

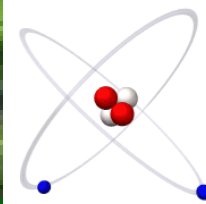
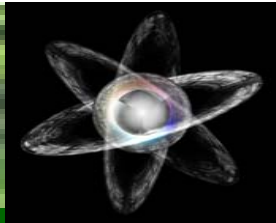
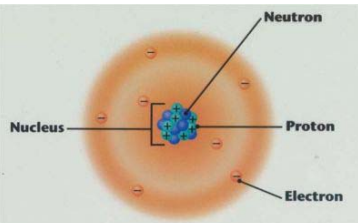


ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

***6 МЕТОД НА ВАЛЕНТНИТЕ
ВРЪЗКИ. ПРОСТРАНСТВЕНА
НАСОЧЕНОСТ НА
КОВАЛЕНТНИТЕ ВРЪЗКИ.
ХИБРИДИЗАЦИЯ НА АТОМНИТЕ
ОРБИТАЛИ***

Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg

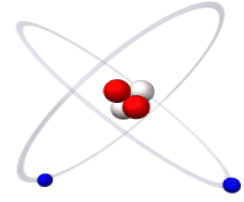

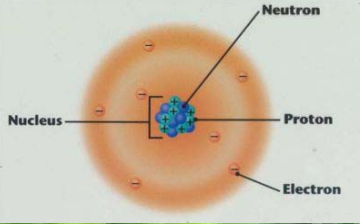
Въведение



Целта на метода на валентните връзки (МВВ) е намиране на електронните вълнови функции в молекулата и разпределение на електронната плътност за определяне на енергетичното състояние на електроните в молекулата.

В основата на този метод стои предположението, че при образуване на молекулата се запазва електронната структура на съставлящите я атоми.

Всяка връзка се създава от двойка електрони с противоположни спинове, а енергията на връзката се определя от обмяната на електрони между атомите.



Припокриване на атомни орбитали

Предполага се, че създадените в молекулата химични връзки са резултат от припокриване на атомни орбитали, при което се понижава потенциалната енергия на системата от двата атома, поради нарастването на електронната плътност между ядрата, което допълнително ги привлича едно към друго.

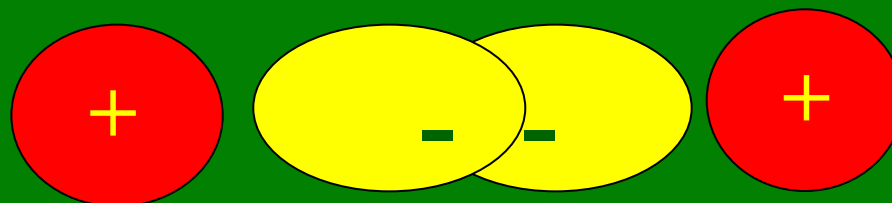
По-доброто припокриване на атомните орбитали осигурява по-здрава химична връзка.



Пример- молекулата на H_2

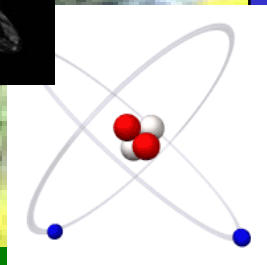
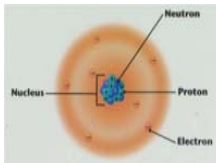
Методът на валентните връзки е приложен за първи път през 1927 г. за молекулата на H_2 – проста система от две ядра и два електрона:

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = \pm \frac{1}{2}$$



молекулата на H_2

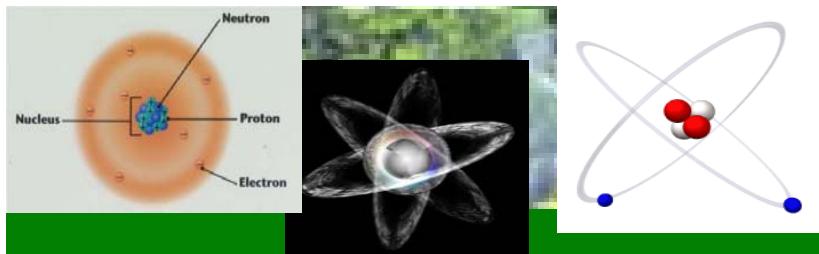
Пространствена насоченост на ковалентната връзка



Важна характеристика на ковалентната връзка е нейната пространствена насоченост, подчинена на принципа:

“най-здрава връзка – максимално припокриване”

Припокриването на електронните облаци се определя от припокриването на атомните орбитали (ψ), но до химична връзка се достига само, ако те се припокриват с едноименните си части. Това, по същество, са вълнови функции и интегралът им на припокриване трябва да е положително число.



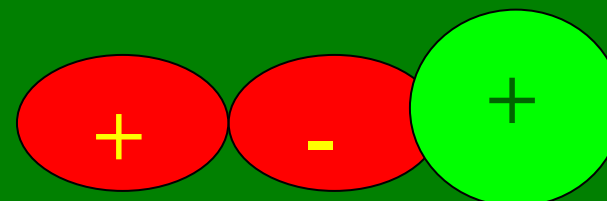
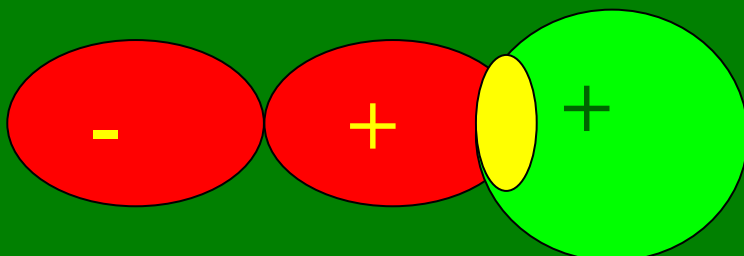
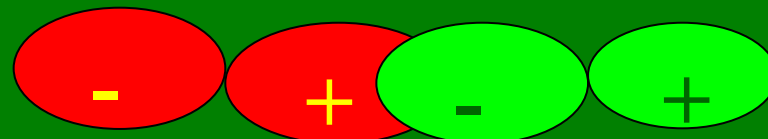
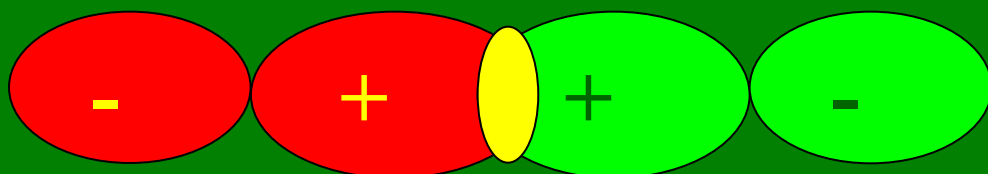
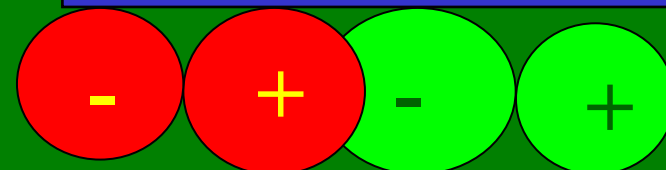
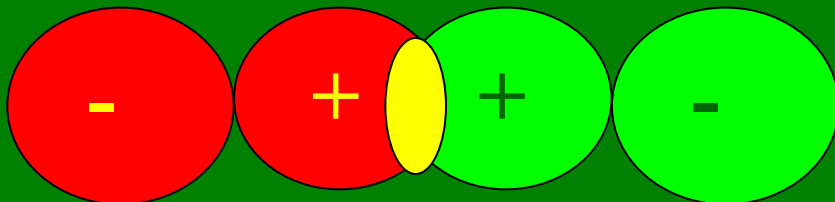
Видове ковалентни връзки

