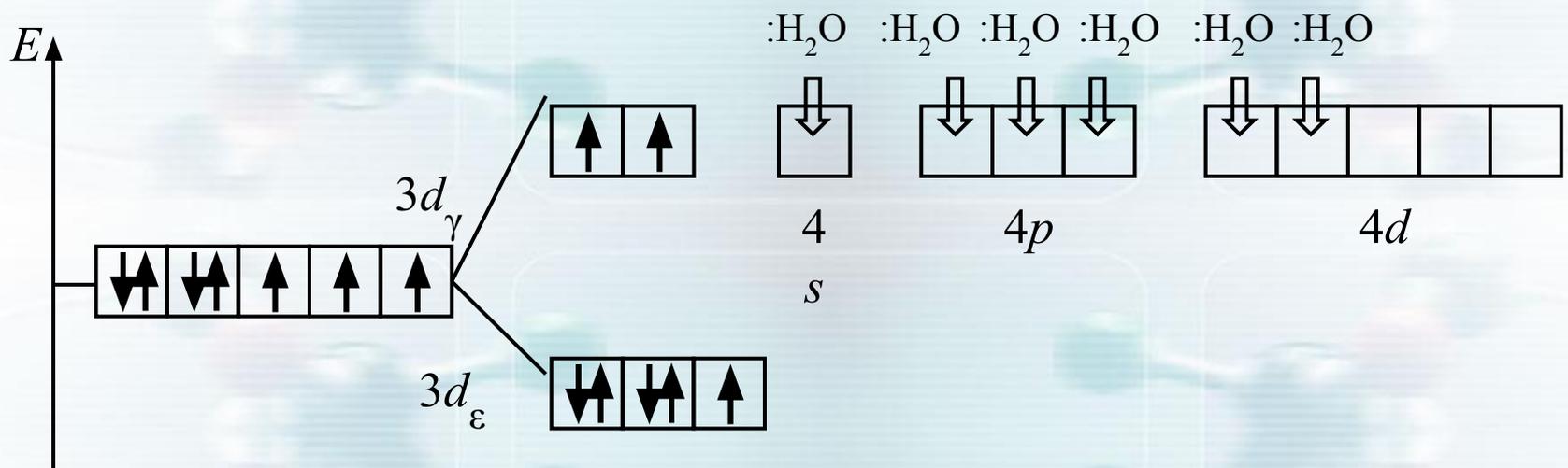
Комплексообразователь  $\text{Co}^{2+}$ :  $3d^7 4s^0$ .

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

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

$\text{H}_2\text{O}$  – лиганд среднего поля, а для  $\text{Co}^{2+}$  (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)

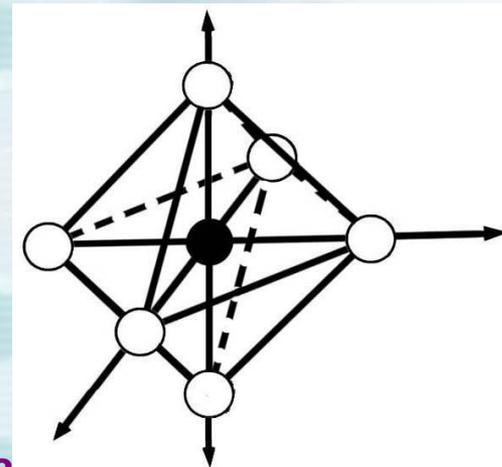
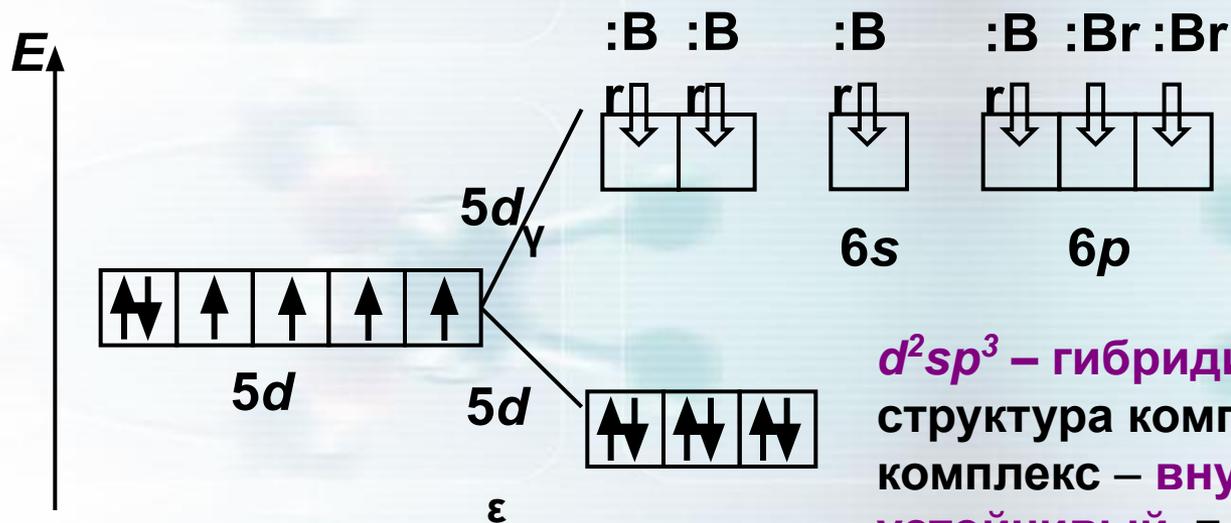
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – парамагнетик

