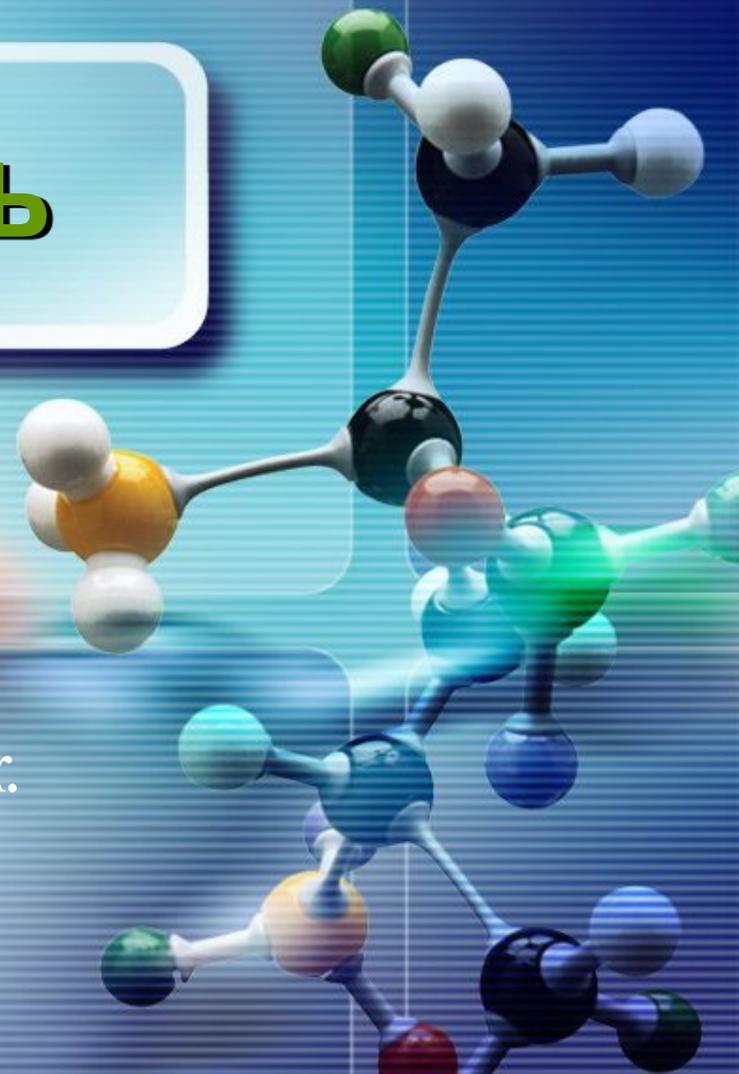


Химическая связь

*Доцент, к.х.н.
Камышова В. К.*

2011



План лекции

1

Условия образования химической связи.

2

Виды химической связи.

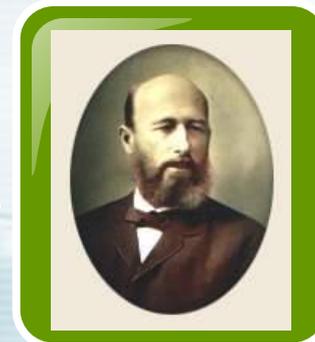
3

Параметры химической связи.

4

Ковалентная связь.

Фундаментальной основой химической связи явилась **теория химического строения А. М. Бутлерова** (1861 г.), согласно которой свойства соединений зависят от природы и числа составляющих их частиц и химического строения.



Химическая связь:

различные виды взаимодействий между электронами и ядрами, приводящие к соединению атомов в новые устойчивые структуры: молекулы, ионы, радикалы, кристаллические и другие вещества

Условия образования химической связи:

1

снижение общей энергии многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, из которых эта система образована:



2

перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи.



Основные параметры химической связи:

Энергия связи E_{CB} , кДж/моль:
количество энергии, выделяющееся при
образовании химической связи

CH_4 : $E_{\text{CB}} = 1640 : 4 = 410$ кДж/моль

Чем больше E_{CB} \Rightarrow тем устойчивее молекула

**Длина связи l_{CB} , нм:
межъядерное расстояние
взаимодействующих атомов**

l_{CB} зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания.

Чем меньше l_{CB} , тем больше E_{CB} и устойчивее молекула

Кратность связи:
количество связей между
взаимодействующими атомами

Чем выше кратность связи, тем больше $E_{\text{св}}$ и
устойчивее молекула

СВЯЗЬ	молекула	$E_{\text{св}}$, кДж/моль	$l_{\text{св}}$, нм
F - F	F ₂	159,0	0,142
H - H	H ₂	436,0	0,074
O = O	O ₂	498,7	0,120
N ≡ N	N ₂	945,6	0,109

Чем меньше $l_{\text{св}}$, тем больше $E_{\text{св}}$ и устойчивее молекула

Чем выше кратность связи, тем больше $E_{\text{св}}$ и устойчивее молекула

СВЯЗЬ

H-F
H-Cl
H-Br
H-I
H-H
H-S
C-C
C=C
O=O
-C≡C-
C≡O
N≡N

E_{CB}
КДЖ/МОЛЬ

536
432
360
299
436
380
348
614
495
839
1040
940

L_{CB}
НМ

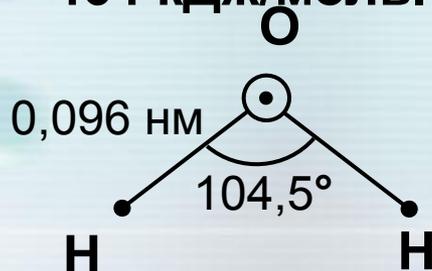
0.092
0.128
0.142
0.162
0.074
0.134
0.154
0.134
0.121
0.120
0.113
0.110

Валентный угол:

угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов

H_2O : $l_{\text{св(Н-О)}} = 0,096 \text{ нм}$, $\angle \text{связи Н-О-Н} = 104,5^\circ$,

$E_{\text{св(Н-О)}} = 464 \text{ кДж/моль}$.



КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ:

химическая связь, образованная в результате обобществления валентных электронов в области связывания (между ядрами атомов)

Существует два квантово-механических подхода к описанию ковалентной связи: *метод валентных связей (ВС)* и *метод молекулярных орбиталей (МО)*.



МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

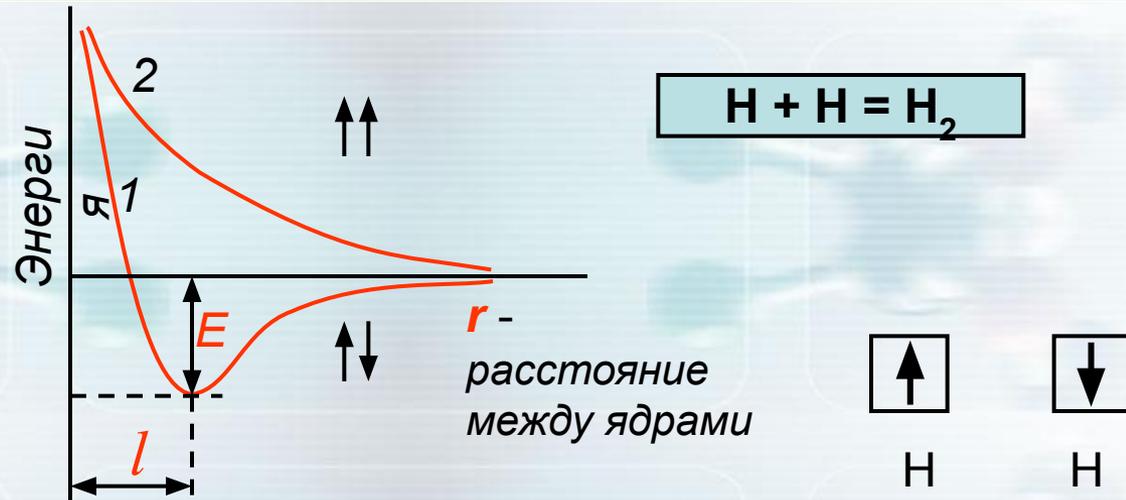
1927 г.

