

Химическая СВЯЗЬ



Виды химической связи

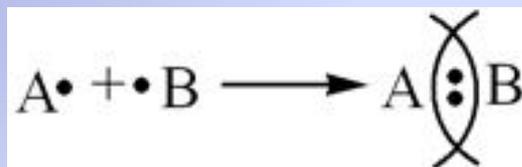
- ковалентная
- ионная
- металлическая
- водородная

Ковалентная связь и механизмы ее образования

Механизмы образования ковалентной связи

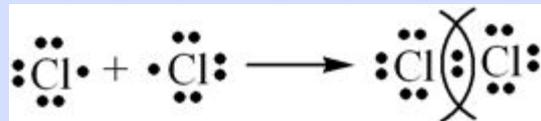
Выделяют два механизма образования ковалентной связи: **обменный** («на паритетных началах») и **донорно-акцепторный**.

В случае обменного механизма каждый из двух атомов, образующих связь, предоставляет по одному неспаренному электрону для общей электронной пары.

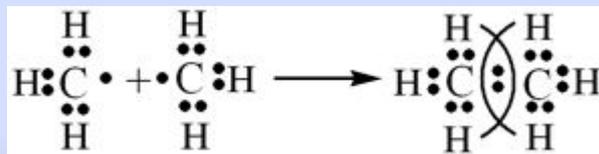


Частицы A и B предоставляют по одному неспаренному электрону для образования общей электронной пары

Примеры образования ковалентной связи по обменному механизму.

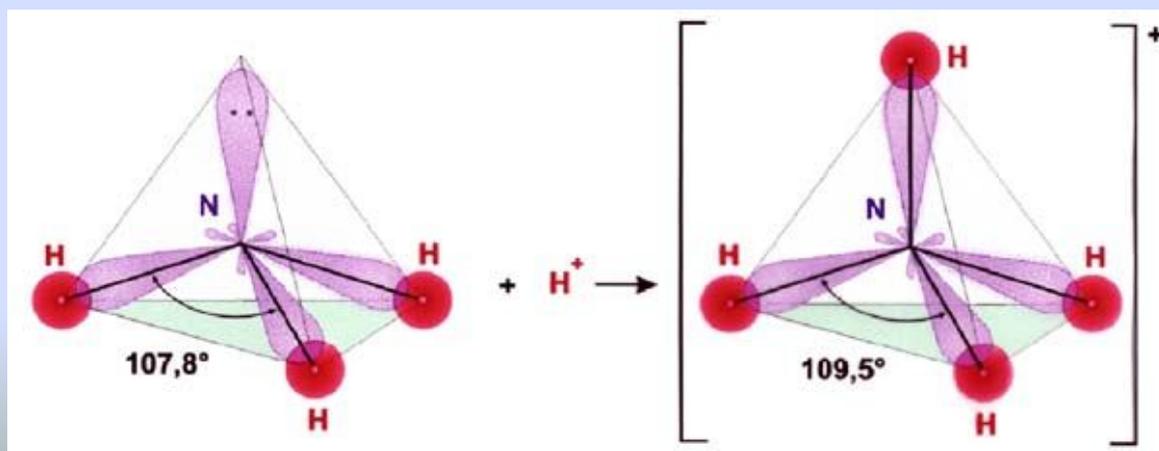
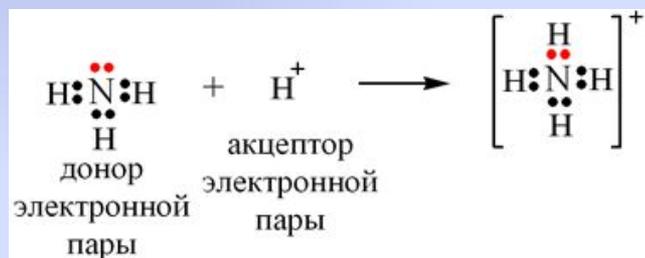
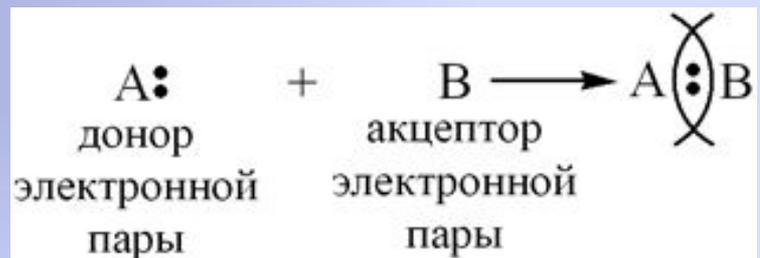


Каждый атом хлора предоставляет по одному электрону для образования общей электронной пары в молекуле Cl₂