# 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  $5d_y$ -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

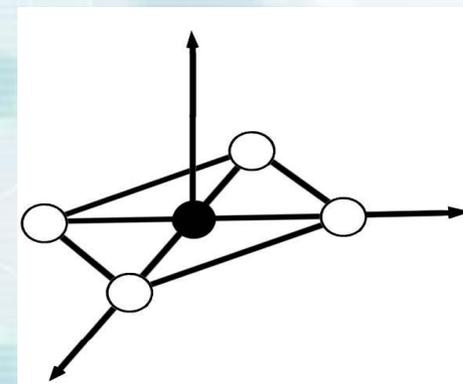
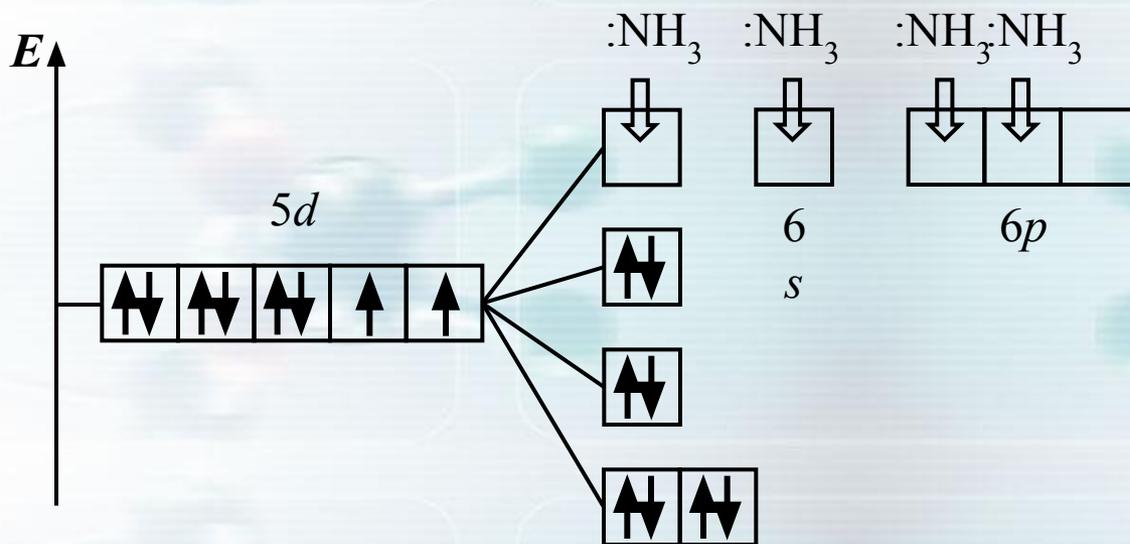
# Комплекс $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$