немецкие ученые
У. Гейтлер и Ф. Лондон



«Ковалентная» – совместно действующая

Квантово-механический расчет взаимодействия атомов H



Из уравнения Шредингера $\Rightarrow E_{\text{сист}} = f(r)$, где r - расстояние между ядрами атомов водорода

1. При сближении двух атомов H с антипараллельными спинами действуют:

а) $F_{\text{притяжения}}$ между электронами с антипараллельными спинами и двумя протонами

б) $F_{\text{отталкивания}}$ между двумя электронами и между двумя протонами

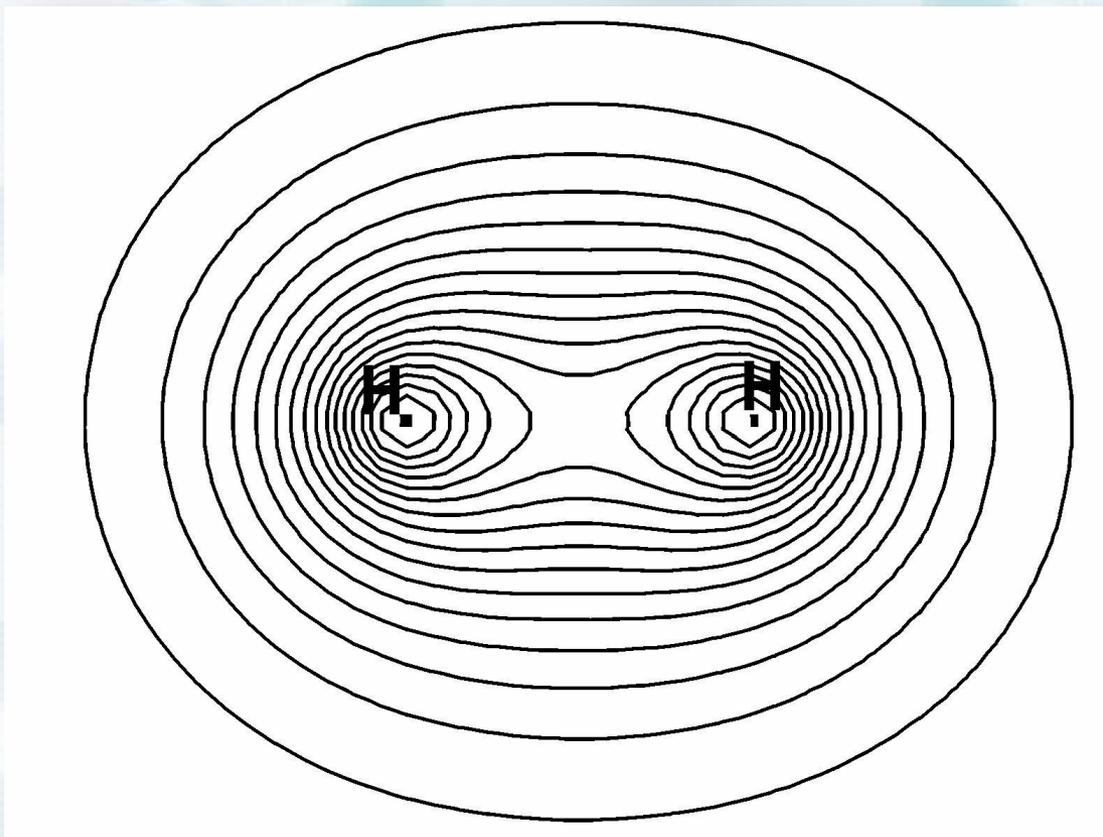
$F_{\text{притяжения}} > F_{\text{отталкивания}} \Rightarrow E_{\text{сист}}$ уменьшается (кривая 1).

При $r = l_{\text{св}} \Rightarrow E_{\text{сист}} = \text{min}$ — наиболее устойчивое состояние системы \Rightarrow образование химической связи $\Rightarrow \text{H}_2$.

2. При сближении атомов, у которых спины электронов параллельны

$\Rightarrow F_{\text{притяжения}} < F_{\text{отталкивания}} \Rightarrow E_{\text{сист}}$ увеличивается (кривая 2).

Контурная карта электронной плотности в молекуле водорода



Основные положения метода ВС

- а) перекрывание АО с образованием связывающих электронных пар (обобществление двух электронов);
- б) взаимодействие электронов с антипараллельными спинами (по принципу Паули);
- в) направление связи в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов.

Механизм образования ковалентной связи

обменный

донорно-
акцепторный

дативный

Основные положения метода ВС

- а) перекрывание АО с образованием связывающих электронных пар (обобществление двух электронов);
- б) взаимодействие электронов с антипараллельными спинами (по принципу Паули);
- в) направление связи в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов.

Механизм образования ковалентной связи

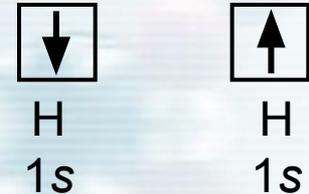
обменный

донорно-
акцепторный

дативный

Обменный механизм

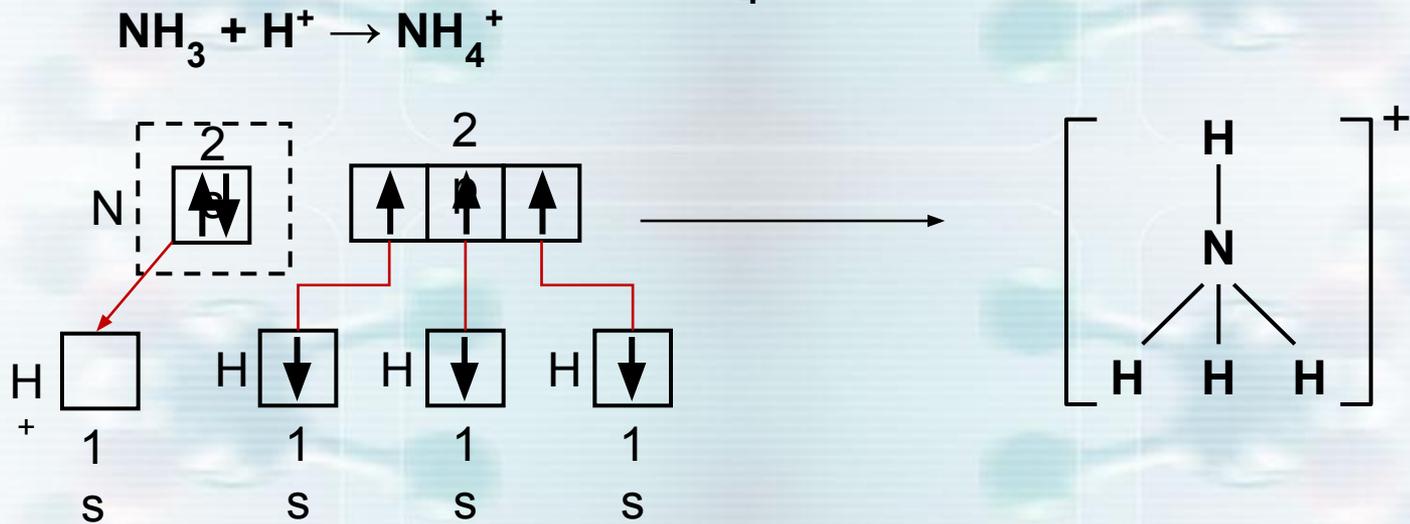
каждый из двух связываемых атомов выделяет для обобществленной пары по одному неспаренному электрону.



Донорно-акцепторный механизм

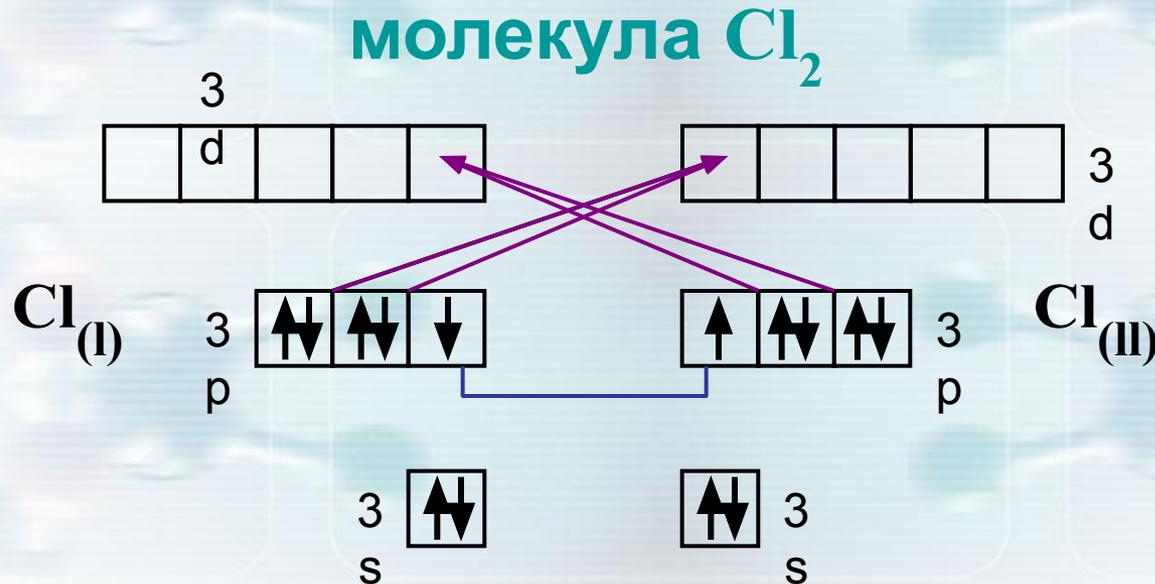
из двух связываемых атомов один (донор) выделяет неподеленную пару электронов, а другой (акцептор) — свободную орбиталь

Схема образования иона аммония NH_4^+ :



Дативный механизм

- АО одного атома могут выступать одновременно в роли и донора и акцептора неподеленных пар электронов.