А) Припокриване на s – s орбитали (**σ връзка**)

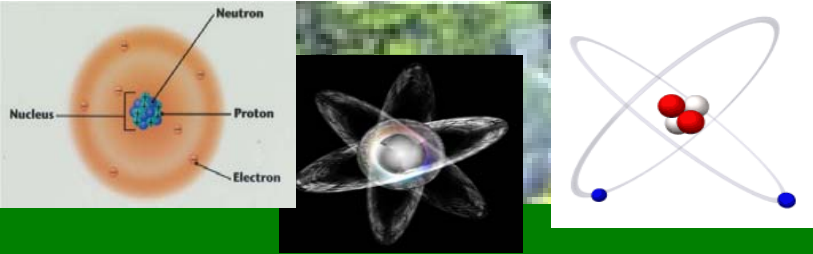
$$W = \int \psi_A \psi_B dV$$

$W > 0$ има връзка

$W < 0$ няма връзка



Видове ковалентни връзки

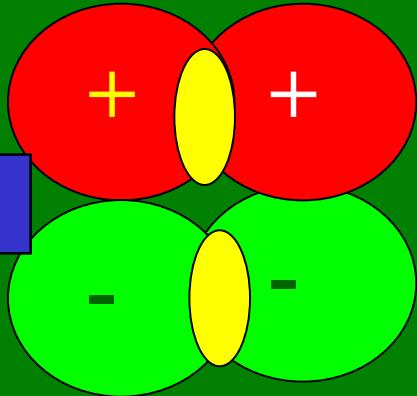


Б) Припокриване на p – p орбитали (**π ВРЪЗКА**)

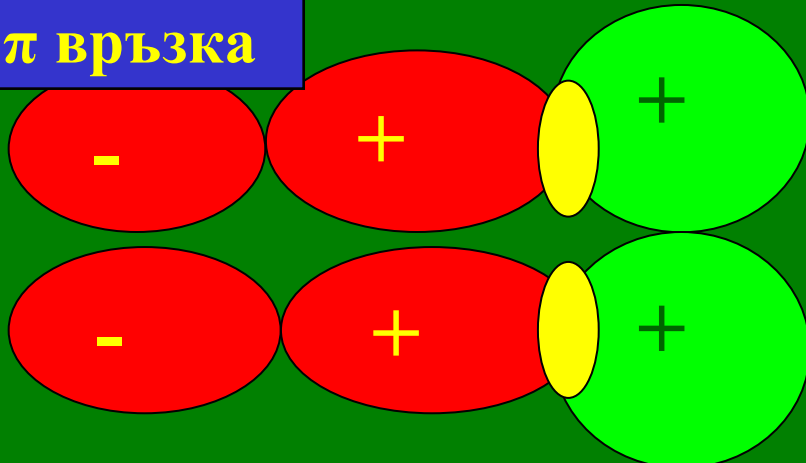
$$W = \int \psi_A \psi_B dV$$

$W > 0$ има връзка

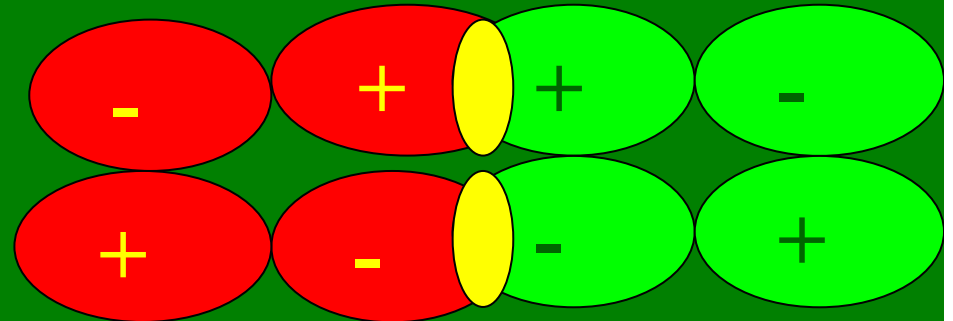
π връзка



π връзка

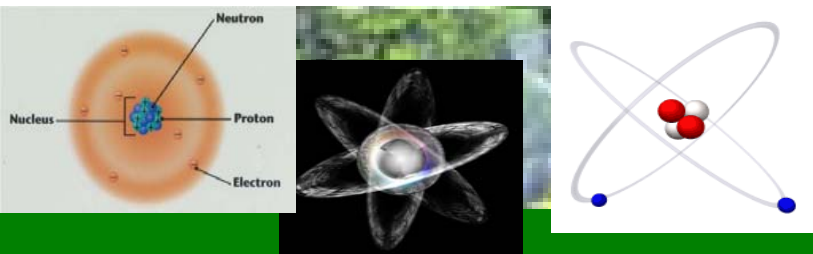


π връзка



Електронната плътност нараства от двете страни на оста, свързваща централните на двете орбитали

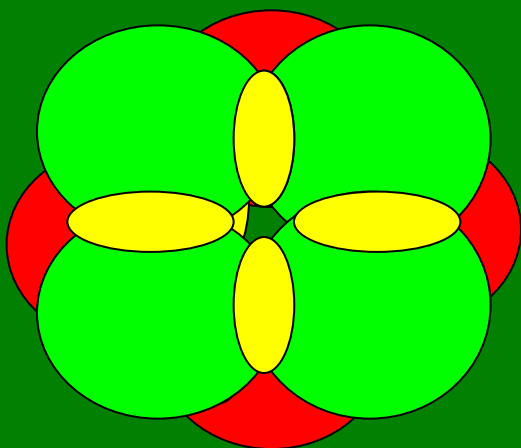
Видове ковалентни връзки



В) Припокриване на d- АО орбитали (**δ връзка**)

$W > 0$ има връзка

$$W = \int \psi_A \psi_B dV$$



При припокриване на всички части на d – АО се образува δ връзка

От две АО на атома, по-здрава връзка е тази, която по-плътнo се припокрива с орбиталата на другия атом.