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

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

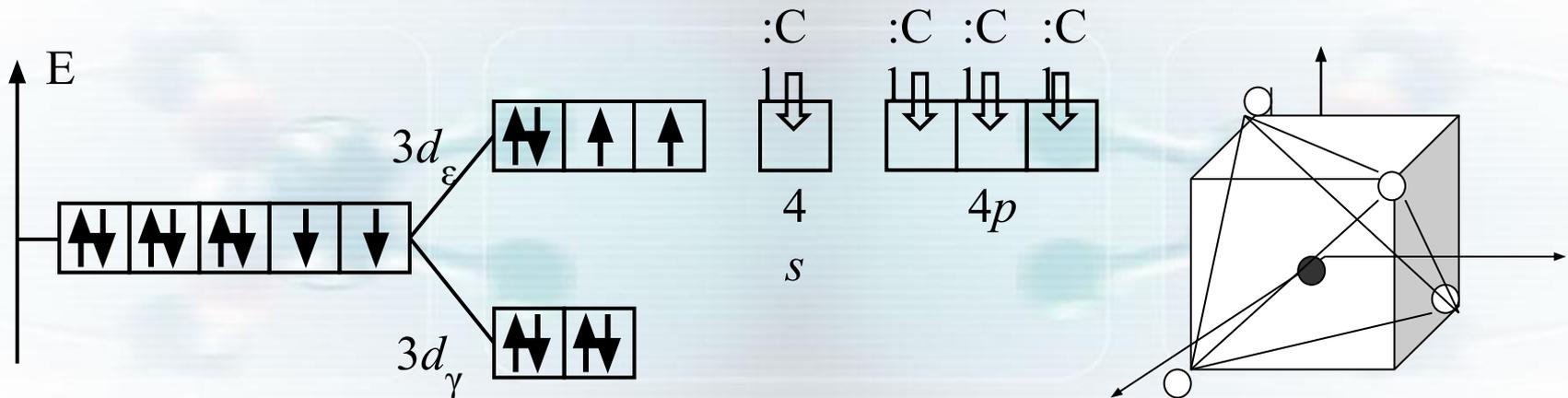
координационное число – 4

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 ( $\Delta$ ) между  $d_V$ - и  $d_\epsilon$ - 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  $\Delta$ , 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 спектрохимическом ряду левее (т. е. обладающие большей силой поля), значение  $\Delta$  возрастает, и комплекс начинает поглощать лучи света с меньшей длиной волны. Это сказывается на изменении его окраски. Например,

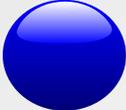
$(\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5)^{2+}$		красный
$(\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5)^{2+}$		желтый
$(\text{CuCl}_4)^{2-}$		зеленый
$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$		голубой
$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$		сине-фиолетовый

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

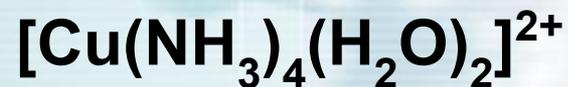
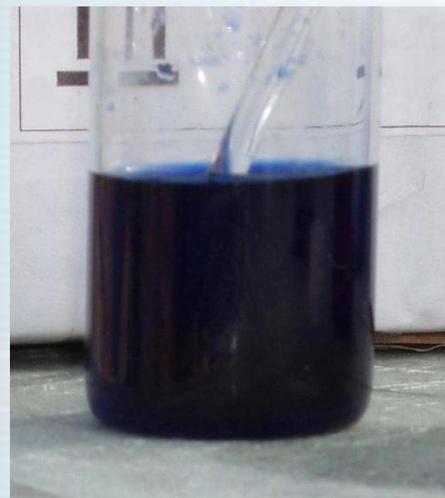
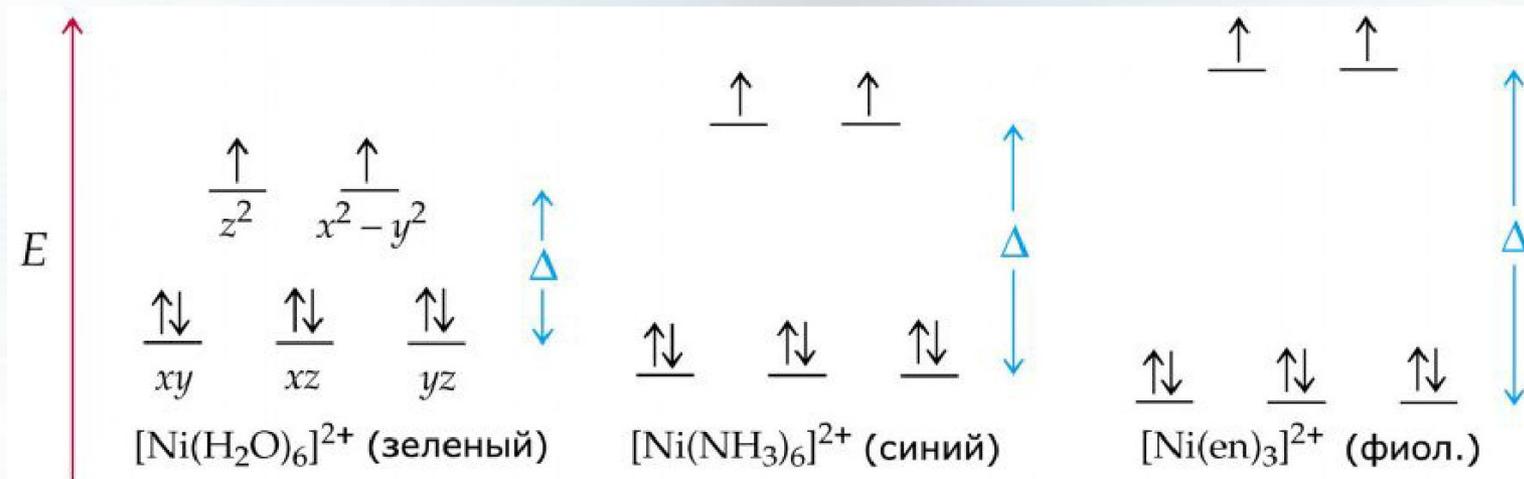
Видимый спектр имеет следующие длины волн (нм):