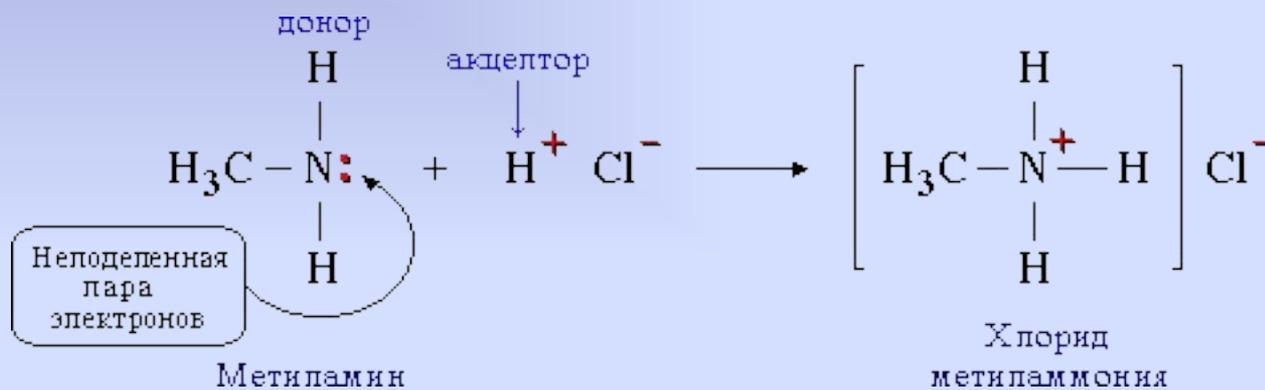
Каждый метил-радикал предоставляет по одному неспаренному электрону для образования общей электронной пары между атомами углерода в молекуле этана

В случае **донорно-акцепторного механизма** одна частица (**донор**) предоставляет собственную неподеленную электронную пару, а вторая частица (**акцептор**) — свободную орбиталь:



Донорно-акцепторная связь на примере образования молекулы хлорида метиламмония

Такая связь образуется между атомом азота в молекуле метиламина и протоном H^+ кислоты HCl :

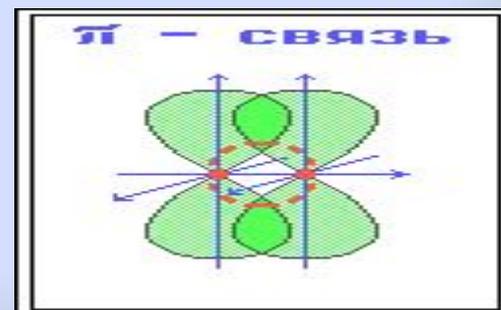
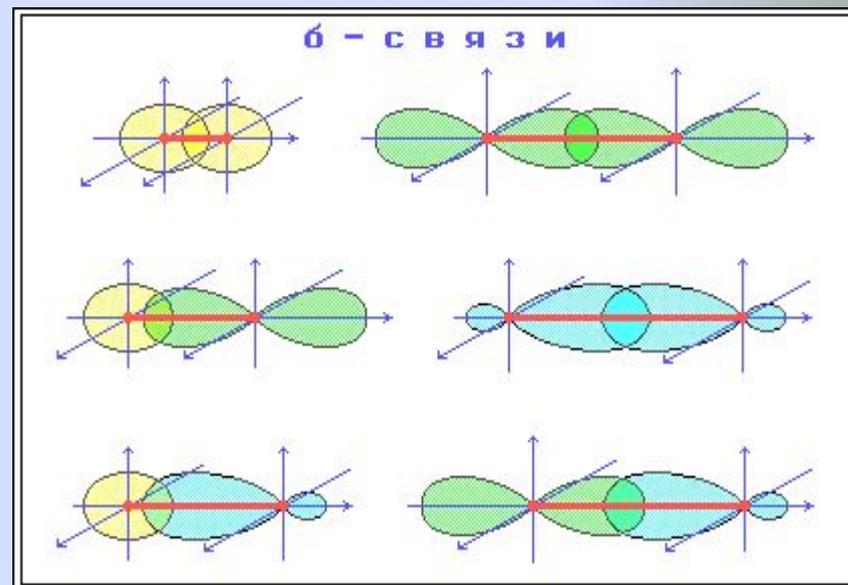


Атом азота отдает свою электронную пару для образования связи и выступает в роли донора, а протон предоставляет вакантную орбиталь, играя роль акцептора. Атом-донор при этом приобретает положительный заряд.

Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями.

σ -, π -СВЯЗИ

- При образовании ковалентной связи в молекулах общая электронная пара заселяет связывающие молекулярные орбитали, имеющие более низкую энергию.
- σ -Связь – ковалентная связь, образованная при перекрывании s -, p - и гибридных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра связываемых атомов
- π -Связи возникают между атомами, уже соединенными σ -связью (при этом образуются двойные и тройные ковалентные связи). π -Связь слабее σ -связи из-за менее полного перекрывания p -орбиталей.