Например, σ (p – p) връзката е по-здрава от σ (s – s) връзката.

Като цяло σ - връзката е по-здрава от π - връзката

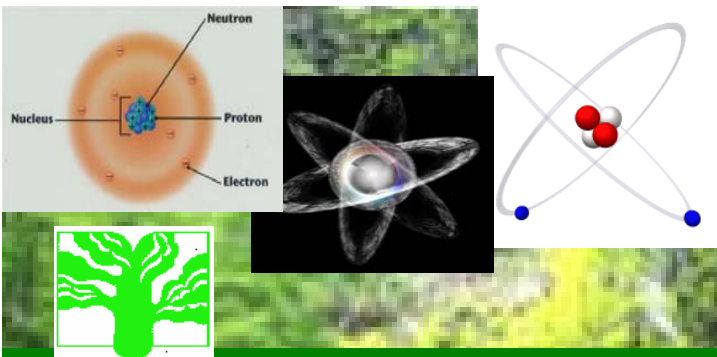


Хибридизация на атомните орбитали

Хибридизацията на атомните орбитали се състои във взаимодействие между атомните орбитали на един и същи атом, което води до получаване на нови орбитали, еднакви по енергия, равномерно насочени в пространството и с равностойна възможност за участие в химична връзка. Тя отразява моделно реалния процес на промени на АО в момент на взаимодействие между атомите и се отбелязва с ХАО.

Необходимо условие за устойчивост на ХАО е енергетична близост на изходните АО, подходяща симетрия, плътност на хибридните облаци, определена от достатъчна степен на припокриване.

Хибридизация на атомните орбитали



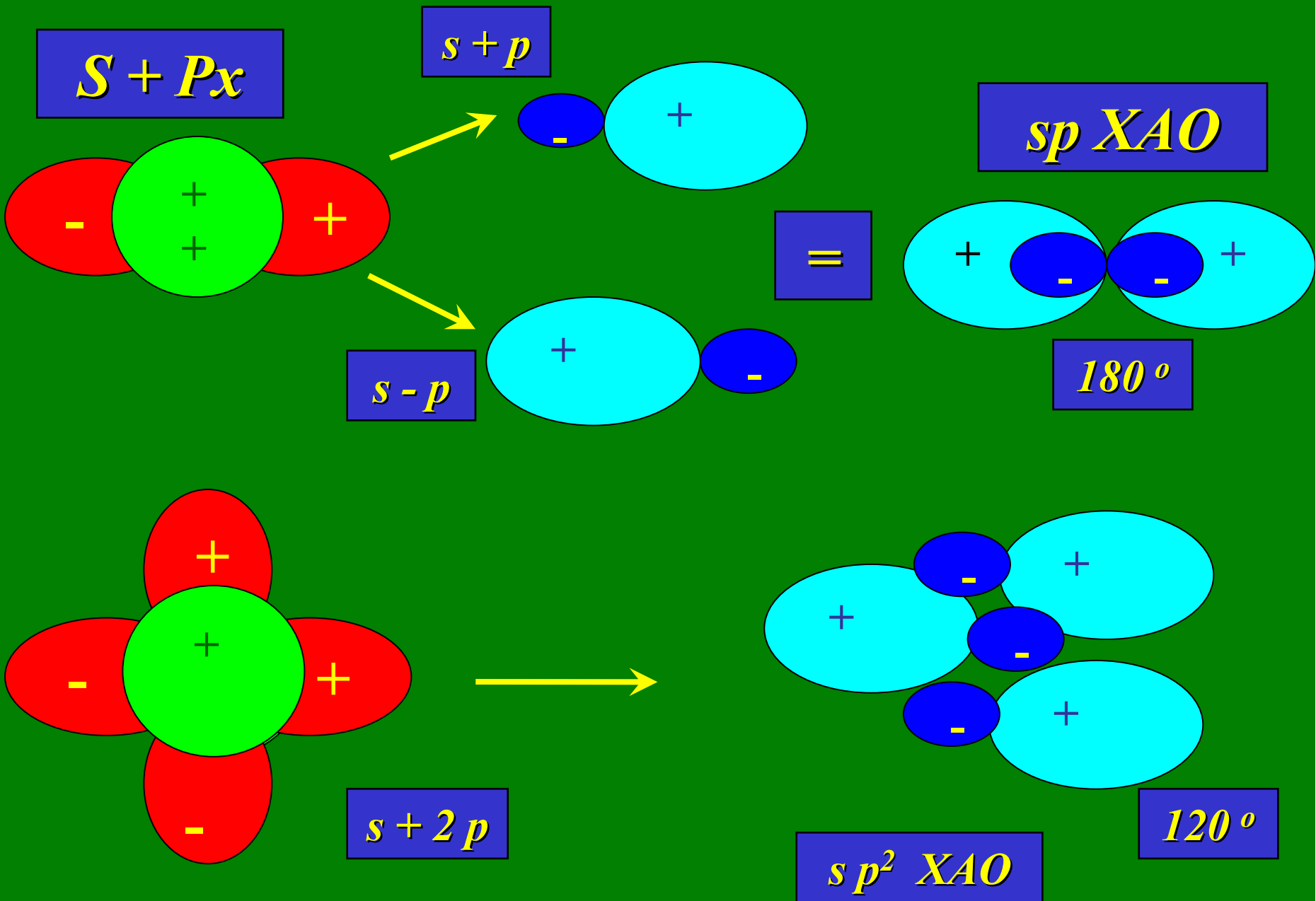
ЧИСТИТЕ S- И P- АО ОСИГУРЯВАТ ПО-СЛАБО ПРИПОКРИВАНЕ ОТ СЪОТВЕТНИТЕ ХАО, т.е. **Хибридизацията засилва химичната връзка.**

Типът на хибридизацията зависи от изходните АО. От линейна комбинация на една S- и една P- АО се получават две SP- ХАО, геометрично и енергетично еквивалентни разположени под ъгъл 180 °.