$E_{cb}(\text{Cl}_2) = 243$ кДж/моль \uparrow , чем $E_{cb}(\text{F}_2) = 159$ кДж/моль,
несмотря на то, что $I_{cb}(\text{Cl}_2) > I_{cb}(\text{F}_2)$

СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

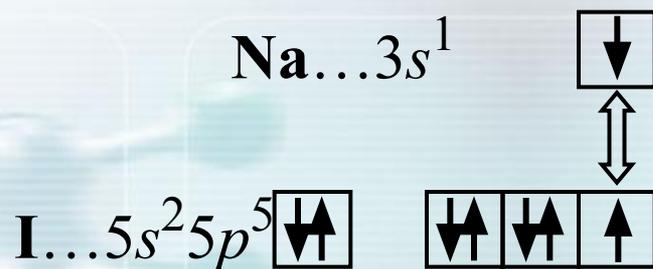
1.Насыщаемость ковалентной связи — запрещается (по принципу Паули) использование одной и той же орбитали дважды для образования связи.



2.Направленность ковалентной связи — перекрывание АО происходит по определенным направлениям из-за пространственного ориентирования АО вокруг ядер \Rightarrow **пространственная структура молекул.**

Количественно направленность АО определяется значением **валентных углов.**

Молекула NaI



s-p - перекрывание

Механизм образования связи — **обменный**.

Валентный угол — **180°** .

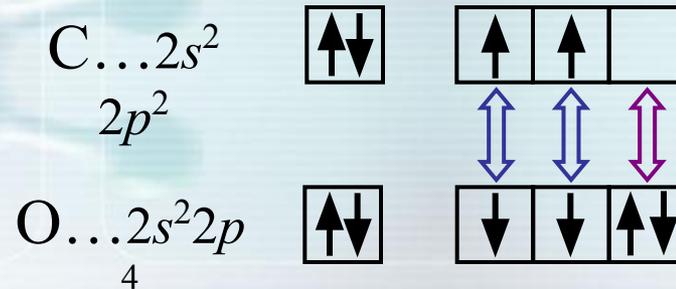
Структура молекулы — **линейная**.

σ - СВЯЗЬ — связь, образованная перекрыванием АО вдоль линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов

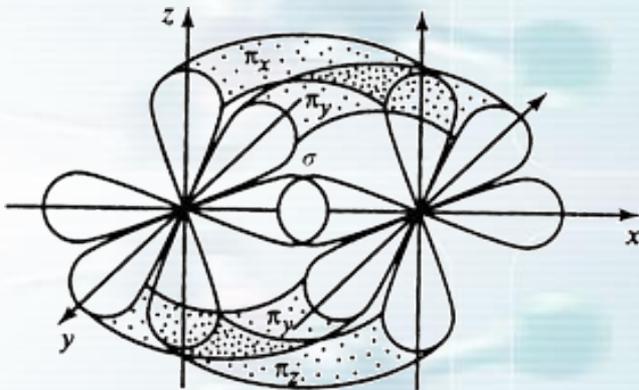


Между двумя атомами возможна только одна σ -связь.
Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси.
Совокупность σ -связей определяет структуру частицы.

Молекула оксида углерода (II) CO

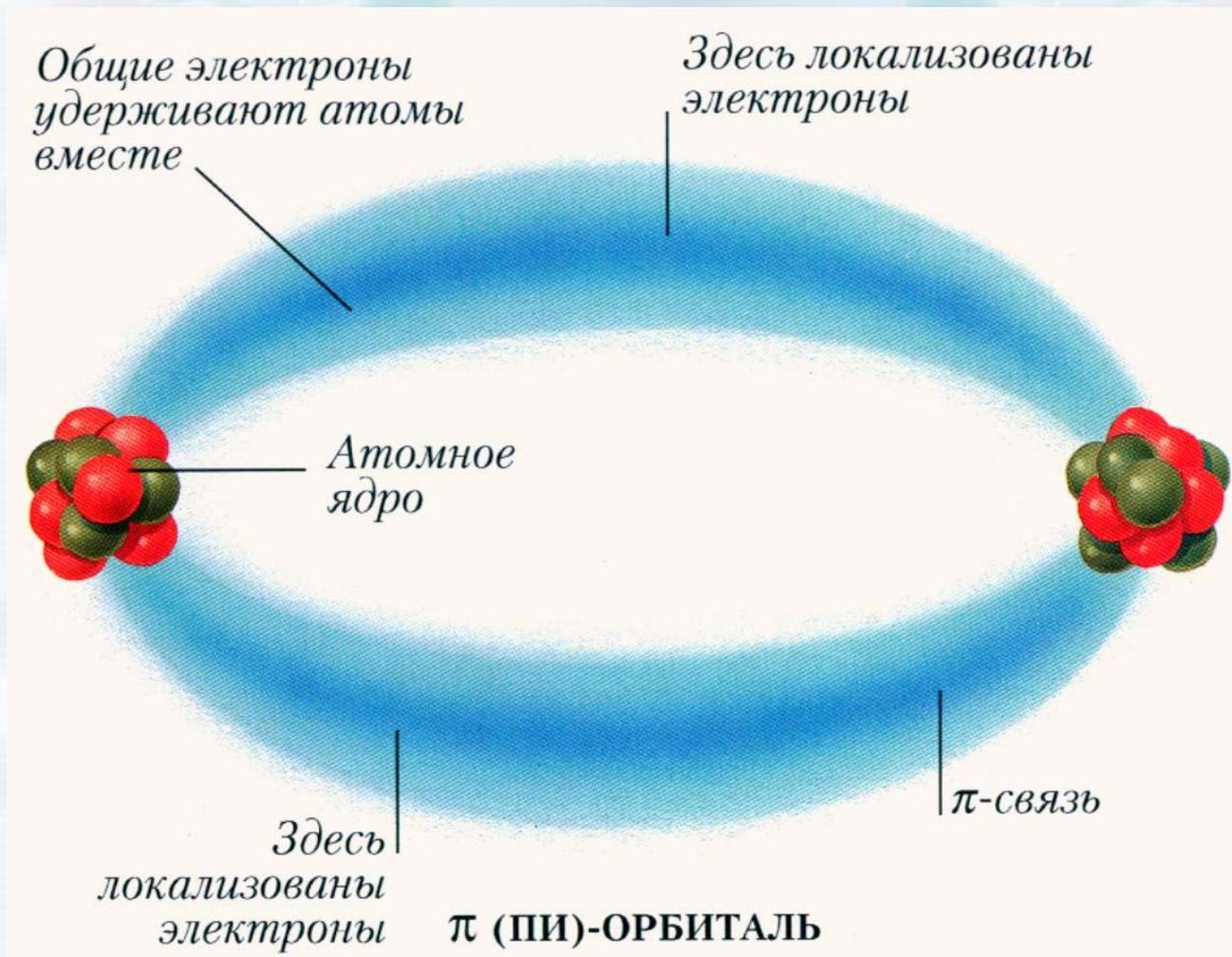


Механизмы: две связи по обменному механизму,
одна связь по донорно-акцепторному: 'O'-донор, 'C'-акцептор.