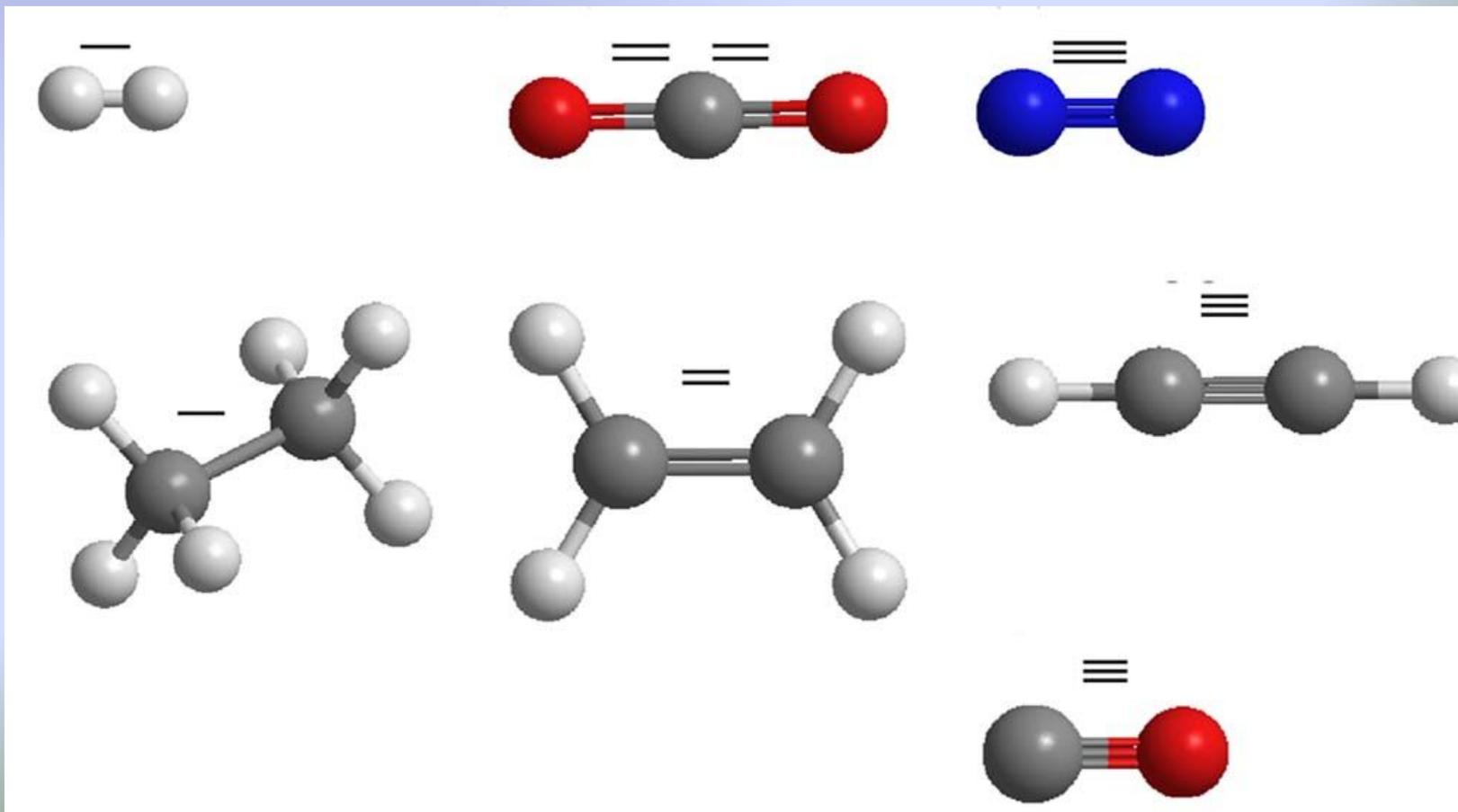


Различное строение σ - и π -молекулярных орбиталей определяет характерные особенности σ - и π -связей.

- σ -Связь прочнее π -связи;
- по σ -связям возможно *внутримолекулярное вращение* атомов без разрыва связи);
- вращение по π -связи невозможно без ее разрыва;
- электроны на π -орбиталях, находясь вне межъядерного пространства, обладают большей подвижностью по сравнению с σ -электронами. Поэтому поляризуемость π -связи значительно выше, чем σ -связи.

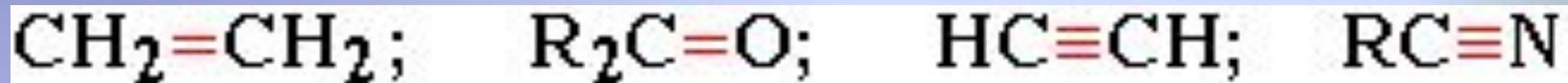
Кратность ковалентной связи

Кратность ковалентной связи определяется числом общих электронных пар, образующихся между атомами. Каждую общую электронную пару принято обозначать валентным штрихом:



Кратные связи

Встречающиеся в соединениях кратные связи (двойные или тройные):