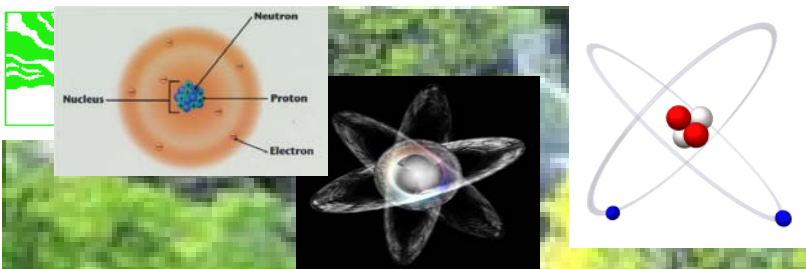




Тип хибридизация



Тип хибридизация



От 1 s и 3 p орбитали се получава sp^3 ХАО с форма на тетраедър с ъгъл $109^\circ 5'$ и т.н.

Методът на валентните връзки обяснява и връзките в комплексните съединения. Те са резултат от припокриване на двуелектронна АО на атом донор със свободна АО на атом акцептор и затова се нарича донорно-акцепторна връзка.

Например в NH_4^+ , азотът от NH_3 е донор, а H^+ е акцептор:

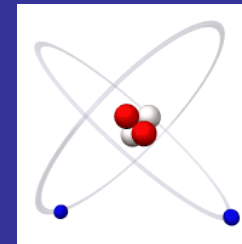


$S p^3$ ХАО

S- АО

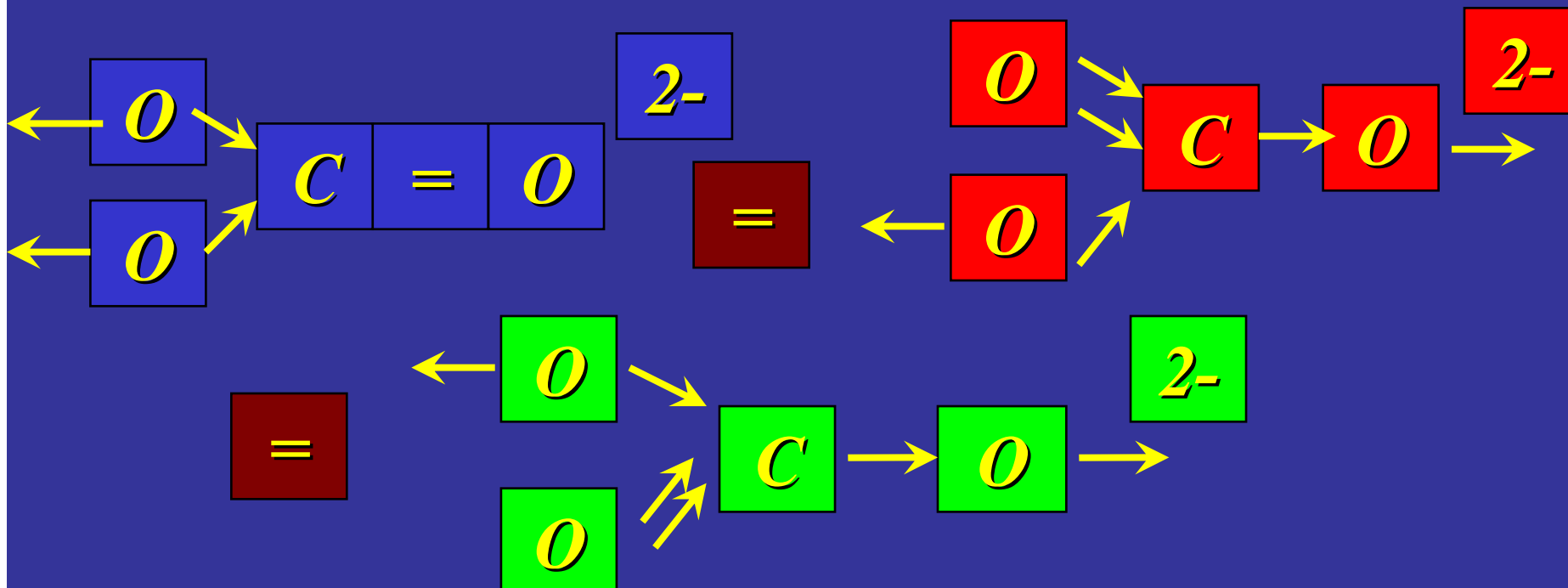


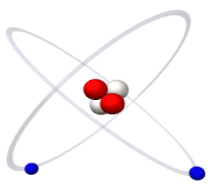
МВВ



МВВ разширява първоначалните представи за химичната връзка като локализирана електронна двойка.

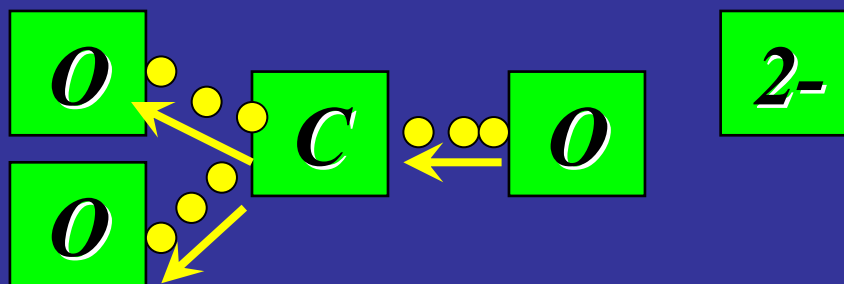
Например, CO_3^{2-} може да се представи по следния начин:

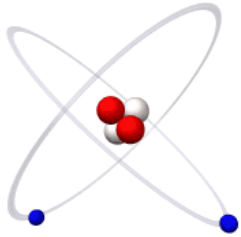




МВВ

Този йон (CO_3^{2-}), обаче, съществува само под една реална форма, която има по-ниска енергия от енергията на всяка една от посочените структури. Експерименталните данни показват, че връзките С-О са равностойни. Въглеродният атом в $s p^2$ -хибридизация формира 3 σ връзки с кислородните атоми и една π връзка с нехибридираната му p -АО, без предпочитание за кислородния партньор. **Образуваната π връзка се разпростира върху няколко атома и се нарича делокализирана**





ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

**7 МЕЖДУМОЛЕКУЛНИ ВРЪЗКИ.
ВОДОРОДНА ВРЪЗКА
(МЕЖДУМОЛЕКУЛНА И
ВЪТРЕШНОМОЛЕКУЛНА).
ПОЛЯРНОСТ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТ**

Проф. Надка Игнатова

nadia_ignatova@abv.bg

Въведение

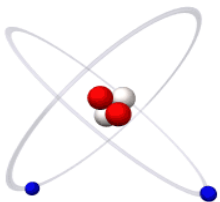
Създаването на йонна връзка се разглежда като процес на образуване на противоположни йони чрез приемане и отдаване на електрони и последващо електростатично взаимодействие между тях. Електронната плътност между ядрата се разпределя така, че нейната съществена част се съсредоточава около атома с по-голяма електроотрицателност.