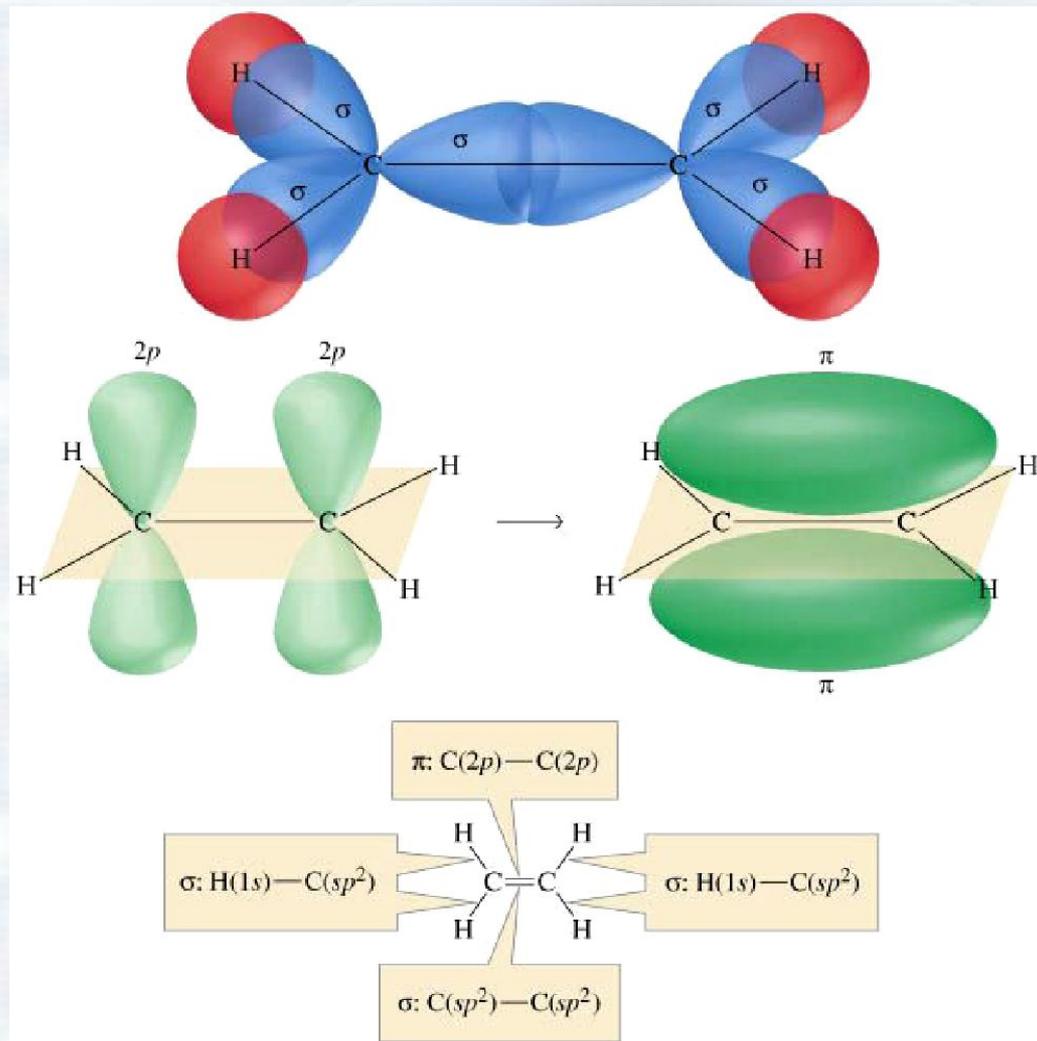


σ -связь — одна
 π -связи — две
кратность связи = 3
структура молекулы — линейная.

π -СВЯЗЬ — связь, образованная перекрыванием АО перпендикулярных линии связывающей ядра взаимодействующих атомов

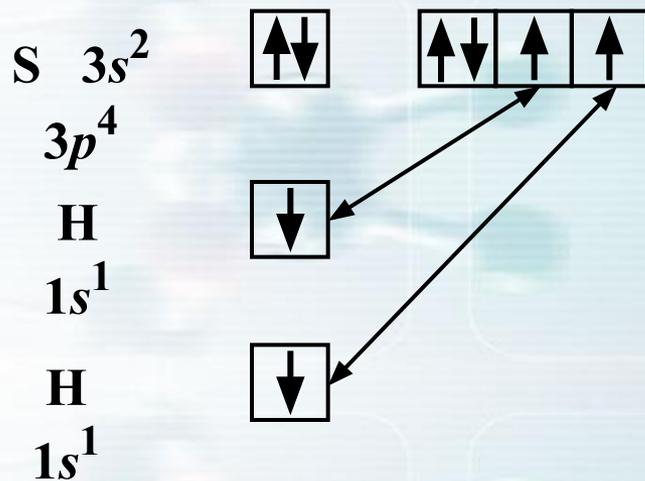


σ - и π -связи в молекуле этилена



Перекрытие АО при образовании π -связей меньше, чем при σ -связях, поэтому $E \pi$ -связей $< E \sigma$ -связей.
На пространственную структуру всей молекулы π -связи практически не влияют.

Молекула H_2S



валентный угол — 92° , структура — *угловая*.

3. Полярность ковалентной связи

Полярная связь

Неполярная связь

Молекула HCl: ЭО(Cl) = 3,0; ЭО(H) = 2,1 \Rightarrow H^{+q}Cl^{-q}

(-q) — *эффективный отрицательный заряд* атома Cl

(+q) — *эффективный положительный заряд* атома H

Возникает *электрический диполь*

- +

Количественная мера полярности связи — **электрический момент диполя связи** $\mu_{\text{св}}$ — произведение эффективного заряда q на длину диполя $l_{\text{д}}$ связи:

$$\mu_{\text{св}} = q \cdot l_{\text{д}} \quad (\text{Кл} \cdot \text{м})$$

q — **эффективный заряд атома**

$l_{\text{д}}$ — **длина диполя** — расстояние между центрами тяжести эффективных зарядов ($+q$ и $-q$)

$\vec{\mu}_{\text{св}}$ — **векторная величина, направленная от положительного полюса к отрицательному: $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$**

молекула	$\Delta\varepsilon_0$	$\mu_{\text{св}} \cdot 10^{-30},$ Кл · м
H – Cl	0,90	1,03
H – Br	0,74	0,78
H – I	0,40	0,38

ВЫВОД

Чем больше $\Delta\varepsilon_0$, тем больше $\mu_{\text{св}} \Rightarrow$ связь более полярная

Неполярная ковалентная связь — $\vec{\mu}_{\text{CB}} = 0$
связывающая электронная пара равномерно
распределена между ядрами взаимодействующих
атомов ($\Delta\text{ЭО} = 0$)



Полярная ковалентная связь — $\vec{\mu}_{\text{CB}} \neq 0$
связывающая электронная пара смещена к атому с
большим значением ЭО ($\Delta\text{ЭО} \neq 0$)

ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛЫ

μ_M — электрический момент диполя молекулы равен векторной сумме электрических моментов диполей всех связей и несвязывающих электронных пар в молекуле

$$\mu_M = \sum \mu_{\text{св}} + \sum \mu_{\uparrow\downarrow}$$

Если $\mu_M = 0 \Rightarrow$ молекула неполярная

Если $\mu_M \neq 0 \Rightarrow$ молекула полярная

Полярность молекулы зависит от ее геометрической структуры.

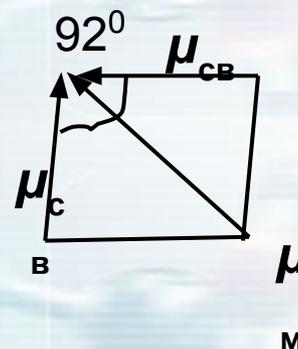
Молекула H_2S

угловая структура ($\angle 92^\circ$)

$\text{ЭО}(\text{H}) = 2,1$ и $\text{ЭО}(\text{S}) = 2,5 \Rightarrow$ связь полярная

Две сигма - связи

$\mu_{\text{M}} = \sum \mu_{\text{CB}} \neq 0 \Rightarrow$ молекула в целом полярная



Теория гибридизации валентных орбиталей

Если у атома в образовании σ - связей участвуют разные по типу АО (s -, p -, d - или f -АО), то химические связи формируются электронами не «чистых», а «смешанных», или гибридных орбиталей.

Гибридизация:

смешение АО с разными (но близкими) энергетическими состояниями, вследствие которого возникает такое же число одинаковых по форме и энергии орбиталей, симметрично расположенных в пространстве.

Гибридные АО в пространстве максимально удалены друг от друга \Rightarrow энергия межэлектронного отталкивания минимальна.