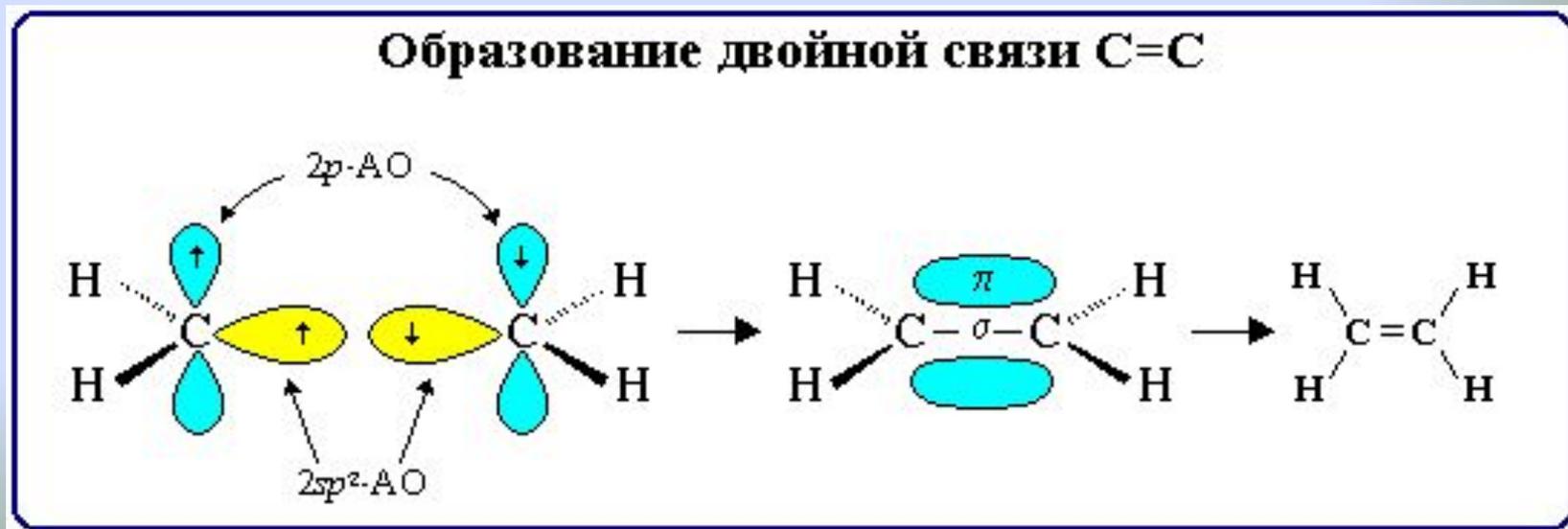


образуются при обобществлении двумя атомами более чем одной пары электронов:

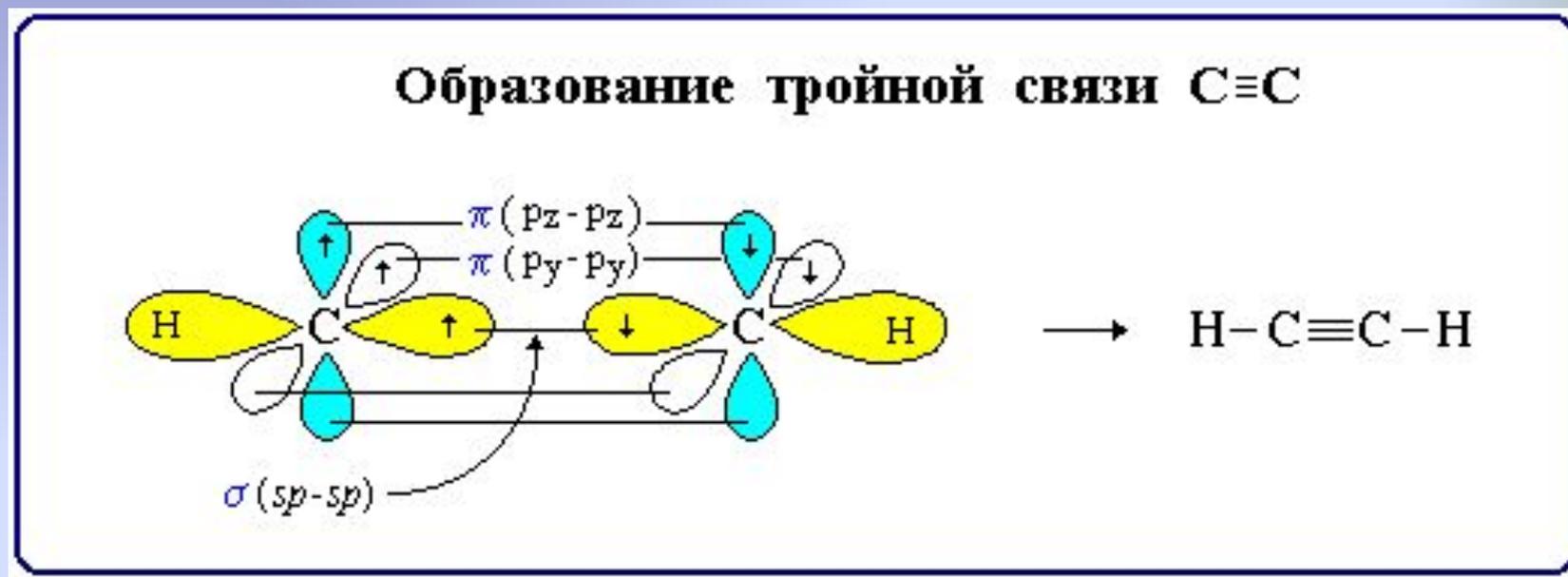


Кратные связи являются сочетанием σ - и π -связей.

Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связей и осуществляется 4-мя общими электронами.



Тройная связь является комбинацией из **одной σ -** и **двух π -связей** и включает в себя шесть электронов.



Число электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи называется **порядком связи**.

Таким образом, порядок простой связи равен **1**, двойной – **2**, тройной – **3**.

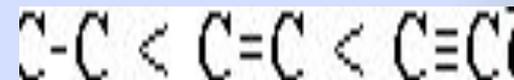
Характеристики ковалентной связи

Важными количественными характеристиками ковалентной связи являются **энергия связи**, ее **длина** и **дипольный момент**.

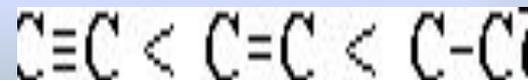
- **Энергия связи** – энергия, выделяющаяся при ее образовании, или необходимая для разъединения двух связанных атомов. Энергия связи характеризует ее прочность.
- **Длина связи** – расстояние между центрами связанных атомов. Чем меньше длина, тем прочнее химическая связь.
- **Дипольный момент связи (μ)** – векторная величина, характеризующая полярность связи (измеряется в дебаях D или кулон-метрах: $1D = 3,4 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$).

На характеристики связей влияет их кратность:

- энергия связи увеличивается в ряду:



длина связи растет в обратном порядке.

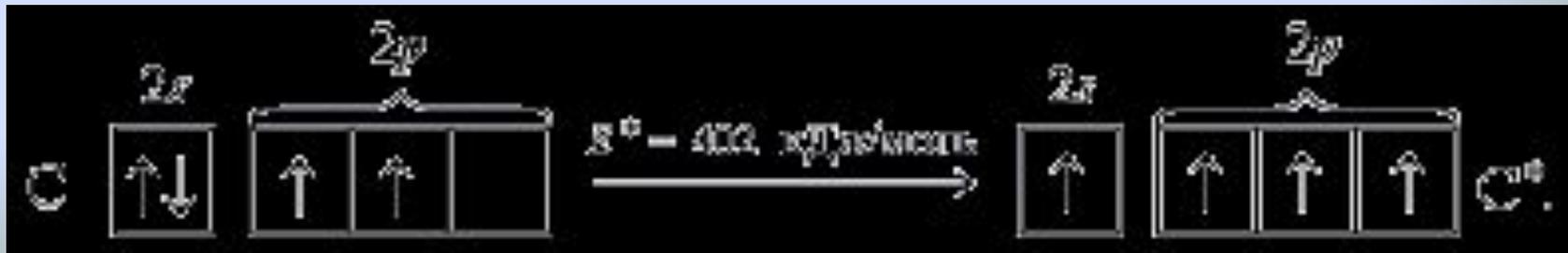
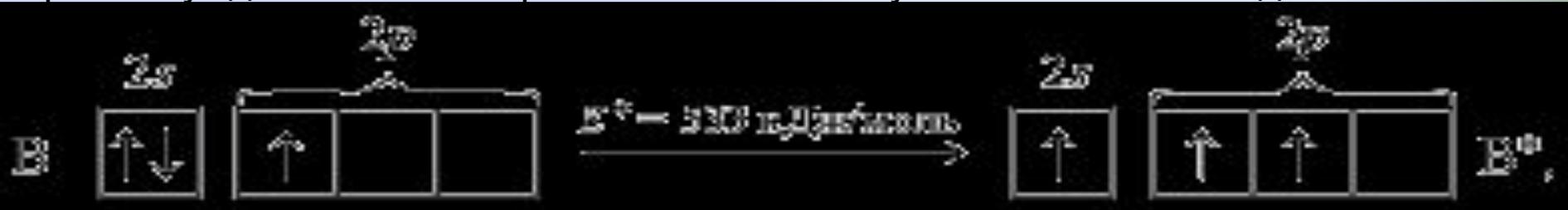


Насыщаемость ковалентной связи

Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограниченным числом неспаренных электронов в атоме, ограниченными возможностями атома выступать в роли донора или акцептора электронной пары.



При возбуждении атома бора его валентность увеличивается от 1 до 3:



Направленность ковалентной связи

Направленность ковалентной связи обусловлена определенным пространственным расположением электронных орбиталей взаимодействующих атомов.

Так, угол между связями, образованными p-орбиталями атома, должен быть равен примерно 90° . Примером может служить молекула сероводорода H_2S (валентный угол составляет 92°).

Однако, в большинстве молекул аналогичного с сероводородом состава **AB₂** (**CO₂, H₂O, BeCl₂**) валентные углы значительно отличаются от прямого и составляют величину **от $104,5^\circ$ в молекулах H₂O до 180° в молекулах CO₂ и BeCl₂**.

Для предсказания величин валентных углов и, следовательно, геометрического строения молекул целесообразно использовать *теорию гибридизации атомных орбиталей*, разработанную американским ученым **Лайнусом Полингом**.