Центърът на отрицателните заряди в молекулата не съвпада с центъра на положителните и молекулата става полярна. Мярката за степента на йонност се отбелязва с δ и има стойности от 0 до 1.

При $\delta = 0$ връзката е чисто ковалентна;

При $\delta = 1$ връзката е чисто йонна;

В интервала $0 \leq \delta \leq 1$ молекулата е полярно-ковалентна



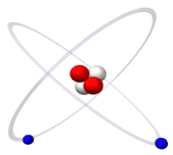
Диполен момент

Произведението от елементарния заряд e и разстоянието между центровете на зарядите в молекулата R се нарича диполен момент (μ):

$$\mu = e R, \text{ дебаи} \quad (1 \text{ Д} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ cm})$$

Собствената полярност на една връзка не трябва да се смесва с полярността на молекулата като цяло.

Многоатомната молекула може да има диполен момент само, ако нейните връзки са полярни. Но дори и при наличие на полярни връзки, молекулата може да няма диполен момент, ако връзките са насочени така, че полярността им взаимно се компенсира.



Примери

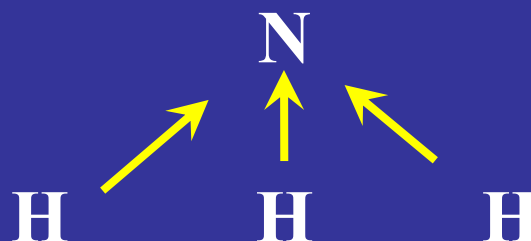
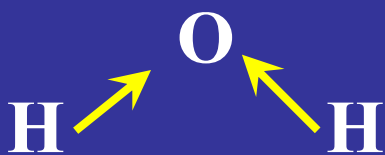


$\delta > 0$

$\delta > 0$

$\delta > 0$

Има диполен момент

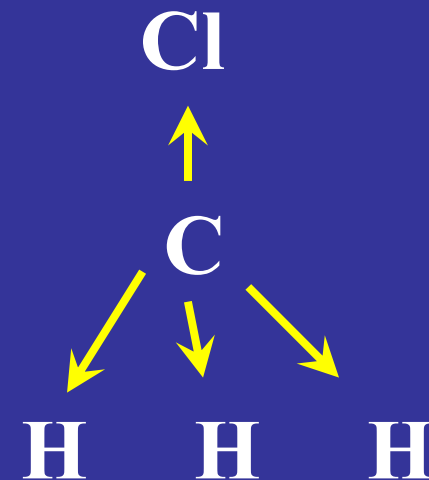
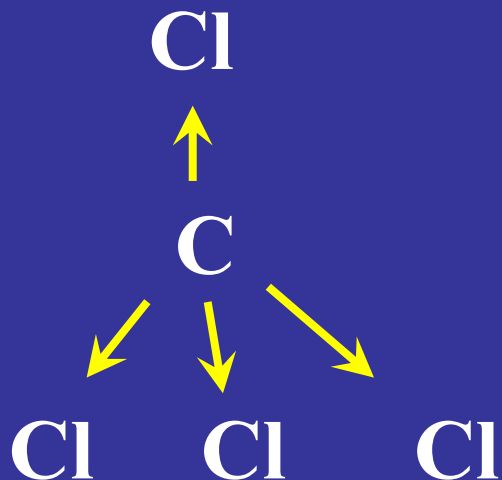
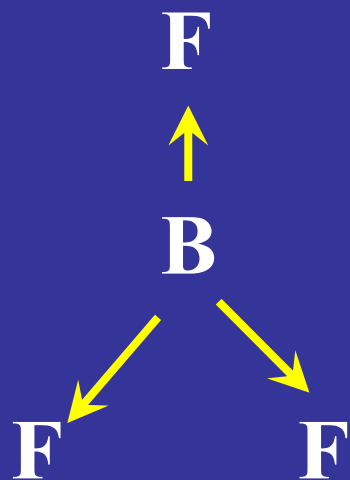


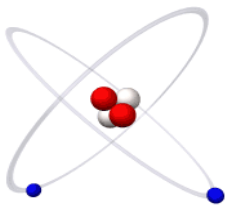
Няма диполен момент

$\delta = 0$

$\delta = 0$

$\delta = 0$





Поляризация



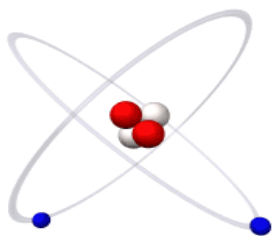
Отклоненията от чисто йонната връзка могат да се приемат като резултат от поляризацията на йоните. Тя е двустранен процес, в който се съчетава поляризуемостта на йоните с тяхното поляризиращо действие.

Съществуват следните правила за силата на поляризиращо влияние на катиона върху аниона:

♥ поляризиращата способност на катиона е толкова по-голяма, колкото по-висок е зарядът му и по-малък размерът му;

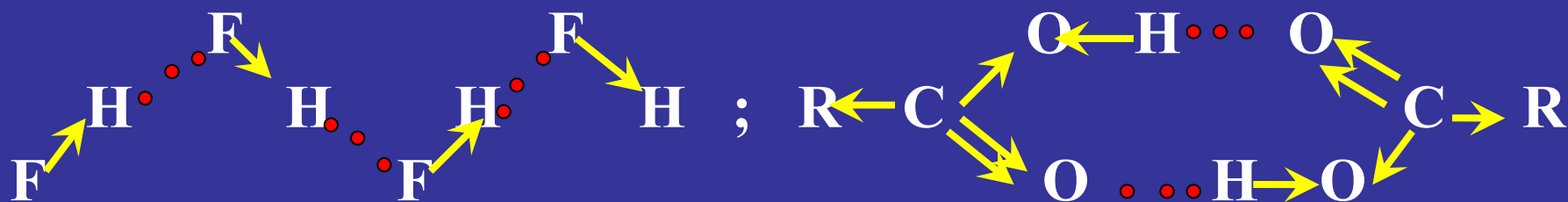
♥ поляризиращото действие на катиона е толкова по-голямо, колкото по-големи са зарядът и размерът на аниона;

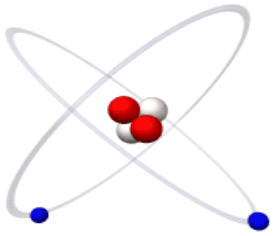
♥ поляризиращата способност на катиона е по-голяма, ако той няма електронна конфигурация на най-близкия благороден газ.