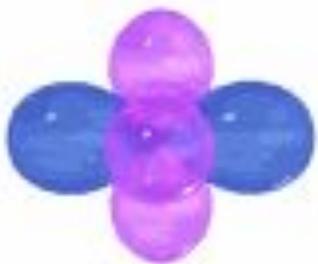
Гибридная sp -орбиталь:



Перекрывание гибридных АО по σ -связи сильнее, чем негибридных

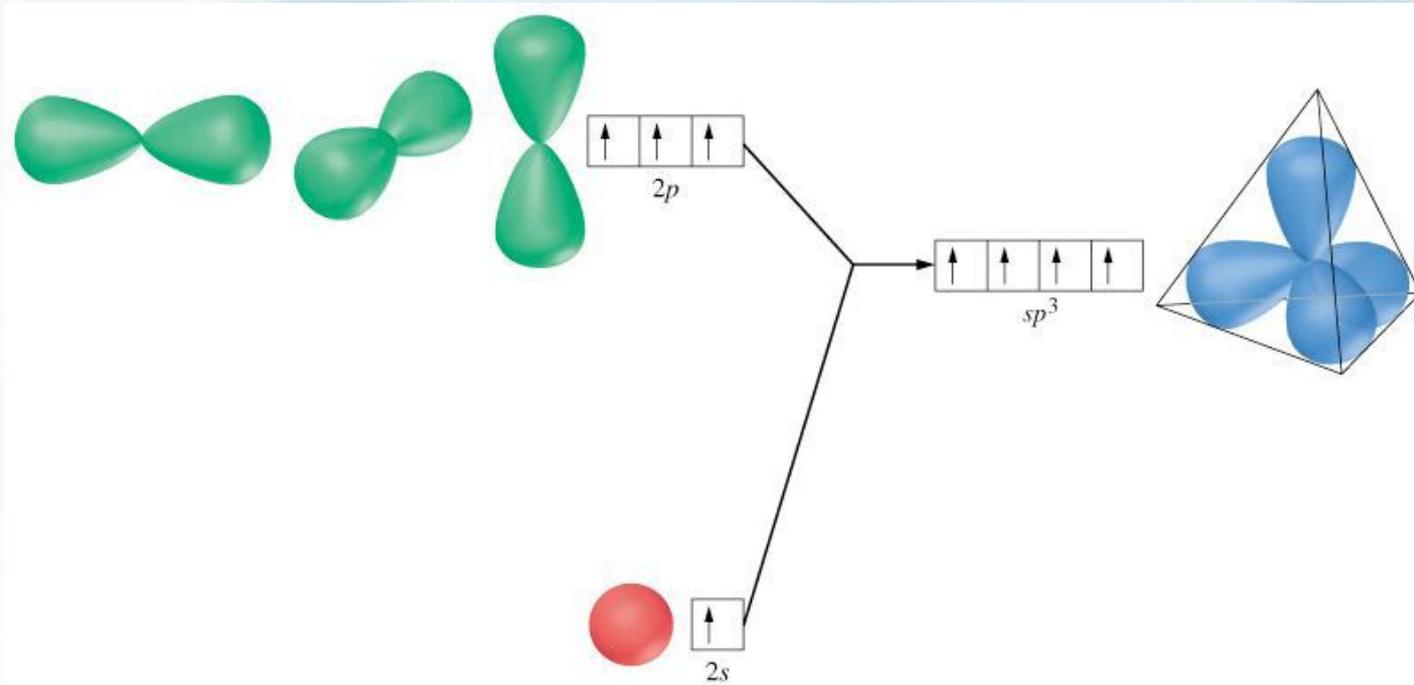
прочность связей возрастает

частица получает оптимальную устойчивость

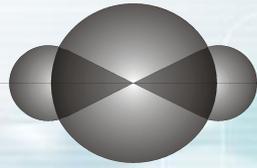


Тип гибридизации определяет структуру молекул

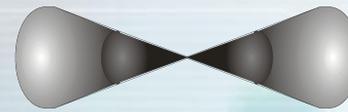
Гибридизации s и 3-х p валентных орбиталей



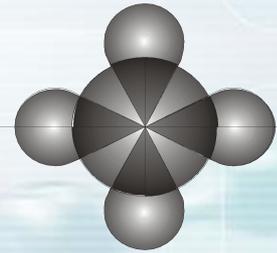
Типы гибридизации АО



s-p АО

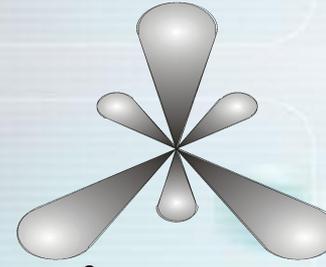


sp-гибридизация АО
конфигурация АО -линейная, $\angle 180^\circ$

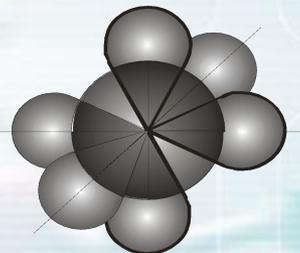


s-p-p-АО

$\angle 120^\circ$

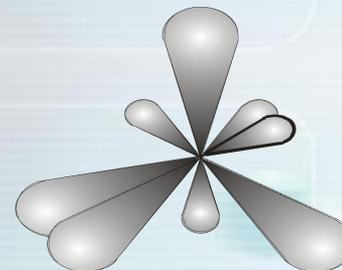


sp²-гибридизация АО
конфигурация АО- плоский треугольник,



s-p-p-p-АО

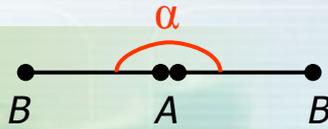
$\angle 109,3^\circ$



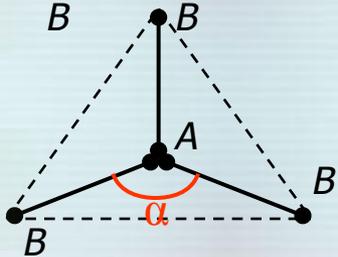
sp³-гибридизация АО
конфигурация АО- тетраэдрическая,