Условия неполярности молекулы

- высокая симметричность
(наличие более двух осей симметрии)
- отсутствие неподеленных электронных пар у центрального атома
- Неполярные молекулы довольно устойчивы и мало реакционноспособны. (CH_4 , CO_2 , CCl_4 , SF_6 и др.)
- Полярные молекулы химически более активны: (HCl , NH_3 , H_2O и др.)

**Вещества с
ковалентной
связью**

```
graph TD; A[Вещества с ковалентной связью] --- B[Газообразные (молекулярная кристаллическая решетка)]; A --- C[Жидкости (молекулярная кристаллическая решетка)]; A --- D[Твердые (атомная кристаллическая решетка)];
```

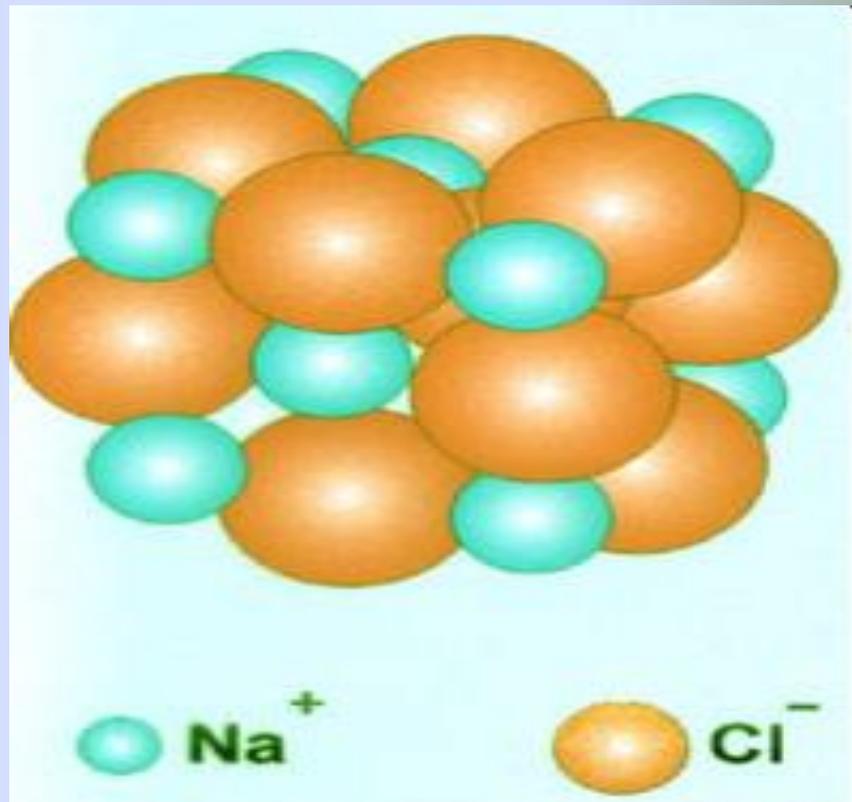
Газообразные
(молекулярная
кристаллическая
решетка)

Жидкости
(молекулярная
кристаллическая
решетка)

Твердые
(атомная
кристаллическая
решетка)

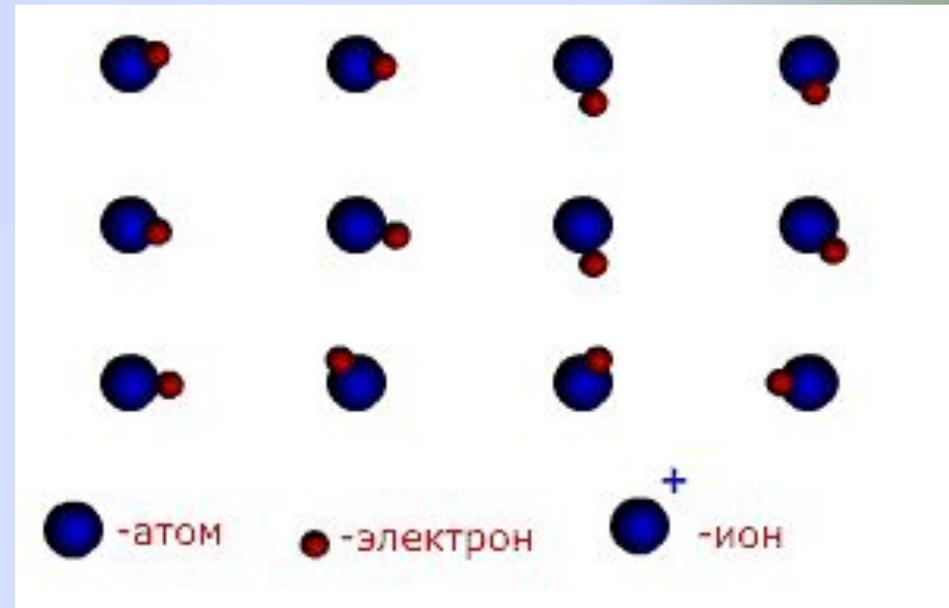
Ионная связь

- Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов, называется *ионной связью*.
- Ионная связь не имеет пространственной направленности, так как каждый ион связан с некоторым числом противоположно заряженных ионов, сила действия которых зависит от расстояния (закон Кулона). Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки, с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны.
- Соединений с чисто ионными связями практически не существует.

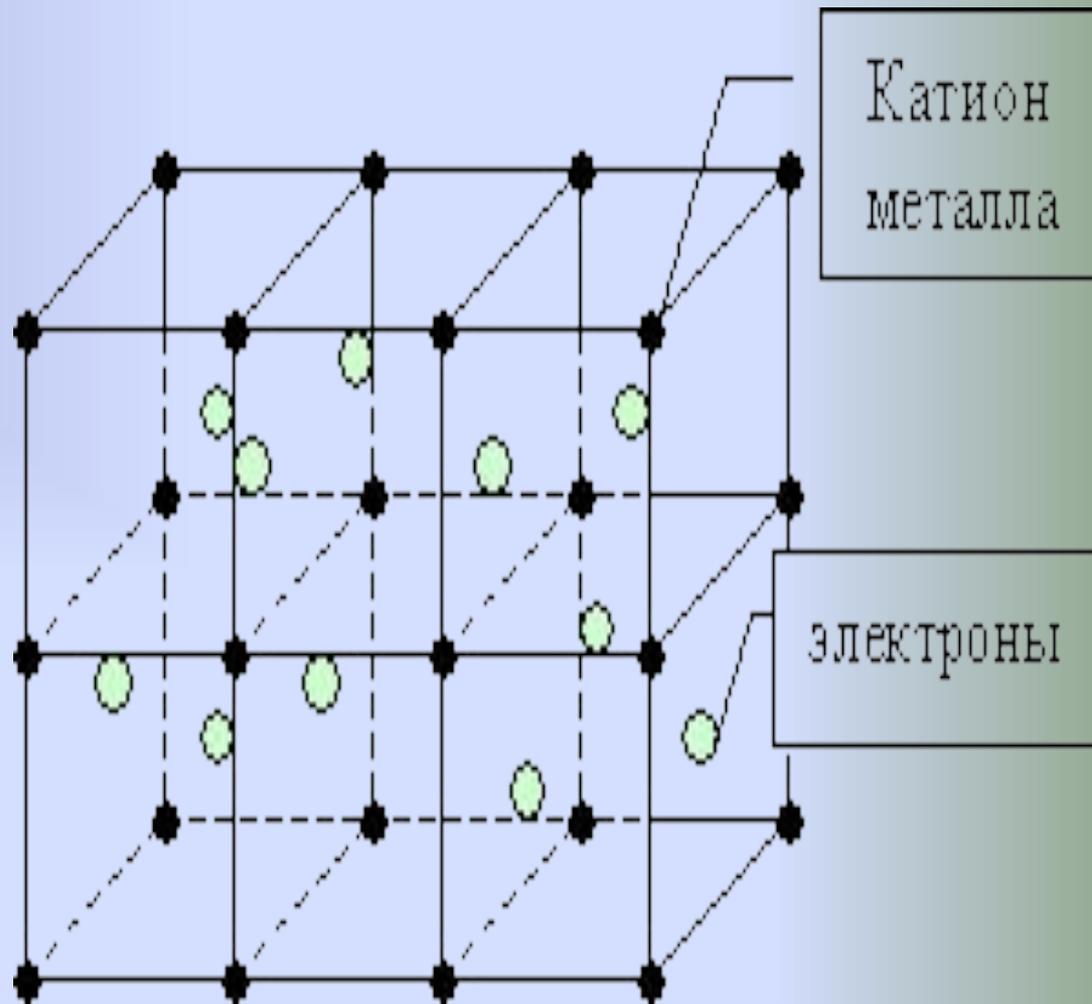


Металлическая связь

- Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны.
- Поэтому в кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы.
- "Обобществленные" электроны передвигаются в пространстве между катионами и удерживают их вместе.



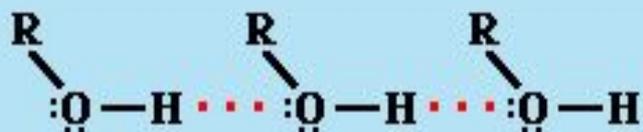
Межатомные расстояния в металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Такая связь существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах и в аморфном состоянии.



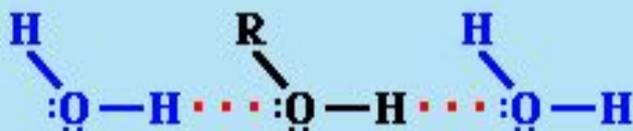
<i>Ковалентная связь</i>	<i>Металлическая связь</i>	<i>Ионная связь</i>
<p>Образование связи за счет общих электронов</p> <p>Пара электронов, образующая связь, принадлежит двум связываемым атомам</p>	<p>Образование связей одновременно между большим числом частиц</p> <p>Электроны, образующие связь, в равной мере принадлежат всем атомам</p>	<p>Взаимное притяжение между катионами металлов и электронным газом</p> <p>Взаимное притяжение между катионами и анионами</p>
<p>Взаимное смещение атомов (при ударе) приводит к разрыву связи</p>	<p>Взаимное смещение катионов (при ударе) не приводит к разрыву связи</p>	<p>Взаимное смещение катионов и анионов (при ударе) приводит к разрыву связи</p>

Водородные связи

Межмолекулярные водородные связи

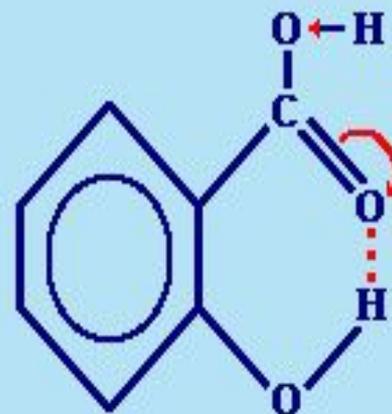


Ассоциация молекул спирта
(повышение т.кпл. и т.пл.)



Гидратация молекул спирта
(улучшение растворимости)

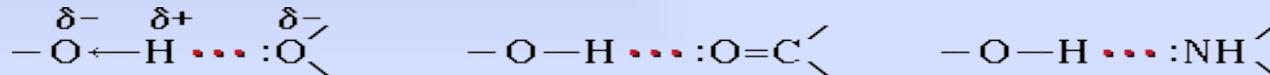
Внутримолекулярная водородная связь



Салициловая кислота
(легкость отрыва H^+)

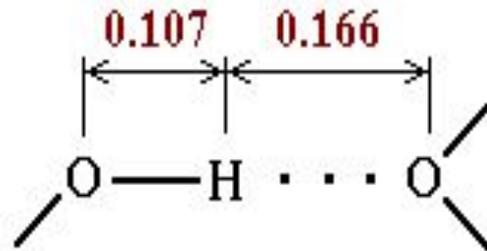
Водородные связи (Н-связи)

- Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и поэтому способен взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает *водородная* связь, которая графически обозначается тремя точками:



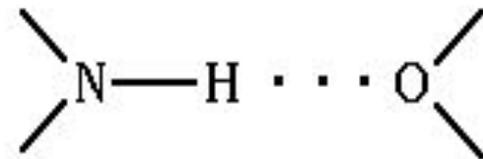
- Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями.

Длина связи, нм:



Энергия связи:

25 кДж/моль

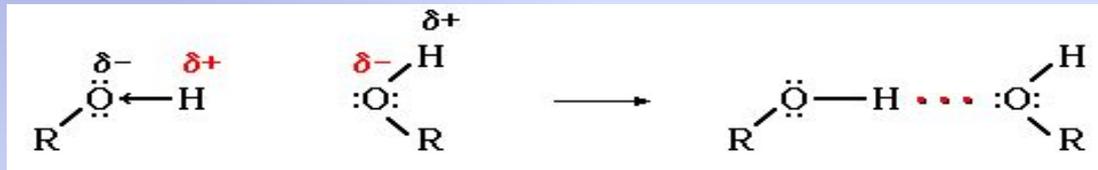


10 кДж/моль

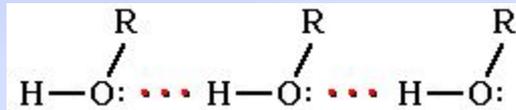
Образование водородных связей (на примере спиртов)



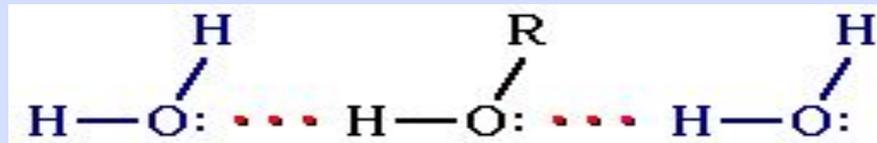
- Образование водородных связей между молекулами спирта:



- Это приводит к ассоциации молекул и объясняет относительно высокую т.кип. спиртов.



- В присутствии воды возникают водородные связи между молекулами спирта и воды:



поэтому низшие спирты хорошо растворимы в воде.

- Водородная связь, как и ковалентная обладает направленностью и насыщенностью, но ее энергия ниже.

Влияние водородных связей на свойства веществ

- **Водородные связи** влияют на физические (т.кип. и т.пл., летучесть, вязкость, спектральные характеристики) и химические (кислотно-основные) свойства соединений.
- **Межмолекулярные водородные связи** обуславливают ассоциацию молекул, что приводит к повышению температур кипения и плавления вещества. Например, этиловый спирт C_2H_5OH , способный к ассоциации, кипит при $+78,3^{\circ}C$, а диметиловый эфир CH_3OCH_3 , не образующий водородных связей, лишь при $-24^{\circ}C$ (молекулярная формула обоих веществ C_2H_6O).
- Образование Н-связей с молекулами растворителя способствует улучшению растворимости. Так, метиловый и этиловый спирты (CH_3OH , C_2H_5OH), образуя Н-связи с молекулами воды, неограниченно в ней растворяются.