Водородна връзка

Водородната връзка съчетава някои от особеностите на йонната и ковалентната връзка. Като йонната и тя има електростатичен характер, но подобно на ковалентната е насочена към H атом.



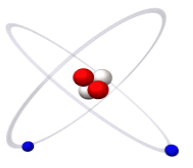


Особености на водородната връзка

♥ **Образуването на водородна връзка зависи от атома партньор. Колкото по-електроотрицателен и с по-малки размери е той, толкова по-здрава водородна връзка се създава. Затова този тип връзка е характерен за водородните съединения с най-електроотрицателните елементи F, O, N и др.**

♥ **По енергия, водородната връзка заема междинно място между валентните сили и междумолекулните връзки. При повишаване на температурата тя може да се разкъса;**

♥ **Водородните връзки имат важно значение за структурата и свойствата на H₂O и сулфатните минерали**



Междумолекулни взаимодействия



Наред с вътрешномолекулните взаимодействия, дължащи се на валентните сили и характеризиращи се с наситеност, енергетични ефекти и специфичност, съществуват и взаимодействия между молекулите на веществата, които се наричат сили на Ван Дер Ваалс.

Те имат следните особености:

- ♥ действат на по-големи разстояния, но са значително по-слаби от валентните сили;
- ♥ не са специфични, а универсални;
- ♥ не се насищат, а са адитивни- силите, действащи между няколко молекули могат да се представят като сума от силите между всяка двойка от тях;
- ♥ привличането между две молекули не зависи от присъствието на други молекули



Видове междумолекулни сили

♥ Ориентационни междумолекулни сили- възникват между полярните молекули и са резултат от електростатични взаимодействия. Тези сили зависят от диполния момент на молекулите и намаляват с увеличаване на разстоянието между тях. Повишаването на температурата също води до намаляване на силата на ориентационните сили;

♥ Дисперсионни междумолекулни сили- проявяват се между неполярни атоми и молекули, когато в процеса на движение на електроните им около ядрото и несиметричното им групиране, възникват мигновени диполи. При тяхното синхронизиране, те могат да си взаимодействат чрез квантово- механични сили.



Особености на междумолекулни сили

♥ За полярните молекули са основни ориентационните Ван дер Ваалсови сили, индукционното взаимодействие е слабо застъпено, а дисперсните сили се проявяват най-вече при неполярни молекули;

♥ При намаляване на разстоянието между молекулите започват да действат и сили на отблъскване, поради взаимодействие между електронните обвивки на атоми и между ядрата им;

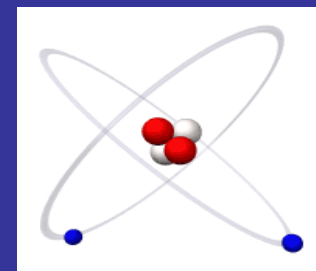
♥ С действието на междумолекулните сили се обясняват важни процеси и явления като адсорбцията, втечняването на газове, колоидната устойчивост, флотацията и др .

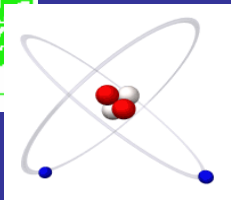


ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

***8 ХИМИЧНА КИНЕТИКА.
СРЕДНА И МОМЕНТНА СКОРОСТ
НА ХИМИЧНИТЕ РЕАКЦИИ. ЗАКОН
ЗА ДЕЙСТВИЕ НА МАСИТЕ***

***Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg***





Въведение

Химичната кинетика изучава скоростта на химичните реакции, факторите, от които тя зависи и механизма на протичането им.

Има химични реакции, които протичат мигновено, но има и други, за чието извършване е необходимо много дълго време.

Cu



Ne

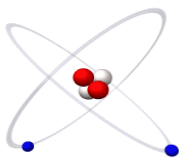


Скорост на химичната реакция

Под скорост на химичната реакция (V) се има предвид изменението на количеството вещество (C) (реагент или продукт), за единица време (t) в единица обем (V_r) (при хомогенни реакции) или върху единица повърхност (при хетерогенни реакции):

$$V = \pm 1 / V_r (\Delta C / \Delta t)$$

Знакът $+$ се отнася за количеството на получавания при реакцията продукт, а знак $-$ за количеството на изходното реагиращо вещество.



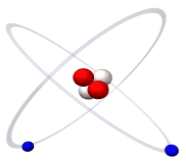
Средна и моментна скорост на реакциите

♥ В затворени системи, където няма обмен на вещества с околната среда, скоростта на хомогенната реакция зависи само от промените в концентрацията на компонентите от системата за единица време, и може да се представи чрез средната скорост на химичната реакция $V_{\text{ср}}$

$$V_{\text{ср}} = \pm \Delta C / \Delta t$$

♥ Тъй като по време на взаимодействието, концентрацията на реагиращите вещества и получаваните продукти непрекъснато се изменя, за оценяване на хода на реакцията във всеки отделен момент се използва т.н. Моментна скорост, изразена чрез безкрайно малкото изменение на концентрацията (dC) за безкрайно малък период от време (dt):