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.

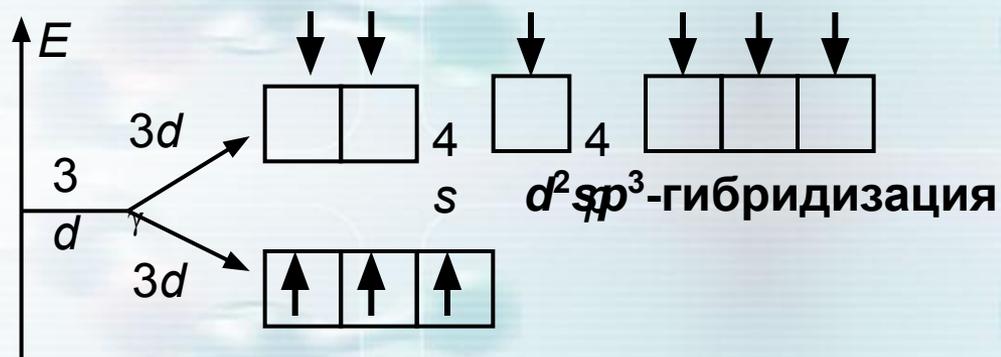
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  – внешняя гибридизация ( $sp^3d^2$ ) более реакционноспособен, чем  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  – «внутренняя гибридизация –  $d^2sp^3$ .

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:

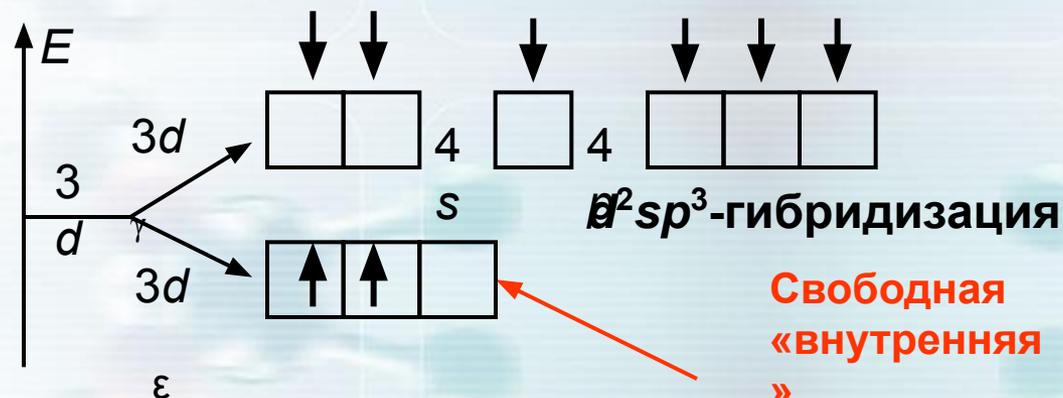
### Комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

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



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

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



Свободная  
«внутренняя»  
орбиталь