Типы гибридизации АО

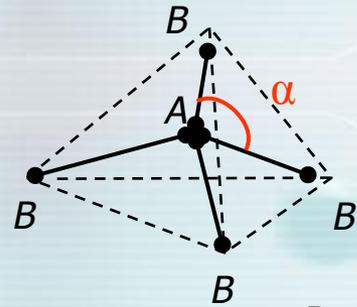
sp линейная



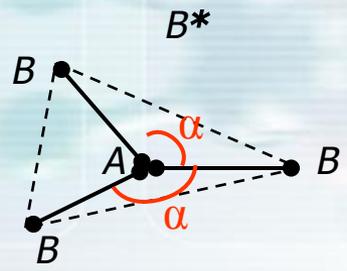
sp^2 плоский треугольник



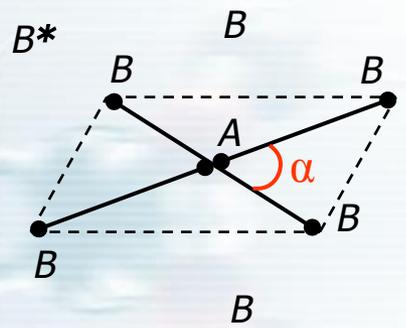
sp^3 тетраэдр



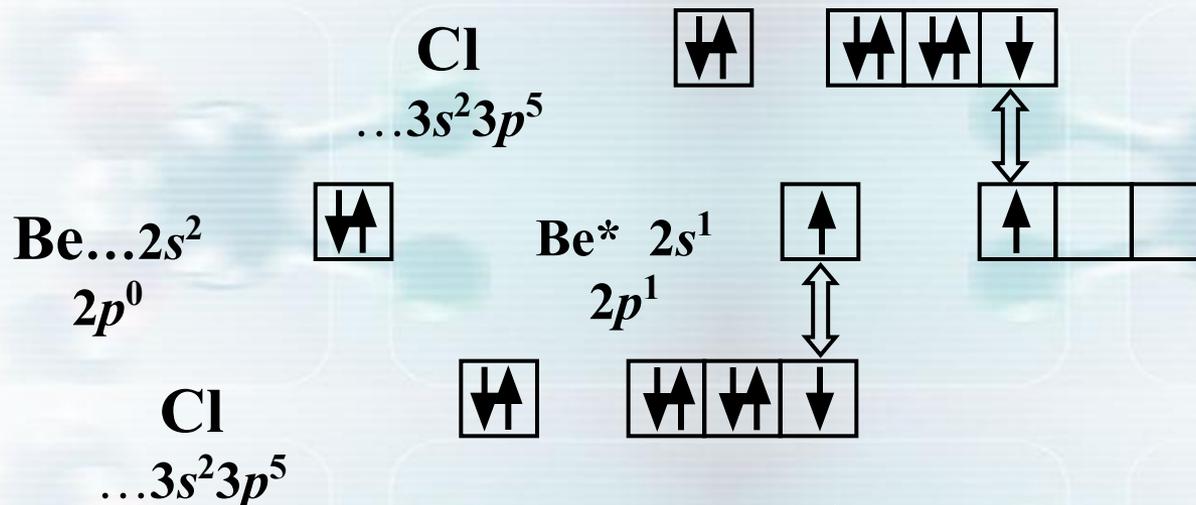
sp^2d тригональная бипирамида



sp^3d^2 октаэдр



Молекула BeCl_2



sp -гибридизация АО Be, $\text{СП} - 2$, $\angle 180^\circ$

пространственная структура (см.табл. стр16) \Rightarrow **линейная**

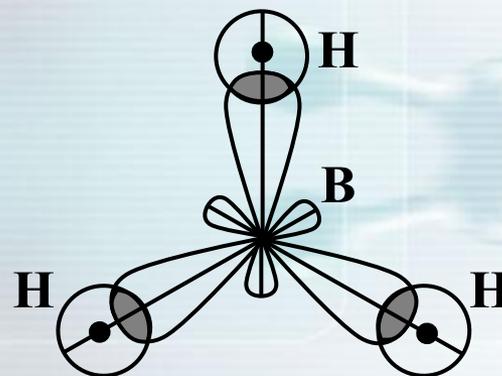
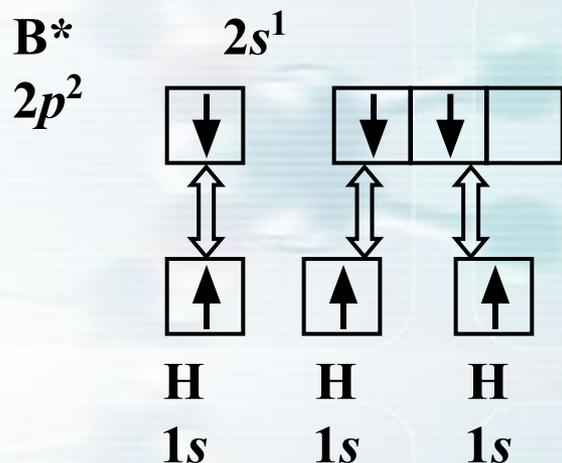


σ - связи, $\text{ЭО}(\text{Be}) = 1,5$; $\text{ЭО}(\text{Cl}) = 3,0 \Rightarrow \mu_{\text{св}} \neq 0$ связи полярные



$\mu_{\text{мол}} = \sum \mu_{\text{св}} = 0 \Rightarrow$ молекула в целом неполярная.

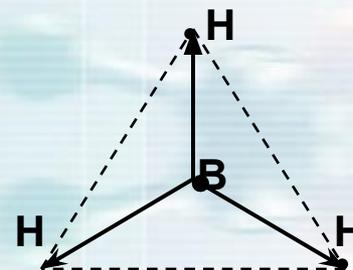
Молекула BH_3



sp^2 -гибридизация АО, СП - 3

структура молекулы (см табл.) –

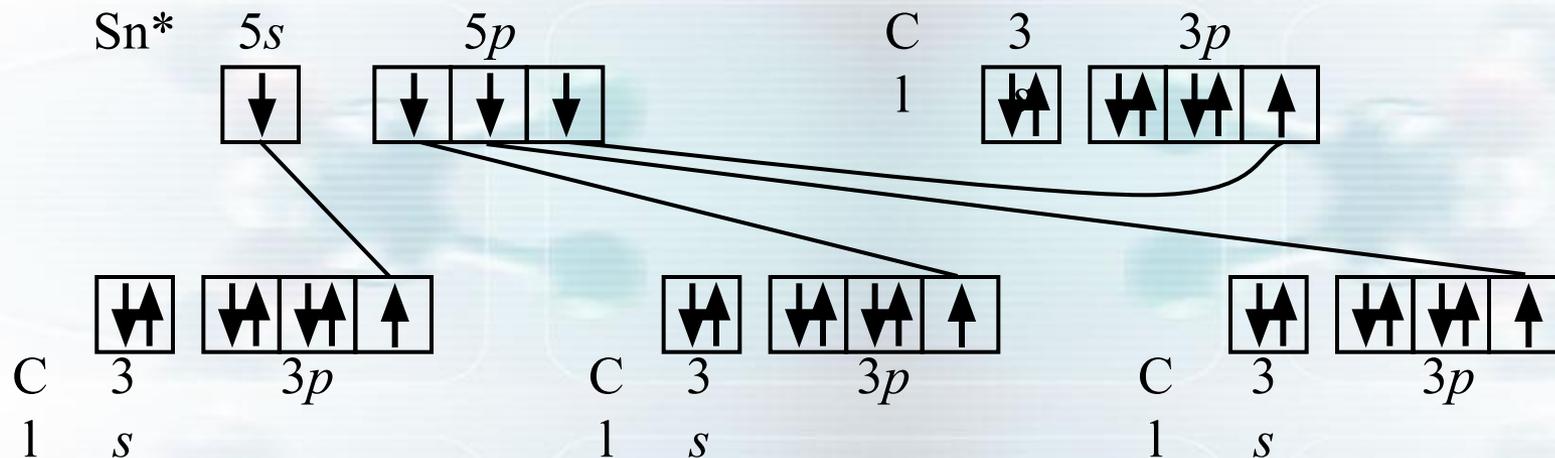
плоский треугольник



3 σ -связи, $\Delta\text{ЭО} = (2.1 - 2.0) \neq 0$, $\mu_{\text{св}} \neq 0$ - связи полярные, $\angle 120^\circ$,

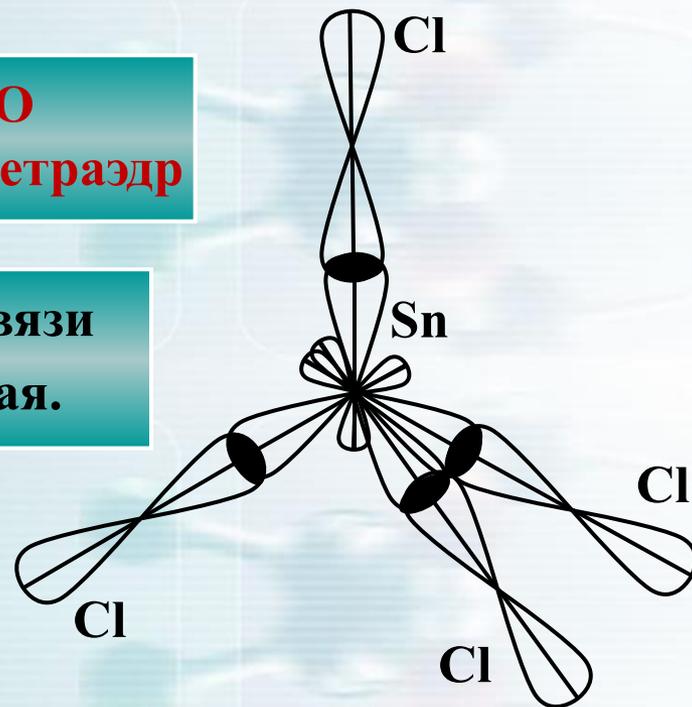
$\mu_{\text{мол}} = \sum \mu_{\text{св}} = 0 \Rightarrow$ молекула BH_3 – неполярная

Молекула SnCl₄



одна *s*-АО и три *p*-АО ⇒ ***sp*³-гибридизация АО**
 Пространственная структура молекулы ⇒ **тетраэдр**

$\angle 109,3^\circ$, $\Delta \text{ЭО} = 3 - 1,8 \neq 0$ - 4σ –полярные связи
 $\mu_{\text{M}} = \sum \mu_{\text{CB}} = 0$ – молекула в целом неполярная.



Часто **реальные углы связи** отличаются от углов, соответствующих типу гибридизации. Хорошо объясняется теорией Р. Гиллеспи, учитывающая взаимодействие связывающих и несвязывающих (неподеленных) пар электронов.

Причины отклонений:

1. **влияние неподеленной пары электронов** (орбитали с неподеленными парами электронов так же участвуют в гибридизации и называются **несвязывающими орбиталями- НП**)).
2. **влияние взаимного отталкивания электронных пар** (связывающая пара (СП) электронов локализована между двумя ядрами и занимает меньшее пространство, чем несвязывающая пара (НП) электронов, \Rightarrow отталкивающее действие НП сильнее, чем СП).
По степени взаимного отталкивания электронные пары располагаются согласно ряду: **(НП-НП) > (НП-СП) > (СП-СП)** и следовательно угол между соответствующими АО изменяется в том же ряду.
3. **влияние электроотрицательности центрального атома** (чем более электроотрицателен центральный атом, тем сильнее к нему смещение СП, т.е. СП занимает больше пространства в его валентной оболочке и тем больше сила отталкивания между связывающими парами, следовательно, угол больше).

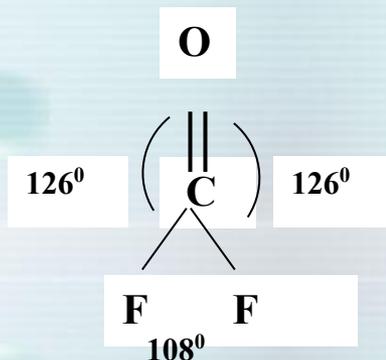
Пример: SCl_2 угол связи Cl-S-Cl – $107,3^\circ$,
 SeCl_2 угол связи Cl-Se-Cl – $102,0^\circ$, т. к. ЭО(S)=2,5, ЭО(Se)=2,4

4. Влияние электроотрицательности лиганда (чем более электроотрицателен лиганд (атом – партнер центрального атома), тем сильнее смещение СП к лиганду, т. е. СП занимает меньше пространства в валентной оболочке центрального атома и тем меньше сила отталкивания между связывающими парами, угол меньше).

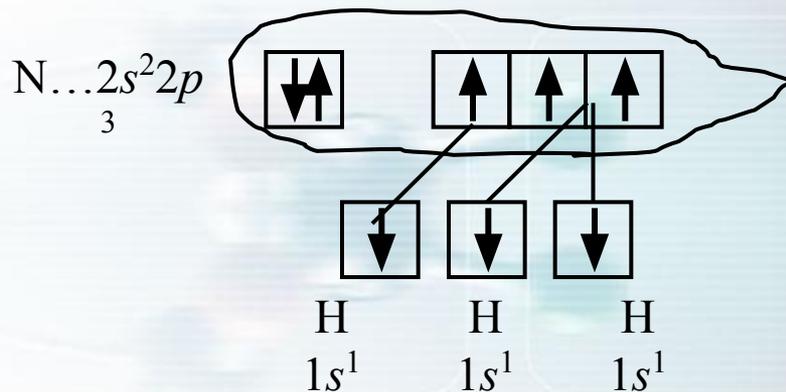
Пример: NH_3 угол связи Н-Н-Н – $107,3^\circ$
 NF_3 угол связи F-Н-F – $102,0^\circ$, т.к. $\text{ЭО}(\text{H})=2,1$, $\text{ЭО}(\text{F})=4,0$

5. Влияние кратности связи (электронное облако кратной связи занимает большее пространство, чем одинарной, и поэтому сила отталкивания больше, угол больше).

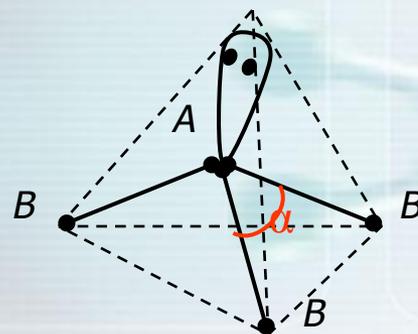
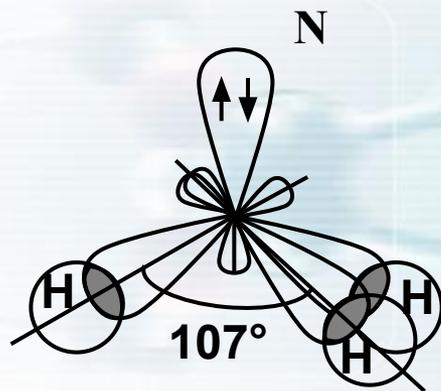
Пример: COF_2



Молекула NH_3



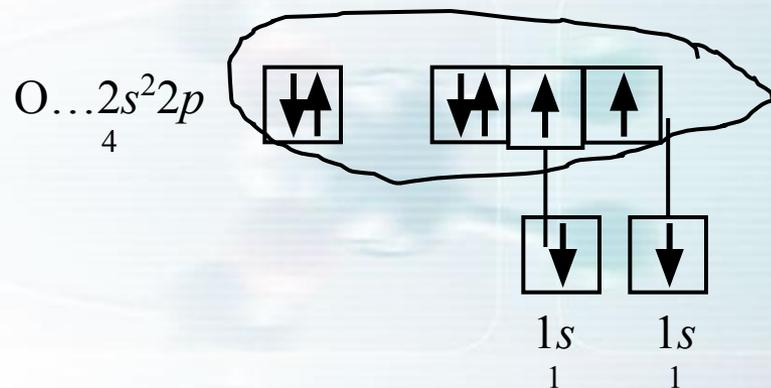
sp^3 -гибридизация АО азота:
СП-3, НП-1,
структура – **тригональная пирамида**
(незавершенный тетраэдр).



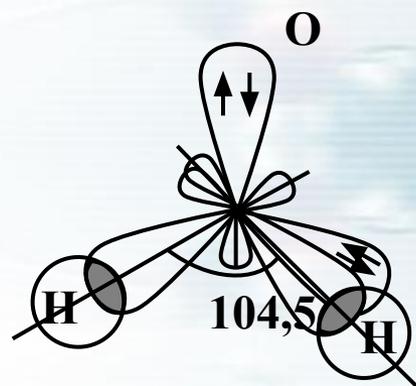
В молекуле NH_3 :

3σ связи – **полярные** ($\Delta\text{ЭО} = 3.0 - 2.1 \neq 0$),

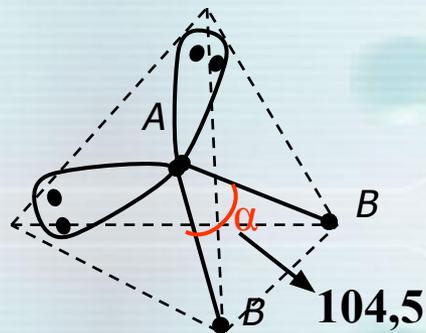
Молекула H_2O



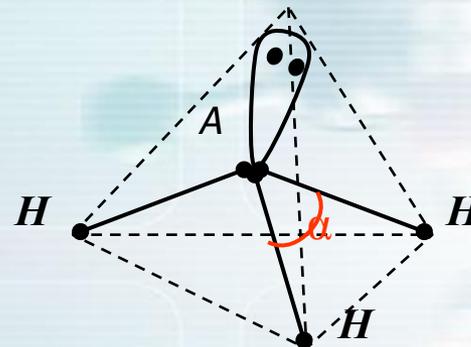
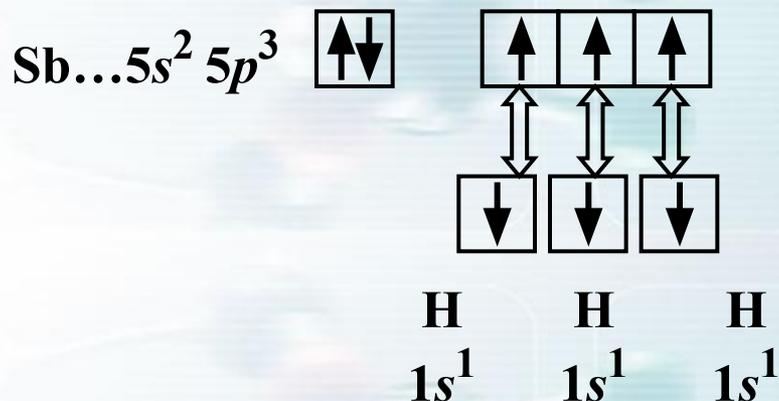
sp^3 -гибридизация АО кислорода:
СП-2, НП-2
структура – **угловая**
(незавершенный тетраэдр).



В молекуле :
2 σ связи – **полярные** ($\Delta\text{ЭО} = 3.5 - 2.1 \neq 0$),



Молекула SbH_3



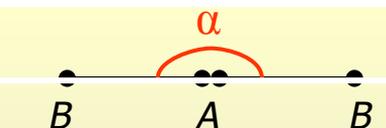
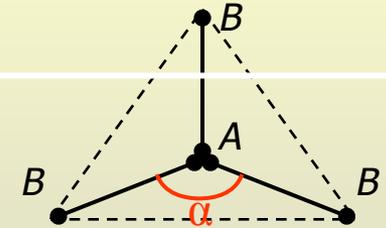
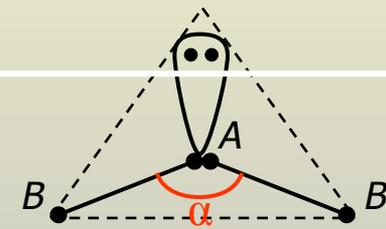
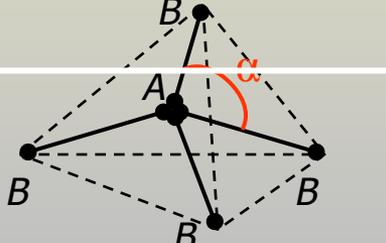
sp^3 – гибридизация: СП-3, НП-1

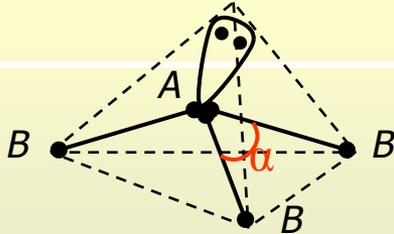
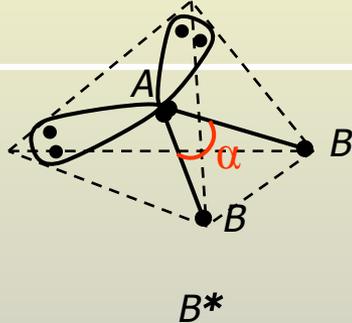
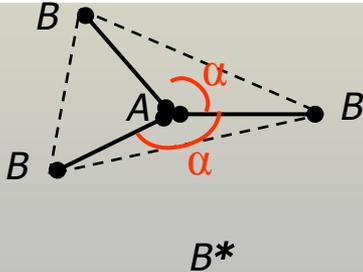
Структура – **тригональная пирамида**

т. к. $\Delta \text{ЭО} \neq 0 \Rightarrow$ **связь полярная**

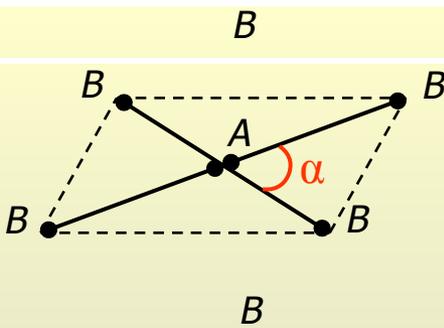
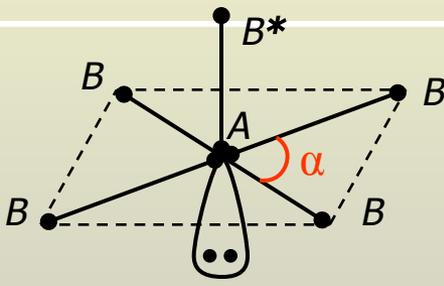
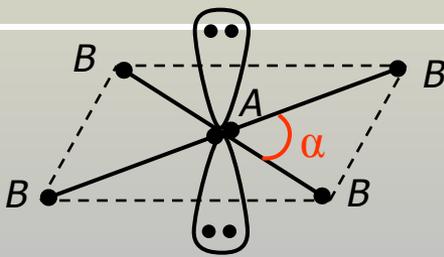
$\mu_{\text{м}} = \Sigma \mu_{\text{св}} + \Sigma \mu_{\downarrow} \neq 0. \Rightarrow$ **молекула в целом полярная**

Геометрическая форма частиц AB_n по теории гибридизации

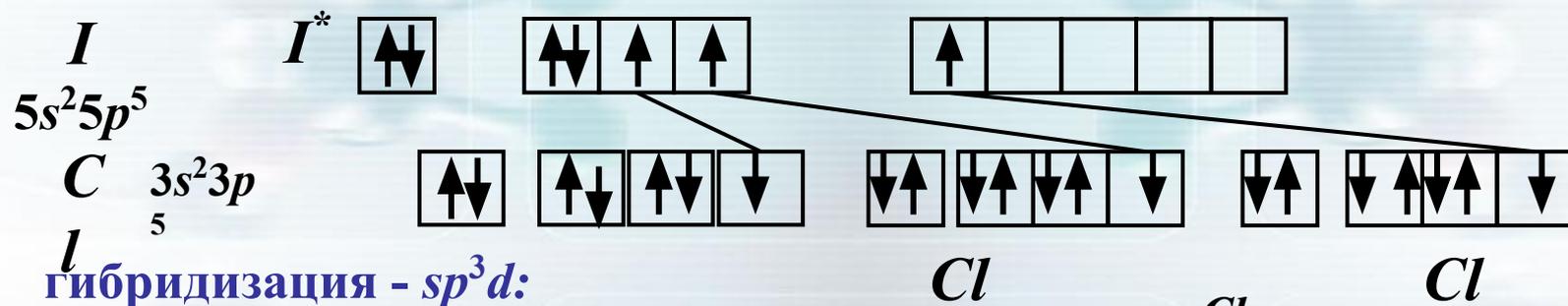
Тип гибридизации	Кол-во электронных пар атома А		Состав молекулы	Название геометрической конфигурации молекулы	Геометрическая конфигурация	Валентный угол
	СП	НП				
sp	2	0	AB_2	линейная		180°
sp^2	3	0	AB_3	плоский треугольник		120°
	2	1	AB_2	угловая		
sp^3	4	0	AB_4	тетраэдр		$109,3^\circ$

Тип гибри- дизации	Кол-во электрон- ных пар атома А		Состав моле- кулы	Название геометрической конфигурации молекулы	Геометрическая конфигурация	Валент- ный угол
	СП	НП				
	3	1	AB_3	тригональная пирамида		$<109,3^\circ$
	2	2	AB_2	угловая		$<109,3^\circ$
sp^3d	5	0	AB_5	тригональная бипирамида		$90^\circ,$ 120°

Тип гибри- дизации	Кол-во электрон- ных пар атома А		Состав моле- кулы	Название геометрической конфигурации молекулы	Геометрическая конфигурация	Валент- ный угол
	СП	НП				
	4	1	AB_4	«качели»	<p>B^*</p>	
	3	2	AB_3	T-образная	<p>B^*</p> <p>B^*</p>	
	2	3	AB_2	линейная	<p>B^*</p>	180°

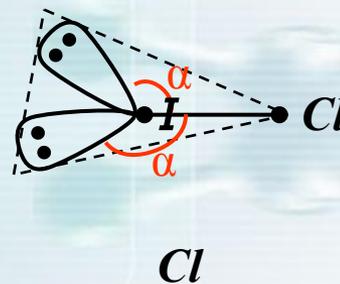
Тип гибридизации	Кол-во электронных пар атома А		Состав молекулы	Название геометрической конфигурации молекулы	Геометрическая конфигурация	Валентный угол
	СП	НП				
sp^3d^2	6	0	AB_6	октаэдр		90°
	5	1	AB_5	тетрагональная пирамида		90°
	4	2	AB_4	плоский квадрат		90°

Молекула ICl_3



СП – 2, НП – 2

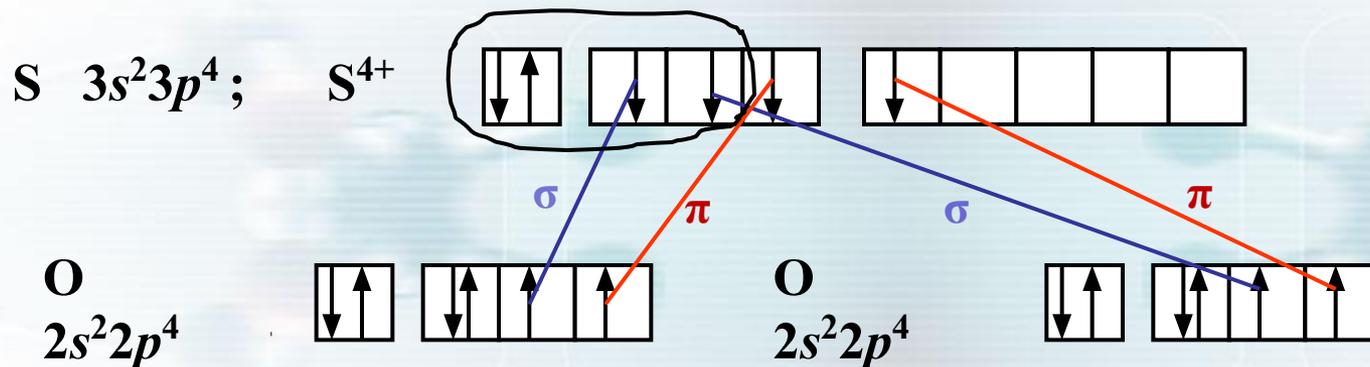
Структура – Т-образная



$\Delta \text{ЭО} = 3 - 2,5 \neq 0 - 3\sigma$ – полярные связи

$\mu_{\text{M}} = \Sigma \mu_{\text{CB}} + \Sigma \mu_{\downarrow} \neq 0. \Rightarrow$ молекула в целом полярная

Молекула SO_2



Каждый атом «O» образует **1-σ-связь** и **1-π-связь**.

Структуру формируют σ-связи \Rightarrow **sp^2 гибридизация АО: 1-НП, 2-СП.**

Структура – **угловая, угол больше 120°** , т.к. двойная связь занимает большее пространство в валентной зоне и сила отталкивания СП электронов увеличивается, следовательно валентный угол так же увеличивается.