$$V_{\text{м}} = \pm dC / dt$$



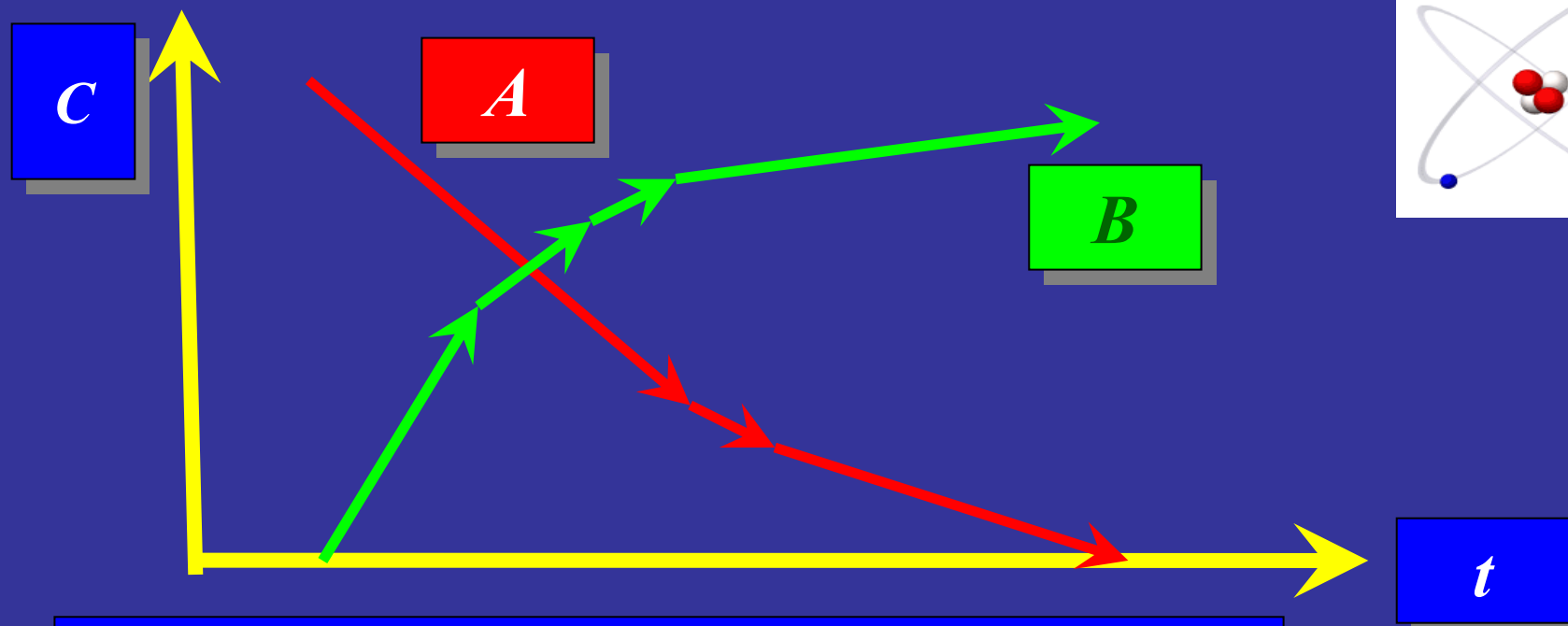
Фактори, влияещи върху скоростта на реакциите

- ♥ Концентрация на реагиращите вещества
- ♥ Химичната природа на реагиращите вещества
- ♥ Температурата (налягането) в реагиращата система
- ♥ Наличие на катализатори
- ♥ Химичната природа на разтворителя, в който се провежда реакцията
- ♥ Формата на реакционния съд и др.

Влиянието на тези фактори се представя със следното кинетично диференциално уравнение:

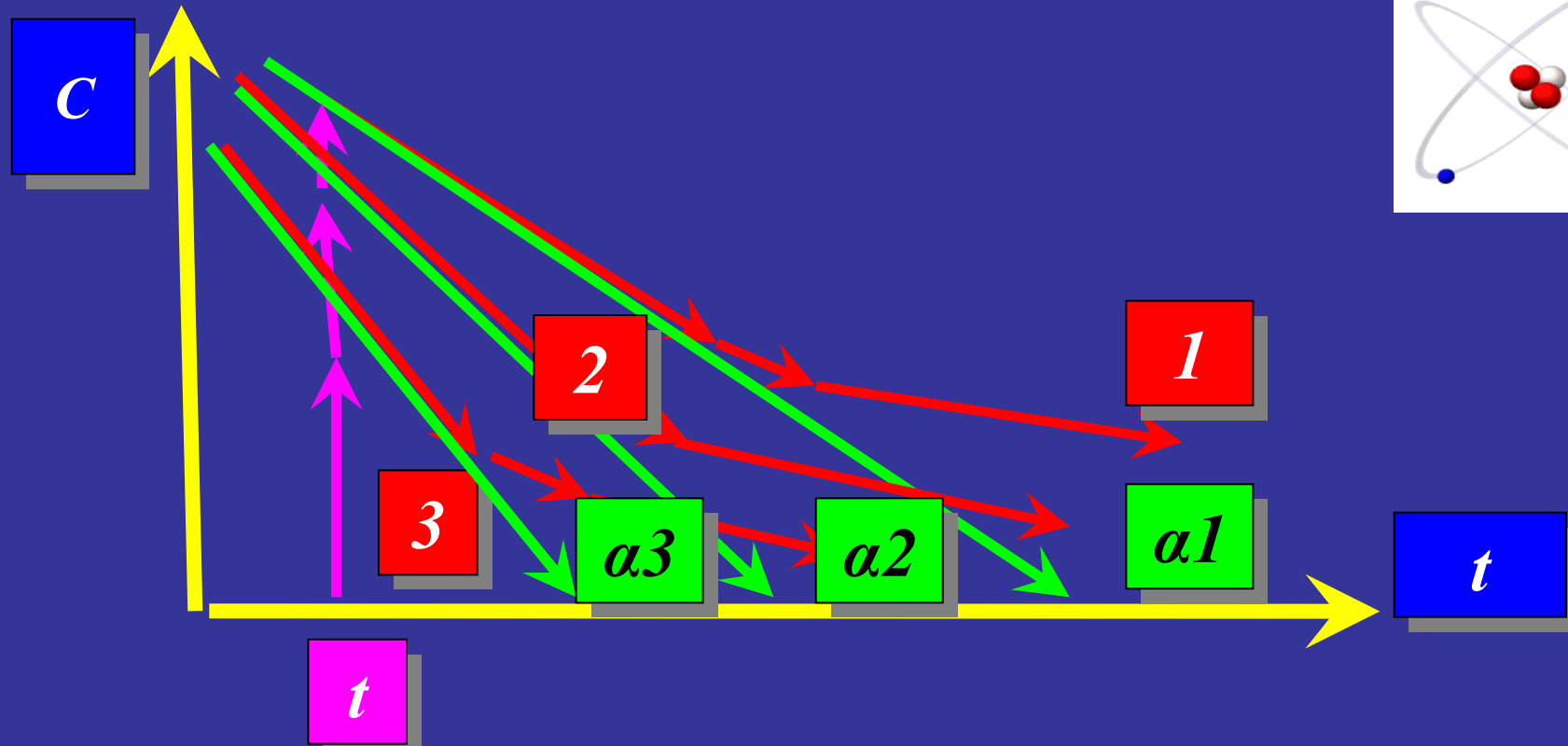
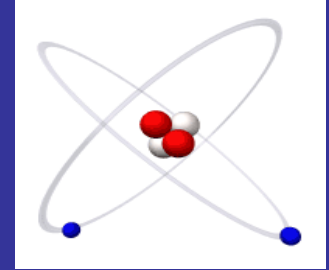
$$d C / d t = f (C, T, P)$$

Кинетични криви



A – Промяна на концентрацията на изходното вещество с времето;
B – Промяна на концентрацията на продукта от реакцията с времето

Кинетични криви



Скоростта на реакцията се определя чрез допирателната към крива А

$$dC / dt = \operatorname{tg} \alpha$$



Закон за действие на масите

Законът за действие на масите определя количествената зависимост на скоростта на реакцията от концентрацията на реагиращите вещества. Формулиран е от Guldberge и Waague.

За реакцията



$$V = K C_{A1}^{\alpha_1} C_{A2}^{\alpha_2} \dots C_{An}^{\alpha_n}$$

Скоростта на химичната реакция е пропорционална на произведението от концентрациите на реагиращите вещества на степен стехиометричните им коефициенти



Скоростна константа

Коефициентът на пропорционалност K се нарича скоростна константа и зависи от температурата.

Нейният физически смисъл е скорост на реакцията, при концентрации на реагиращите вещества, равни на 1, и често се нарича специфична скорост на реакцията.

$$V = K C_{A1}^{\alpha1} C_{A2}^{\alpha2} \dots C_{An}^{\alpha n}$$

Класификация на реакциите

Реакциите се класифицират по броя на молекулите, участващи в реакцията и по вида на кинетичното уравнение:

♥ Мономолекулна реакция, в която участва само 1 молекула и се извършва прегрупиране, разпадане, изомеризация и др.

$$- dC / dt = K C$$

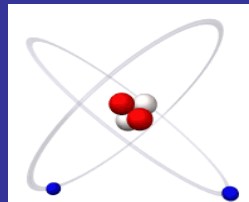
♥ Бимолекулна реакция, протичаща при среща на 2 молекули (инверсия на захарозата, осапунване на естерите и др.)

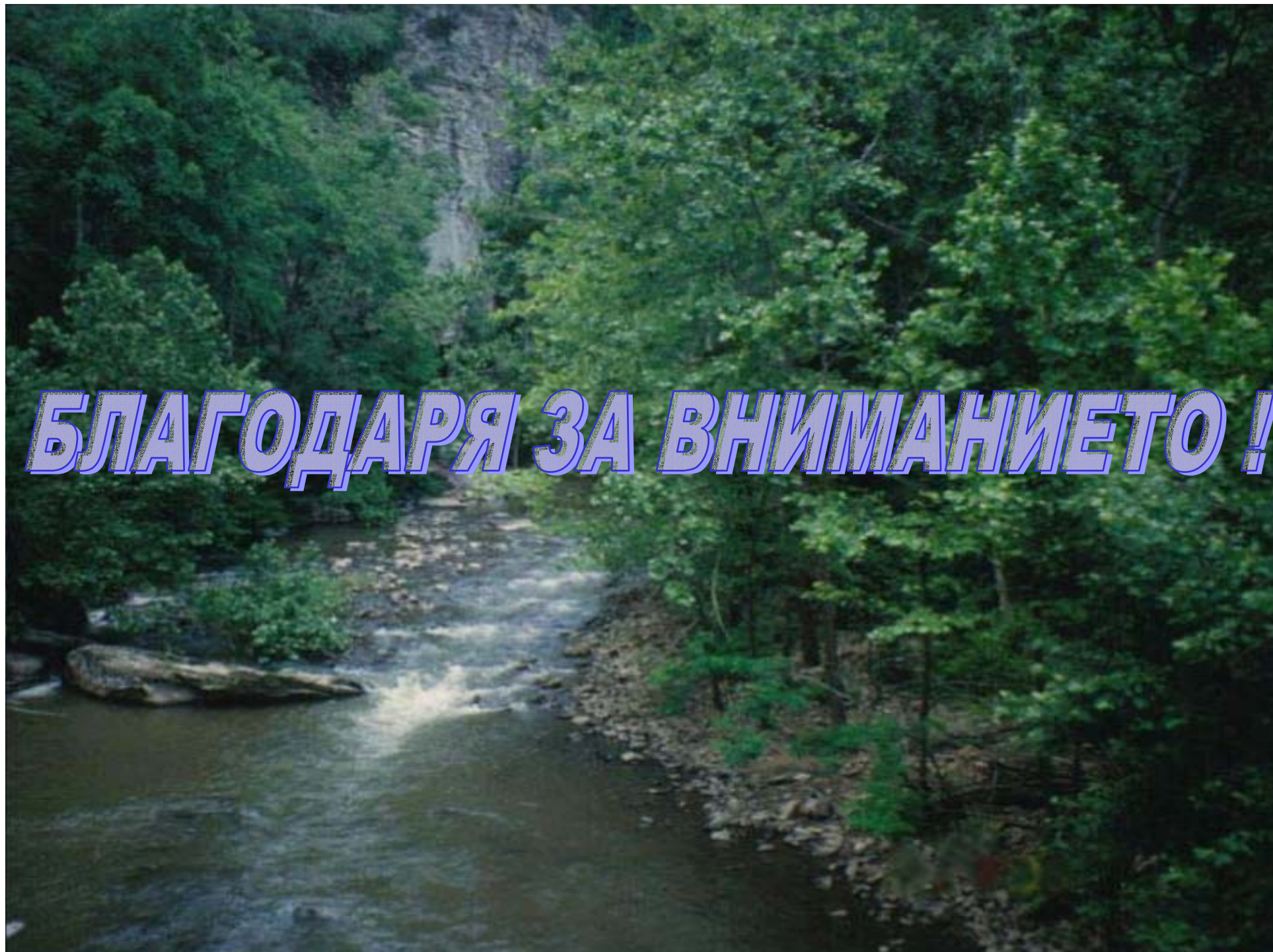
$$- dC / dt = K C^2$$

♥ Тримолекулна реакция, при която се срещат едновременно 3 молекули (окисление на NO)



$$- dC / dt = K C^3$$





БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО !