

Химическая связь



Химическая связь

Химическая связь - это понижение энергии атомов при образовании молекулы.

Параметры химической связи:

Энергия

Длина

Валентный угол

Кратность

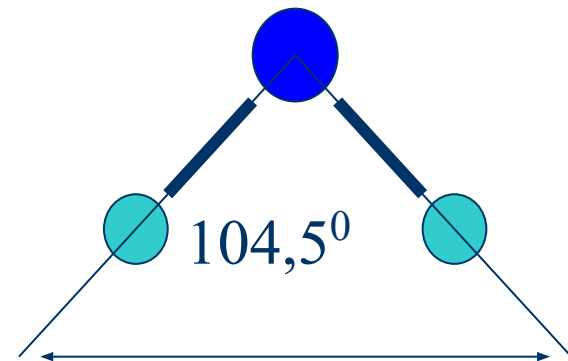
Полярность

Длина связи

Длина связи – это расстояние между связанными атомами или между их ядрами.

Валентный угол

Валентный угол – это угол между воображаемыми линиями соединяющими центры атомов.



Энергия связи:

Энергией химической связи называется энергия которая выделяется при образовании связи или которая затрачивается на ее разрыв.



Зависимость энергии связи от длины:

$L_{\text{св}}, \text{Å}^0$	<i>0,92</i>	<i>1,27</i>	<i>1,41</i>	<i>1,61</i>
$E_{\text{св}}$ кДж/моль	<i>566</i>	<i>432</i>	<i>366</i>	<i>298</i>
вещество	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>

$$1\text{Å}^0 = 10^{-10}\text{м}$$

Химическая связь

- **Химической связью называется взаимодействие двух или нескольких атомов, которое приводит к образованию химически устойчивой многоатомной системы и характеризуется существенной перестройкой электронных оболочек связывающихся атомов.**

Кратность связи

Кратность связи — это количество связей образующихся между атомами.

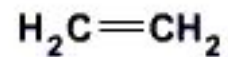
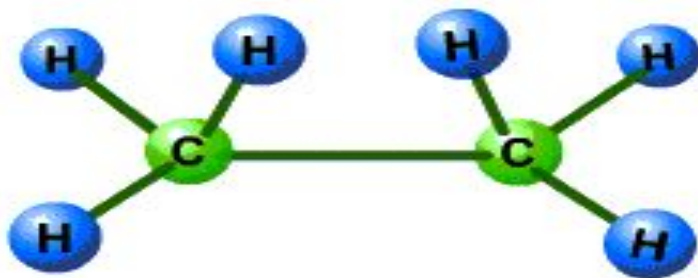
Примеры:



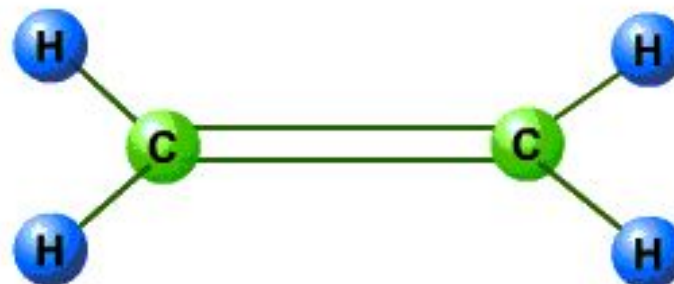
Этин (ацетилен)



Этан



Этен (этилен)





**Теории химической
СВЯЗИ**

Теории химической связи

- **Льюис** - теория ковалентной связи - химическая связь образуется за счёт общей электронной пары, принадлежащей обоим атомам.
- **Коссель** - теория ионной связи – молекулы образуются за счёт электростатического притяжения разноимённо заряженных ионов.

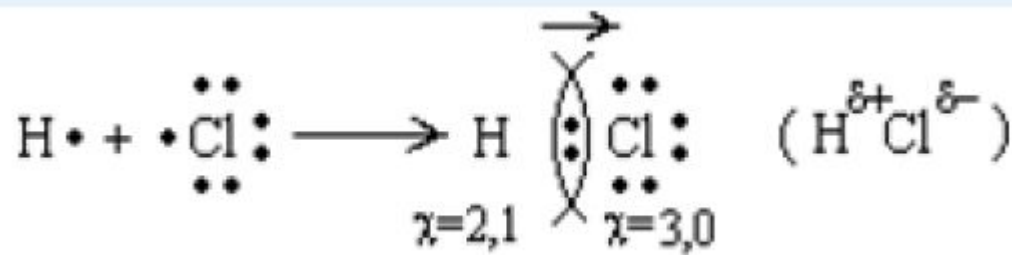
- *Реальный заряд на атоме в соединении называют **эффективным зарядом атома** δ .*

- **Чисто ионная связь практически никогда не образуется. Но во всех случаях при образовании химической связи происходит обобществление электронов, т.е. возникает ковалентная связь.**



**Полярность
химической
связи**

Полярность химической связи



Полярность химической связи

Если электроотрицательность атомов образующих связь различна, то молекула является полярной и образует диполь, который характеризуется дипольным моментом.

$$|\mu| = q \cdot l \quad [\mu] = \text{Кл} \cdot \text{м} \text{ или в Дебаях: } 1\text{D} = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

l – расстояние между центрами тяжести зарядов

q – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

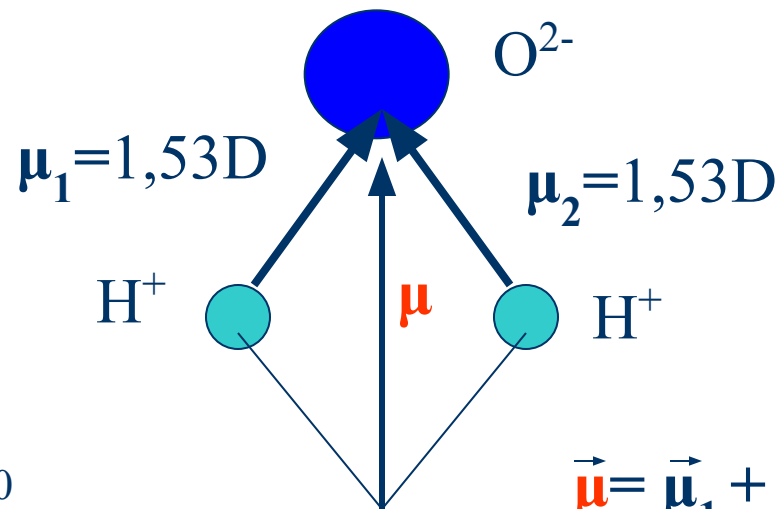
Дипольный момент

Дипольный момент – это векторная величина.

Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному.

Сложение дипольных моментов определяется сложением векторов по правилу параллелограмма.

Дипольный момент



$$D = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$$

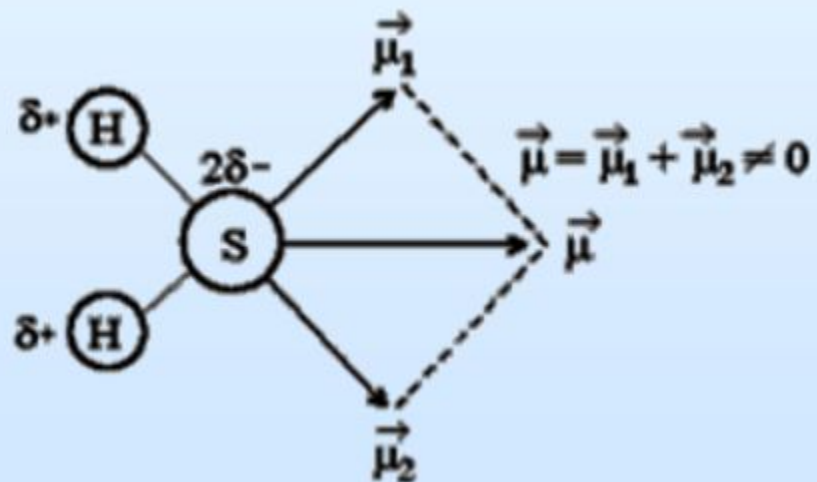
$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 1,84D$$

Дипольный момент

a



б



Типы химических связей

Ковалентная

- а) неполярная
- б) полярная

Ионная

Металлическая

Межмолекулярные связи:

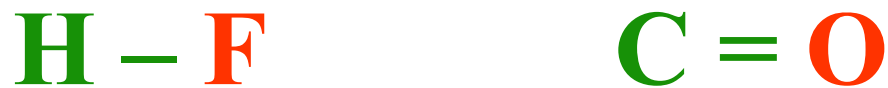
- а) водородная
- б) силы Ван – дер - Ваальса

Ковалентная связь

Ковалентная неполярная – это связь образующаяся между атомами с одинаковой электроотрицательностью.




Ковалентная полярная – это связь образующаяся между атомами с разной электроотрицательностью.



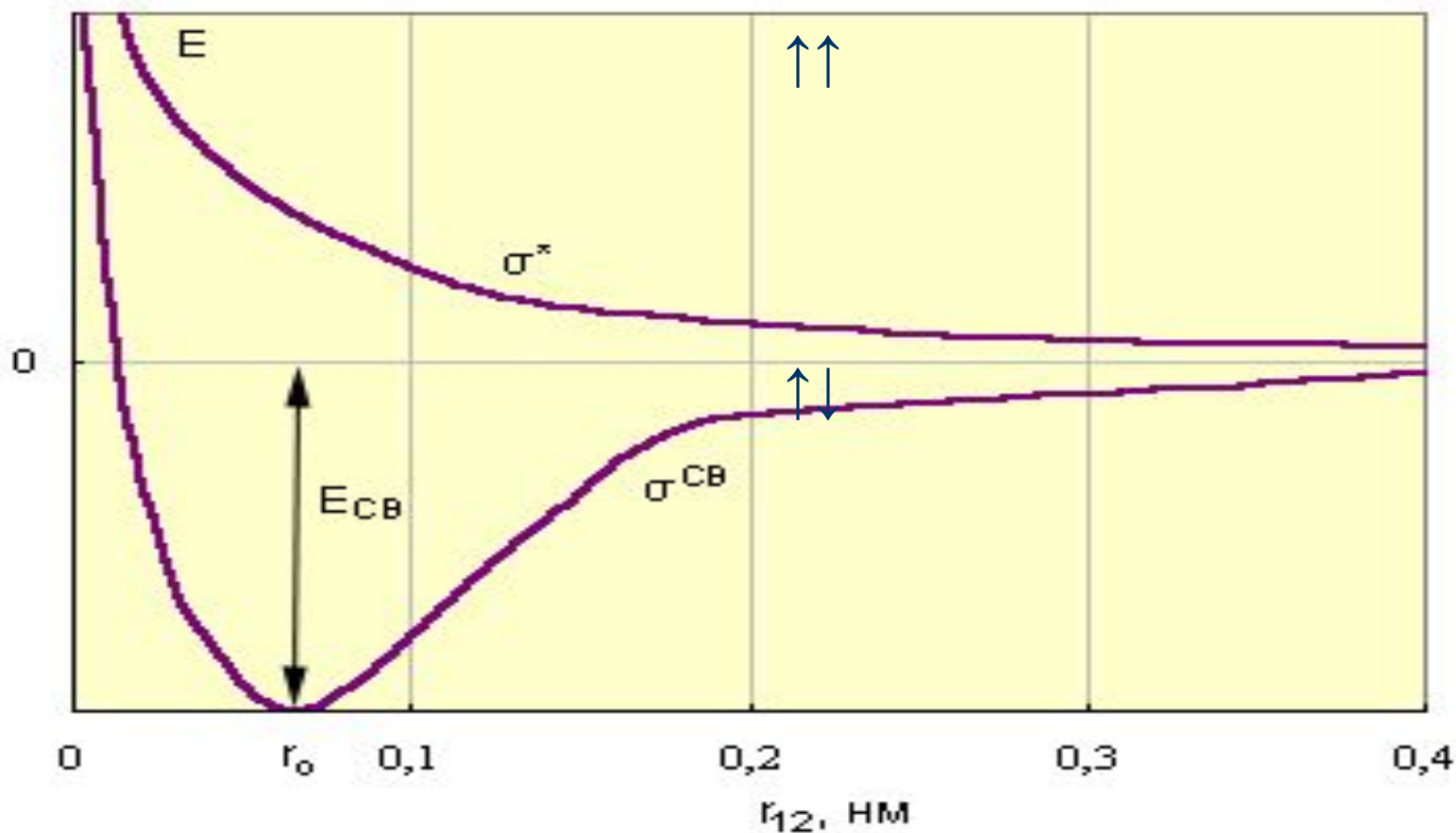
Ковалентная теория

- Два основных подхода ковалентной теории, два квантово-механических метода: *метод валентных связей (МВС)* и *метод молекулярных орбиталей (ММО)*.
- Основоположники **МВС** - Гейтлер и Лондон (Германия) в 1927 г.



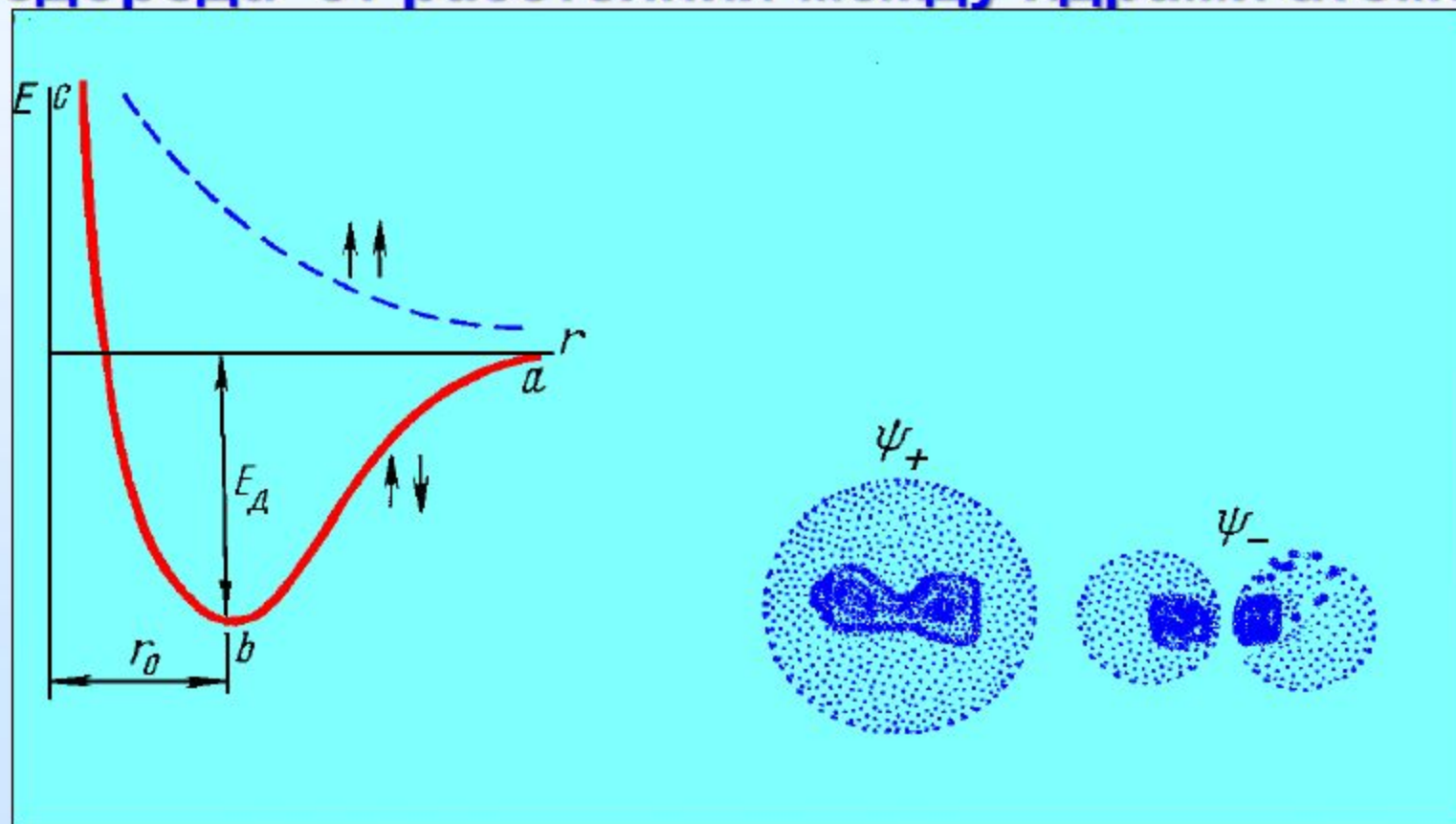
Метод валентных связей (МВС)

Образование химической связи в молекуле H_2



Метод валентных связей (МВС), 1927 г., Гейтлер, Лондон

Зависимость энергии системы двух атомов водорода от расстояния между ядрами атомов



Образование ковалентной связи

Образование химической связи согласно МВС происходит при условии:

- 1) спины электронов сближающихся атомов антипараллельны
- 2) при сближении атомов происходит перекрывание электронных облаков, в результате образуется область повышенной электронной плотности
- 3) положительно заряженные ядра атомов притягиваются к этой области.

- ***Это Первый принцип МВС:
принцип локализованных электронных
пар***

Второй принцип МВС :

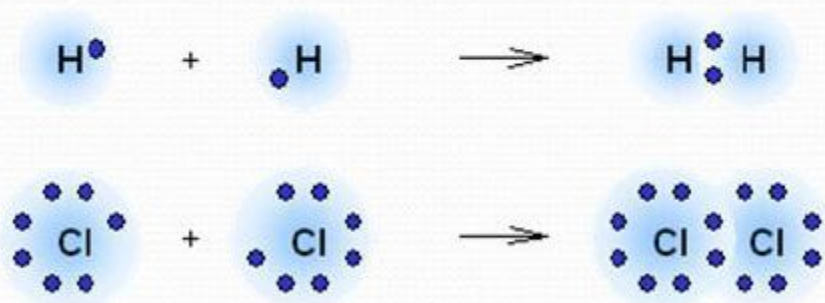
- ***Принцип максимального перекрывания атомных орбиталей.***

(связь образуется той орбиталью атома, которая максимально перекрывается орбиталью другого атома, и в том направлении в котором перекрывание максимально).

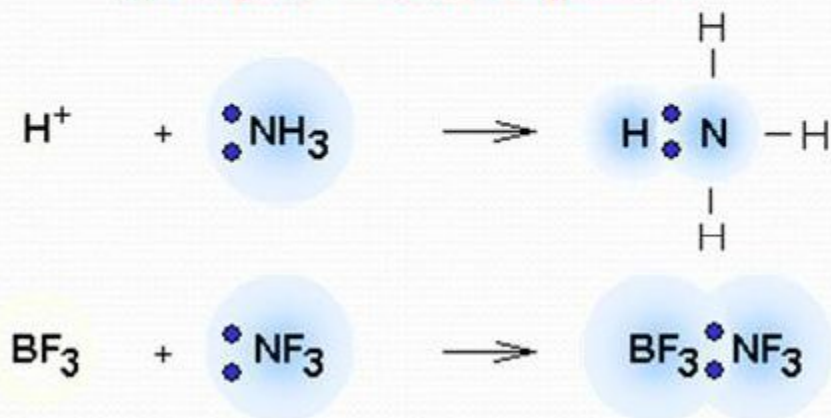
Ковалентная связь – связь двух атомов за счет образования общей электронной пары с антипараллельными спинами, локализованной в межъядерном пространстве.

➤ Механизмы образования :

обменный



донорно-акцепторный

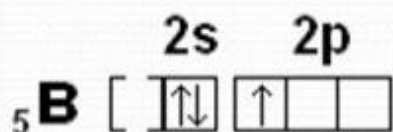


Свойства ковалентной СВЯЗИ

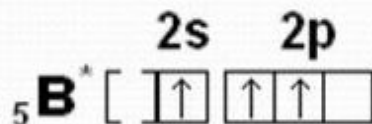
Насыщаемость – показывает, что атом образует не любое, а ограниченное количество связей. Их число зависит от количества не спаренных валентных электронов или свободных орбиталей.

Свойства ковалентной связи

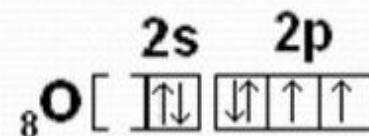
Насыщаемость – число ковалентных связей, которые элемент может образовать всегда ограничено. Насыщаемость определяет состав молекул, например **B_2O_3** .



валентность **I**



валентность **III**



валентность **II**

Свойства ковалентной связи

- **Направленность** – в зависимости от перекрывания и симметрии образованные орбитали различают на сигма, пи и дельта связи.

σ - сигма

π - пи

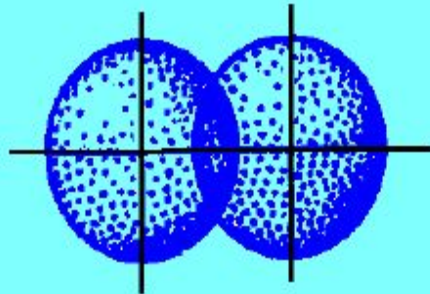
δ - дельта

➤ **Направленность ковалентной связи** – ковалентная связь всегда действует в направлении максимального перекрывания электронных облаков (наиболее прочная связь, принцип минимума энергии)

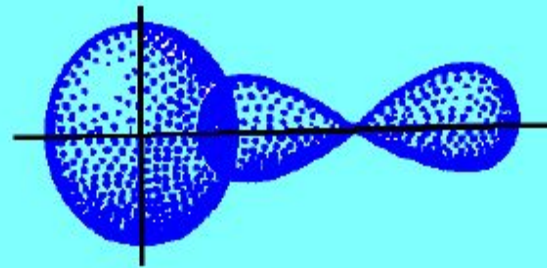
σ - это связь, при образовании которой максимальное перекрывание облаков происходит вдоль прямой, соединяющей центры взаимодействующих атомов.

π - это связь, при образовании которой перекрывание электронных облаков происходит по обе стороны линии, соединяющей центры атомов.

σ – СВЯЗЬ



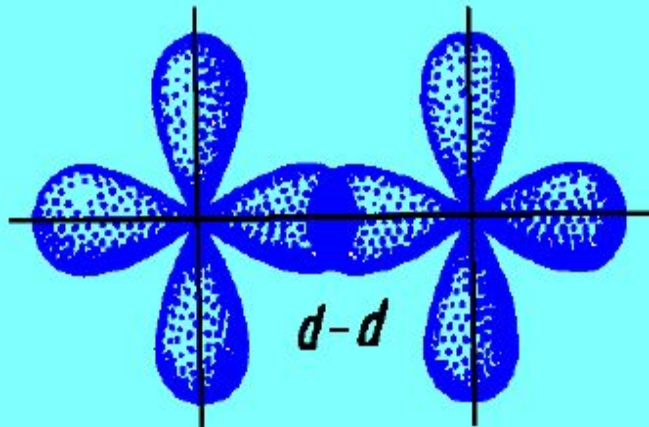
$s-s$



$s-p$



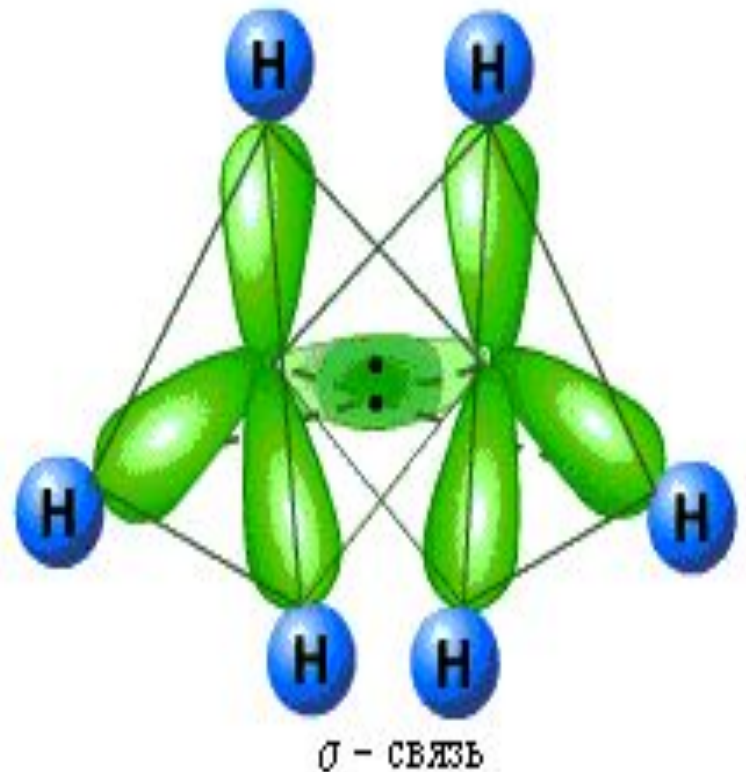
$p-p$



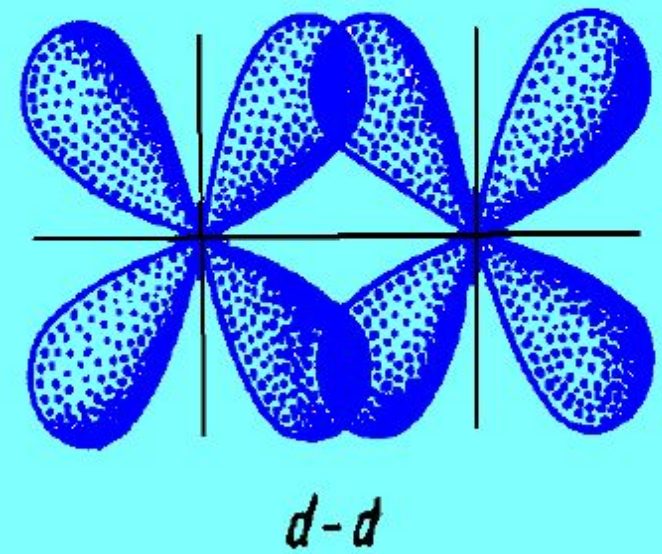
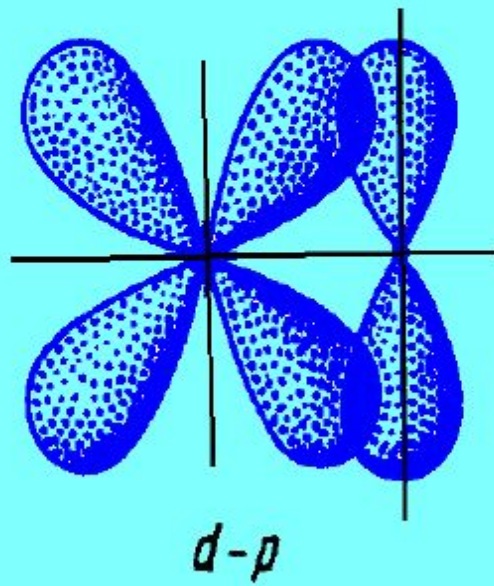
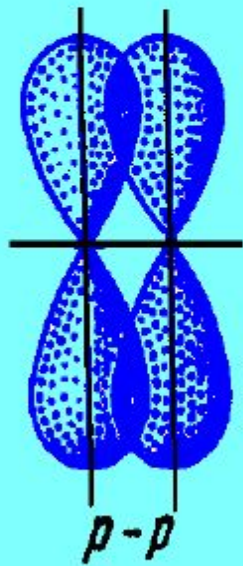
$d-d$

σ - СВЯЗЬ

Если перекрывание происходит вдоль линии соединяющей ядра атомов, то это σ - СВЯЗЬ.

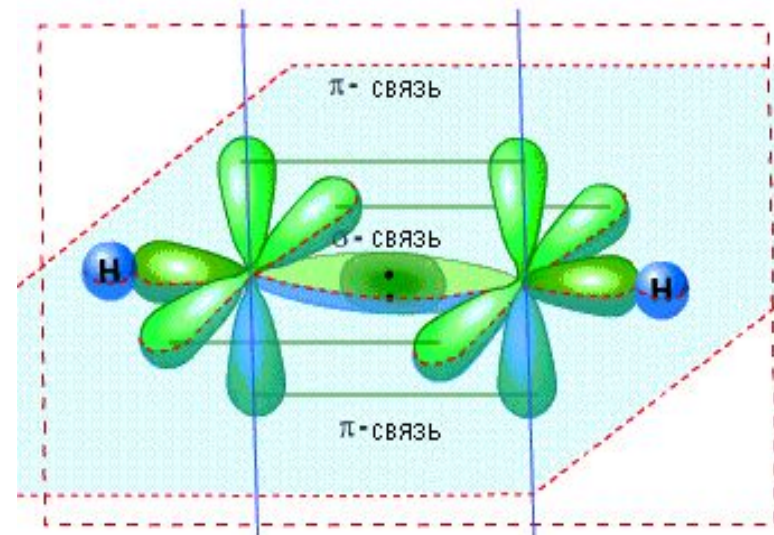
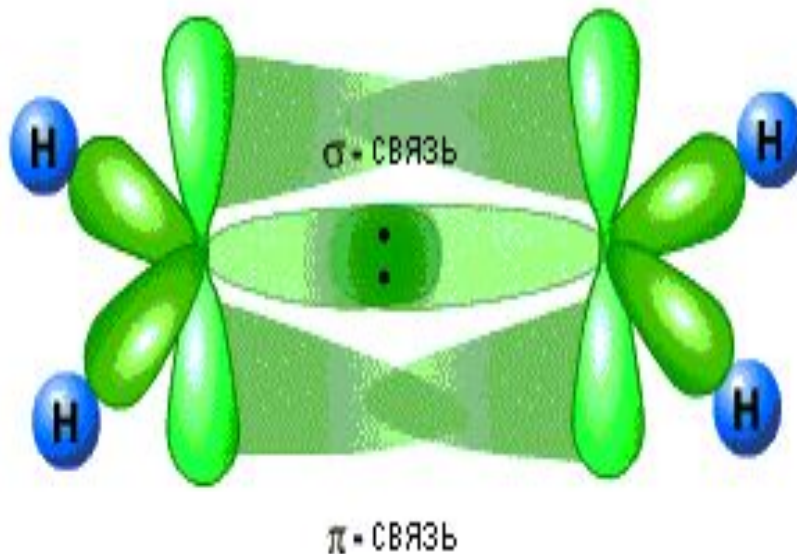


π – СВЯЗЬ



π – СВЯЗЬ

π – СВЯЗЬ возникает при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов.

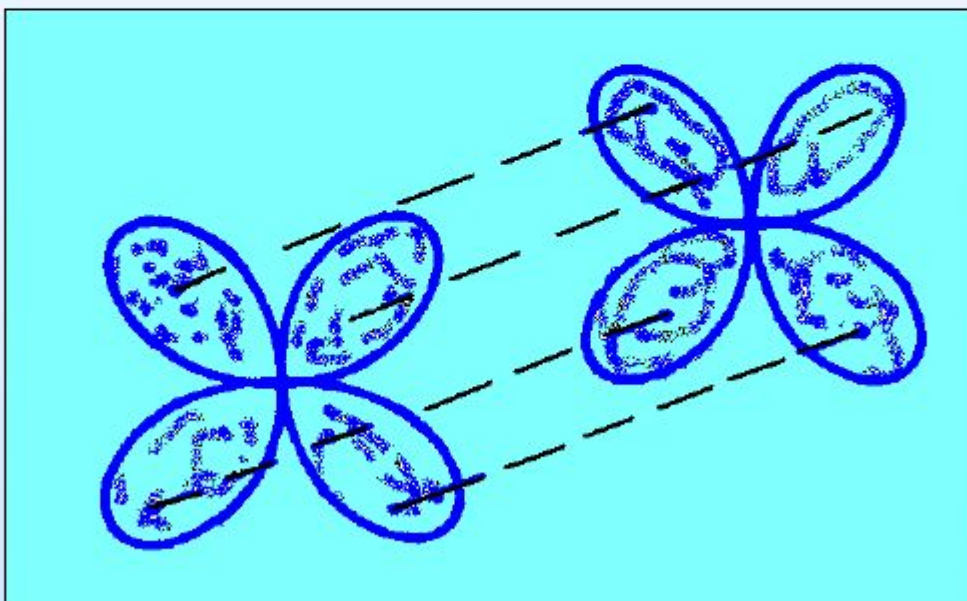


δ - СВЯЗЬ

δ - СВЯЗЬ образуется за счет перекрывания всех четырех лопастей d – электронных облаков расположенных в параллельных плоскостях.

δ -СВЯЗЬ

Связь, образованная перекрыванием d - орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется δ -СВЯЗЬЮ



Гибридизация атомных орбиталей

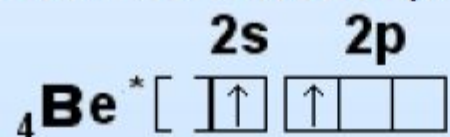
Гибридизация – это изменение первоначальной формы атомных орбиталей приводящее к образованию гибридных орбиталей одинаковых по форме и по энергии.

Гибридная орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра.

Число гибридных атомных орбиталей равно числу участвующих в гибридизации исходных атомных орбиталей (АО).

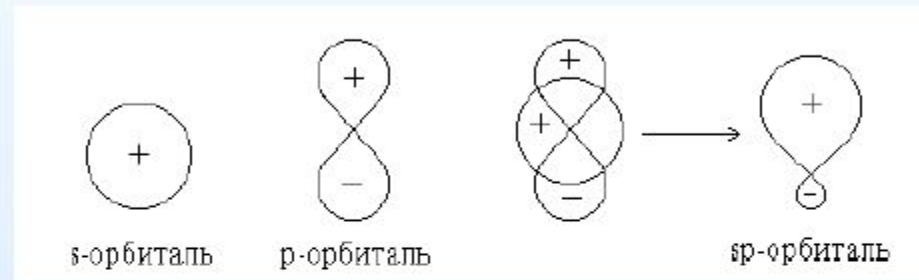
Рассмотрим образование химической связи в молекуле BeCl_2
и определим тип гибридизации в молекуле

Электронное строение атома бериллия: одна s- и одна p-орбиталь:

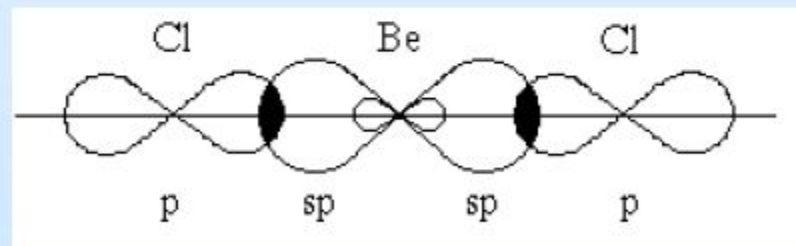


Под воздействием электронных облаков хлора атомные орбитали бериллия видоизменяются (происходит гибридизация). Гибридизацию одной s - и одной p -орбитали называют sp -гибридизацией.

Образование sp -гибридных орбиталей Be:

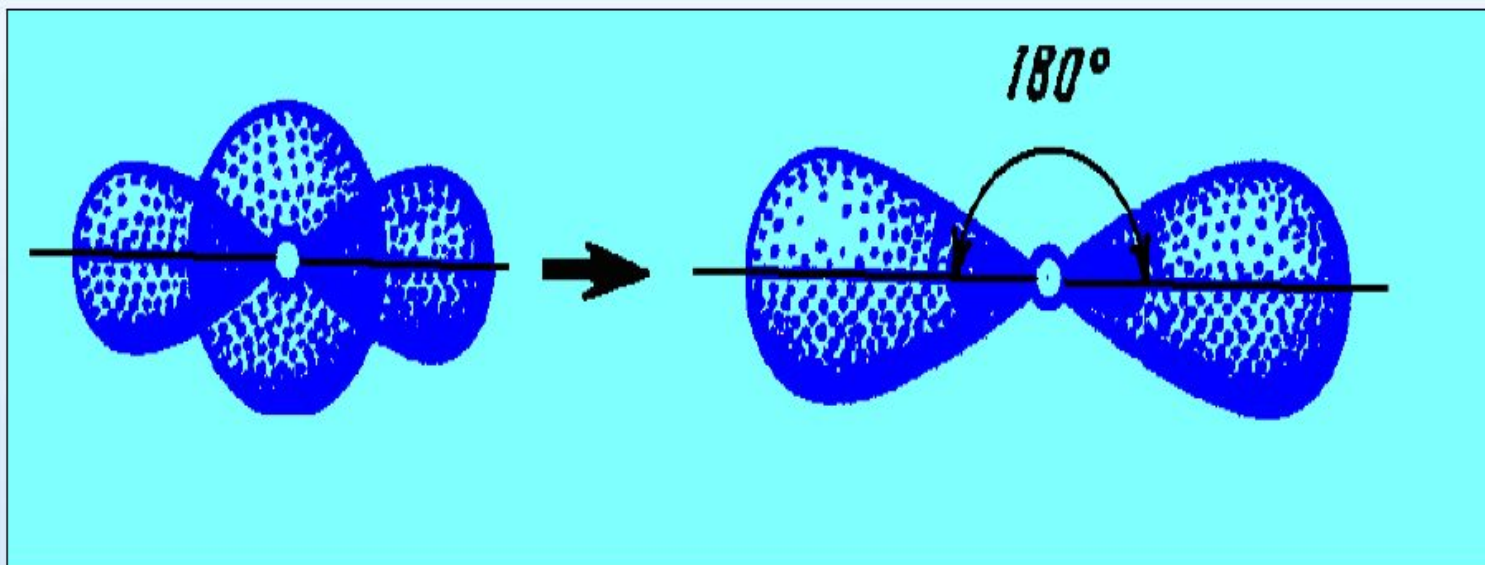


Две sp -орбитали в молекуле BeCl_2 ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы.

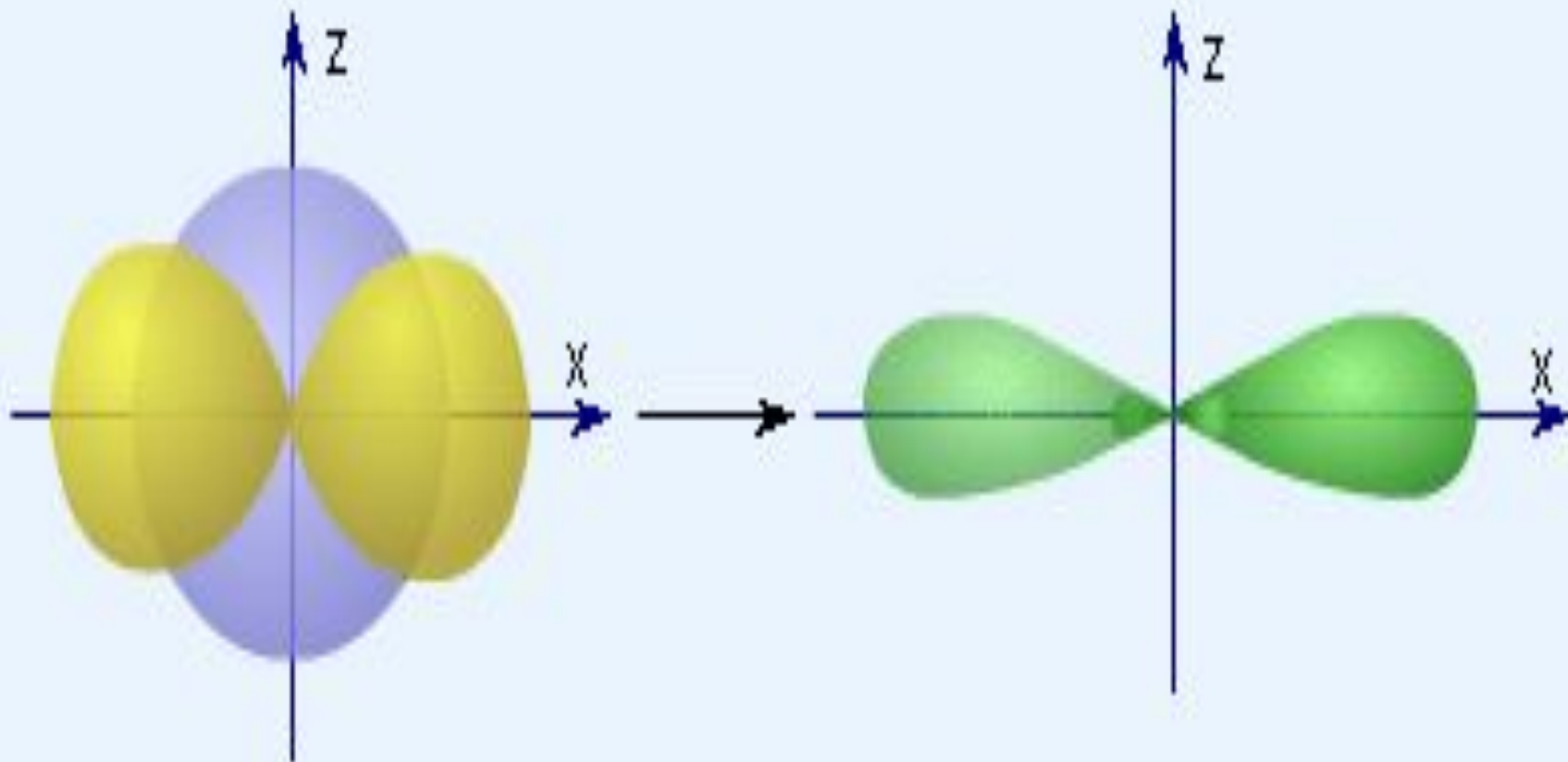


Перекрывание валентных АО атомов Cl с гибридными sp -атомными орбиталями бериллия в молекуле BeCl_2

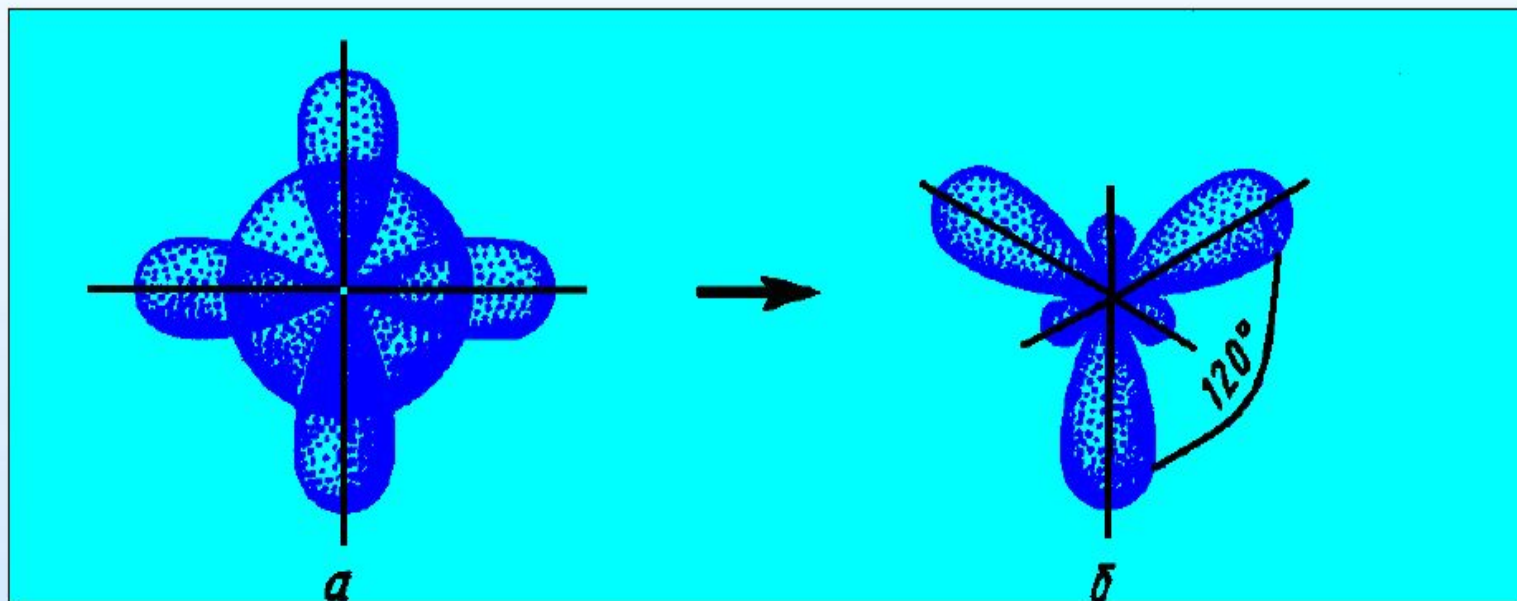
sp-гибридизация АО



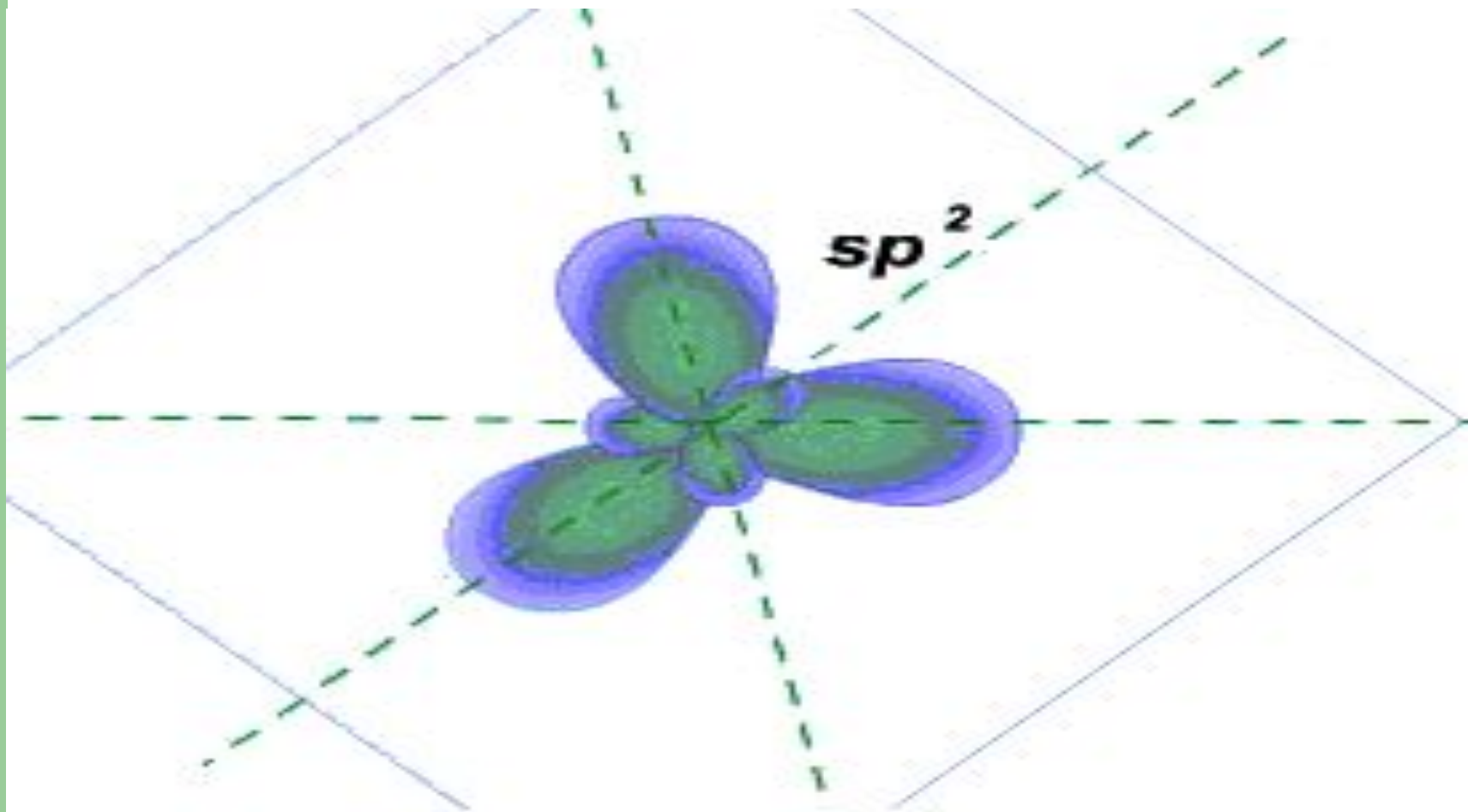
Тип гибридизации BeCl_2



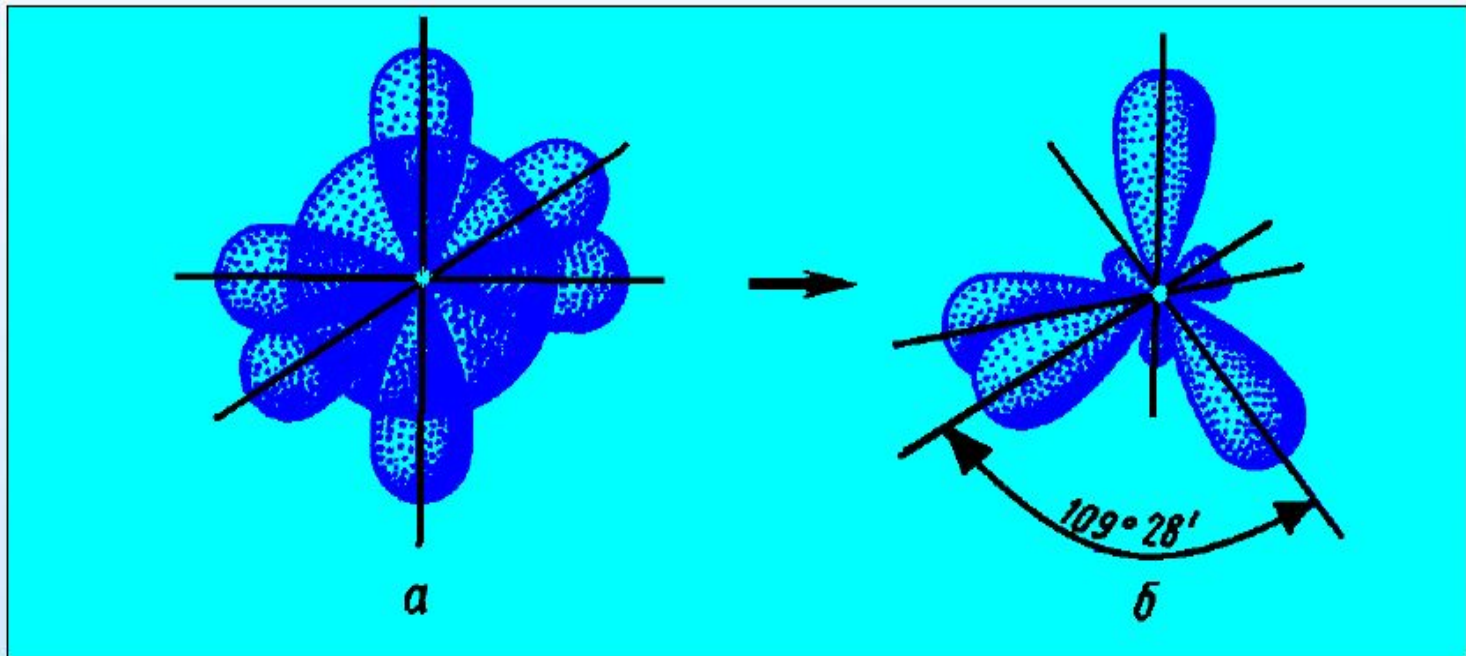
sp^2 –гибридизация АО



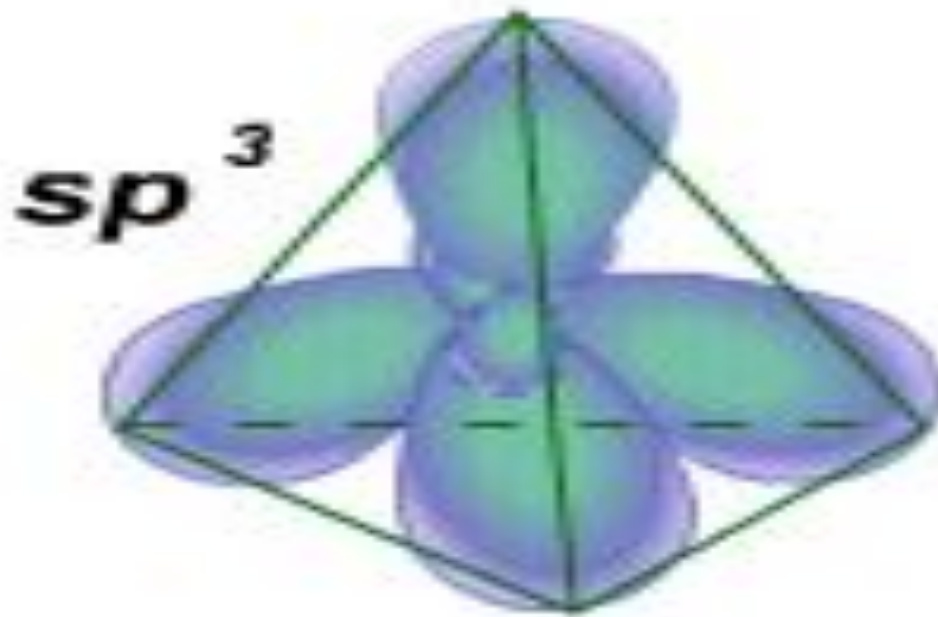
Тип гибридизации BCl_3



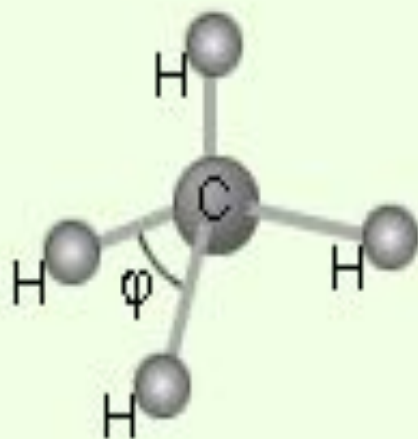
sp^3 –гибридизация АО



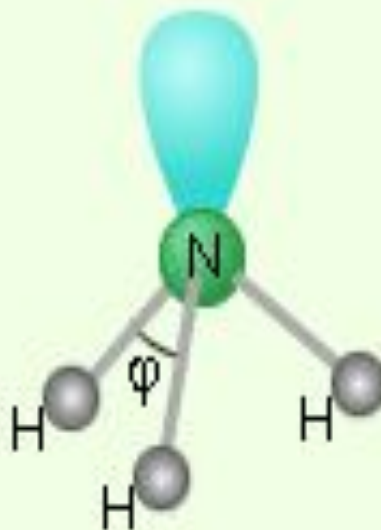
Тип гибридизации CH_4



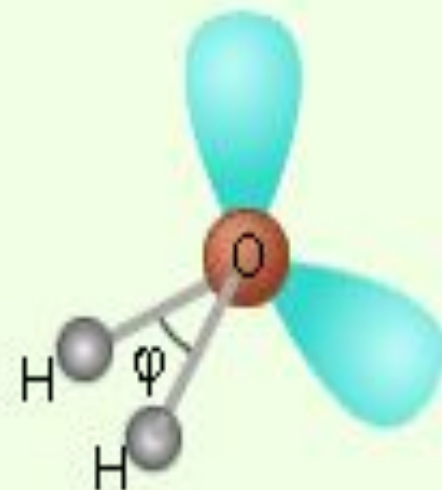
sp^3 - гибридизация



$$\varphi = 109,5^\circ$$




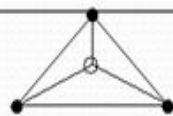
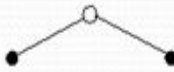
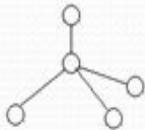
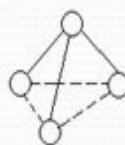
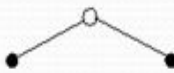
$$\varphi = 107,3^\circ$$



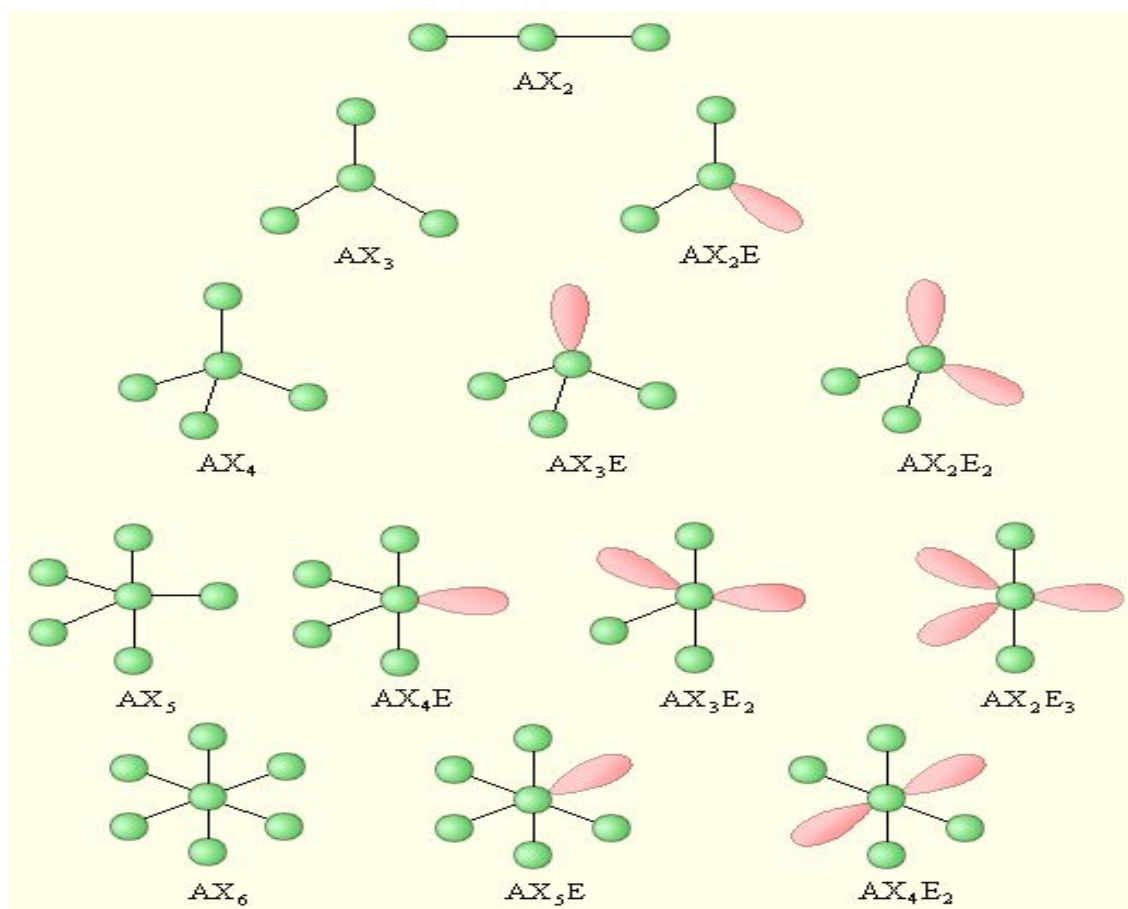
$$\varphi = 104,5^\circ$$

Влияние количества неподеленных пар на геометрию молекул.

Конфигурация молекул с ковалентными связями

sp	AB_2	Линейная		$BeCl_2, CO_2$
sp^2	AB_3	Треугольная		BCl_3
	AB_2	Угловая		$SnCl_2$
sp^3	AB_4	Тетраэдрическая		CH_4, CCl_4
	AB_3	Пирамидальная		NH_3, NF_3
	AB_2	Угловая		H_2O

Геометрические структуры сложных молекул по Гиллеспи



Как определить тип гибридизации?

- Нужно рассмотреть АО центрального атома в молекуле.
- В гибридизации участвуют АО, образующие σ – связи (по обменному или донорно-акцепторному механизму), и неподелённые электронные пары.
- АО, образующие π – связи, в гибридизации не участвуют!!!
- Сначала нужно образовать все σ – связи, π – связи следует образовывать только после того, как определены все σ – связи.

Достоинства МВС

1. МВС позволяет определить **максимальную ковалентность**.
(максимальное число валентных атомных орбиталей, способных участвовать в образовании связей).
2. МВС позволяет не только объяснить, но и предсказать **конфигурацию** (геометрическую модель) молекулы.

Недостатки МВС

1. МВС считает все связи локализованными, двухцентровыми.
2. МВС не может дать объяснение упрочнению химической связи в некоторых молекулах при ионизации. Например, во F_2 энергия связи 155 кДж/моль, а в F_2^+ 320 кДж/моль. В 2 раза больше! (Почему?)

Поляризация и поляризуемость химической связи

- *Смещение электронов, осуществляющих химическую связь, в сторону более электроотрицательного атома, называется **поляризацией химической связи**.*
- *Способность химической связи к поляризации называют **поляризуемостью химической связи**.*

Поляризуемость химической связи – способность химической связи приобретать дипольный момент (μ инд.) под действием внешнего электрического поля, обладающего напряженностью H .

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha^* H$$

α - поляризуемость;

H - напряженность электрического поля;

$\mu_{\text{инд}}$ - приобретенный дипольный момент.

Метод молекулярных орбиталей (ММО)

- В основе ММО лежит представление о химической связи как движении всех электронов в суммарном поле всех ядер молекулы.

Основные положения ММО

- При образовании молекула атомные орбитали преобразуются в молекулярные (МО). МО охватывают все ядра взаимодействующих атомов
- молекулярная орбиталь является линейной комбинацией атомных орбиталей (по σ – или π - типу)
- орбиталь, для которой характерно увеличение электронной плотности в междерном пространстве, называют **связывающей**
- орбиталь, для которой характерно обращение электронной плотности в междерном пространстве в ноль, называется **разрыхляющей**
- молекулярные орбитали заполняются по принципу минимума энергии (правило Хунда, запрет Паули)
- химическая связь возникает, если число электронов на связывающей орбитали больше числа электронов на разрыхляющей

Основные положения ММО

- **МО - делокализованные и многоцентровые.**
- **АО должны быть близкими по энергии, перекрываться в заметной степени, иметь подходящую симметрию.**
- **Из n АО образуется n МО (т. е., из каждой двух АО образуются две МО: одна – связывающая, другая – разрыхляющая).**
- **Энергия связывающей МО меньше энергии разрыхляющей МО.**

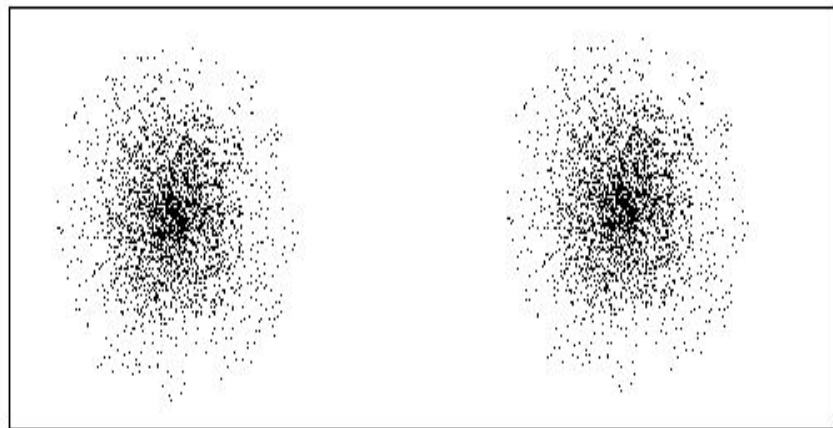
Основные положения ММО

- **Связывающая МО – МО**, энергия которой ниже энергии исходных АО.
- **Разрыхляющая МО - МО**, энергия которой выше энергии исходных АО.

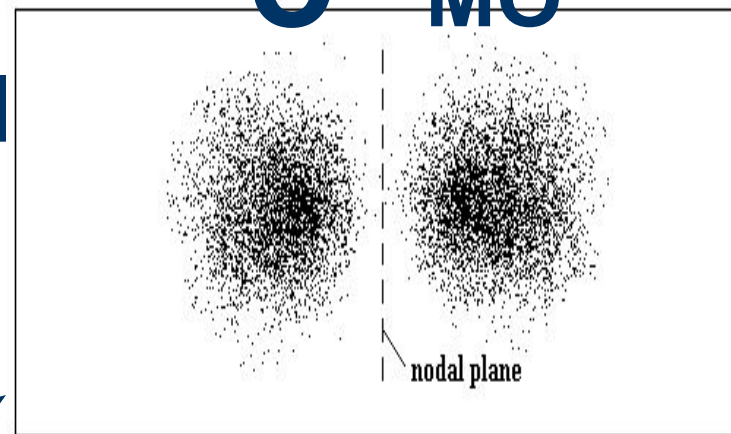
Модель образования σ^{cb} и σ^p МО

s AO

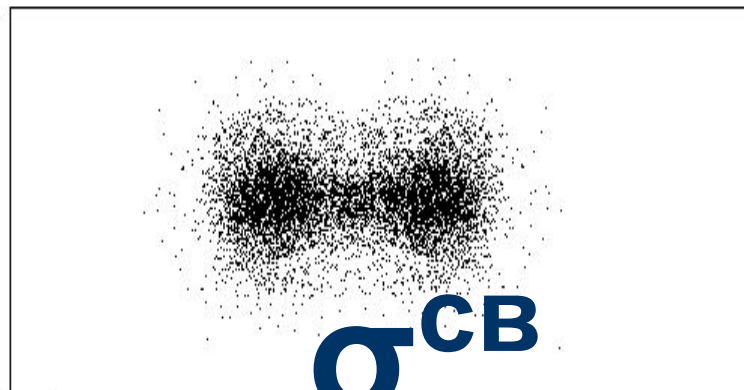
s AO



σ^p MO

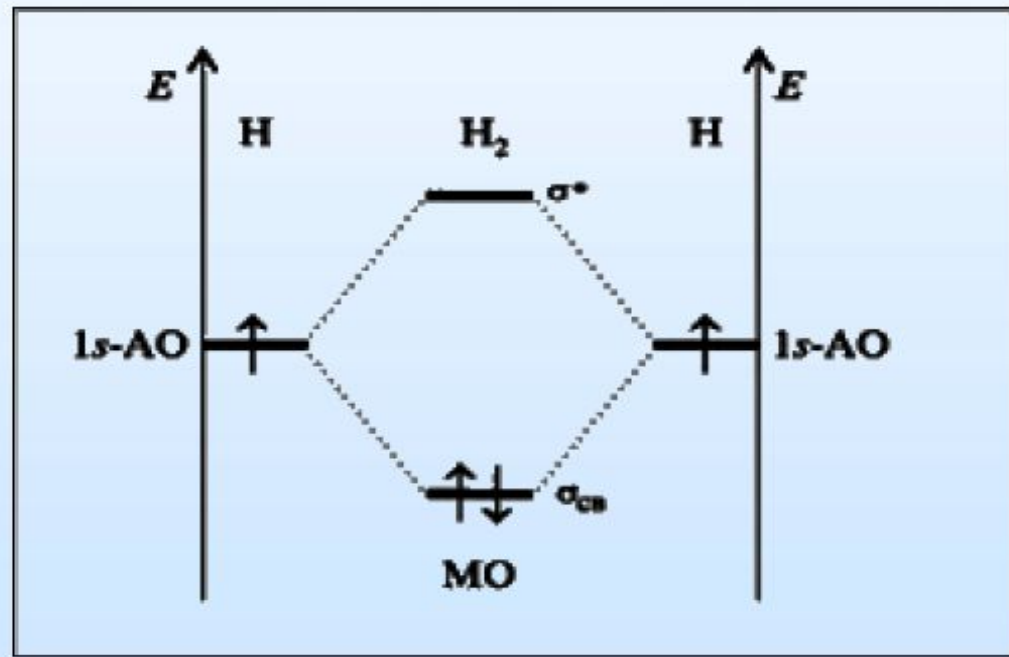


σ^{cb}



Метод МО, молекула H₂

Образование молекулы H₂ по методу молекулярных орбиталей



Метод МО, молекула H_2

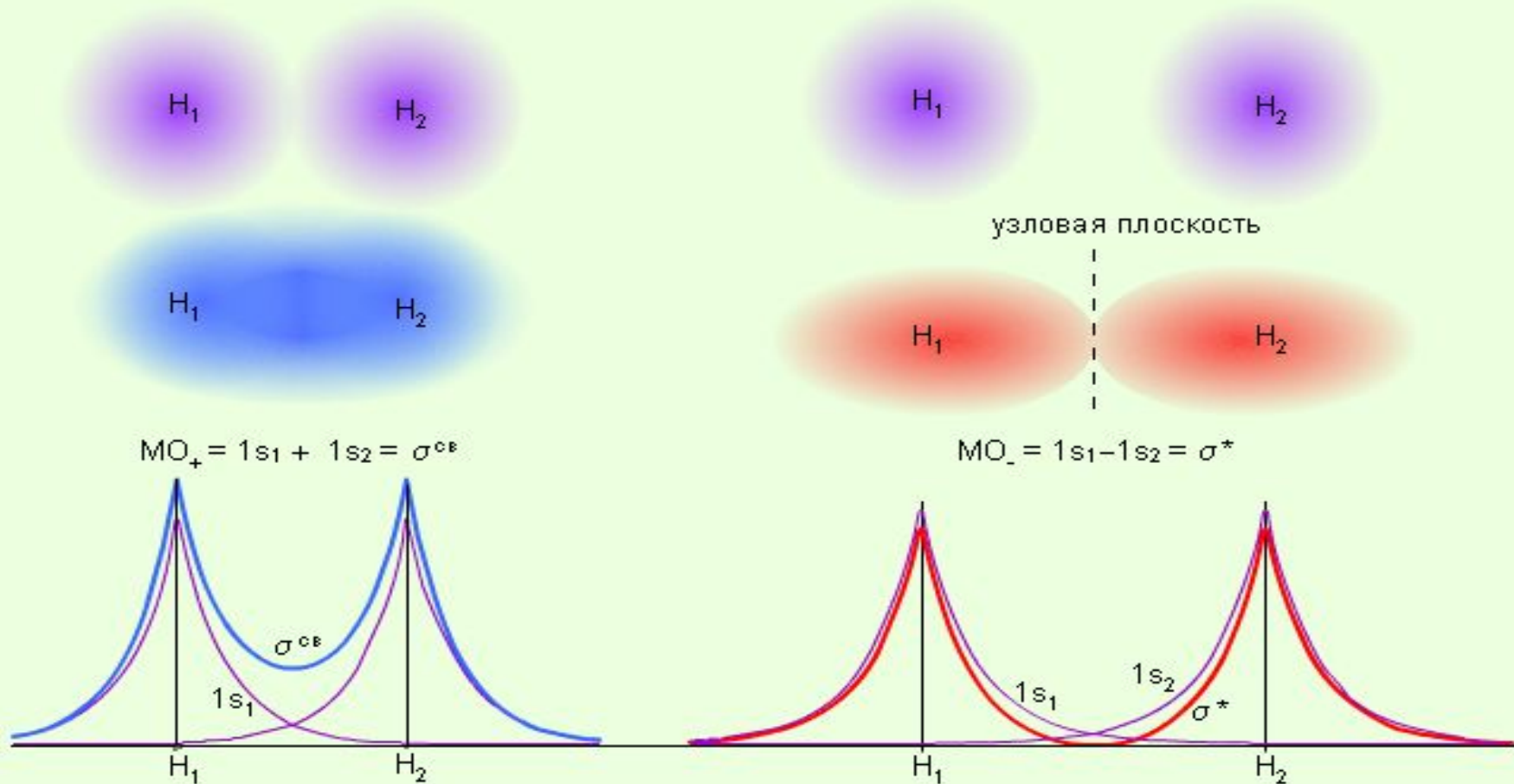
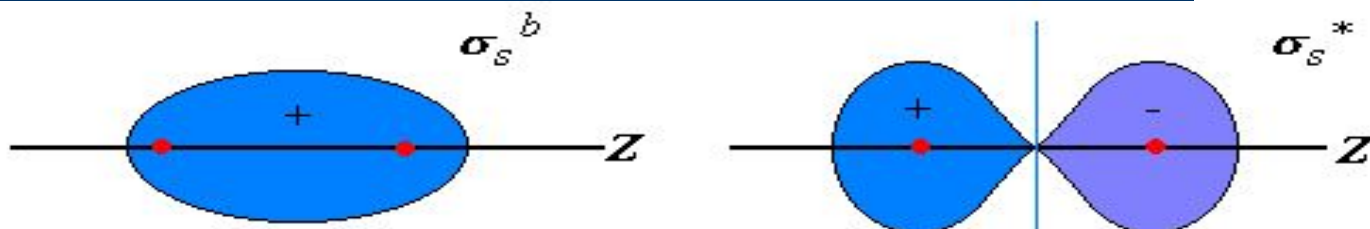


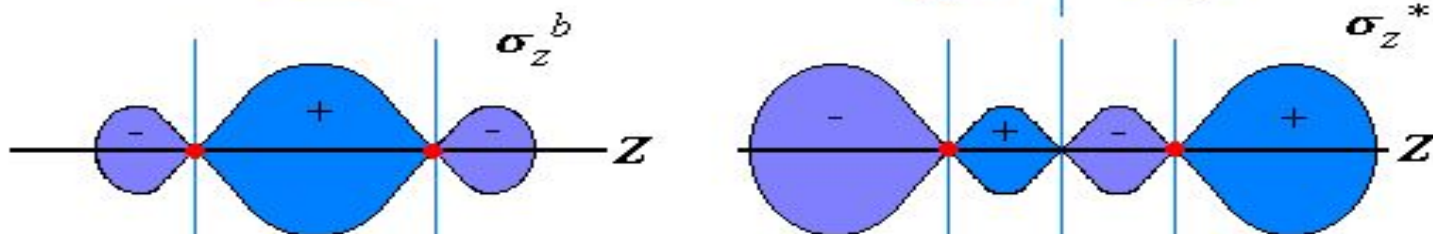
Схема образования σ и π

связывающих и разрыхляющих МО при комбинации атомных орбиталей

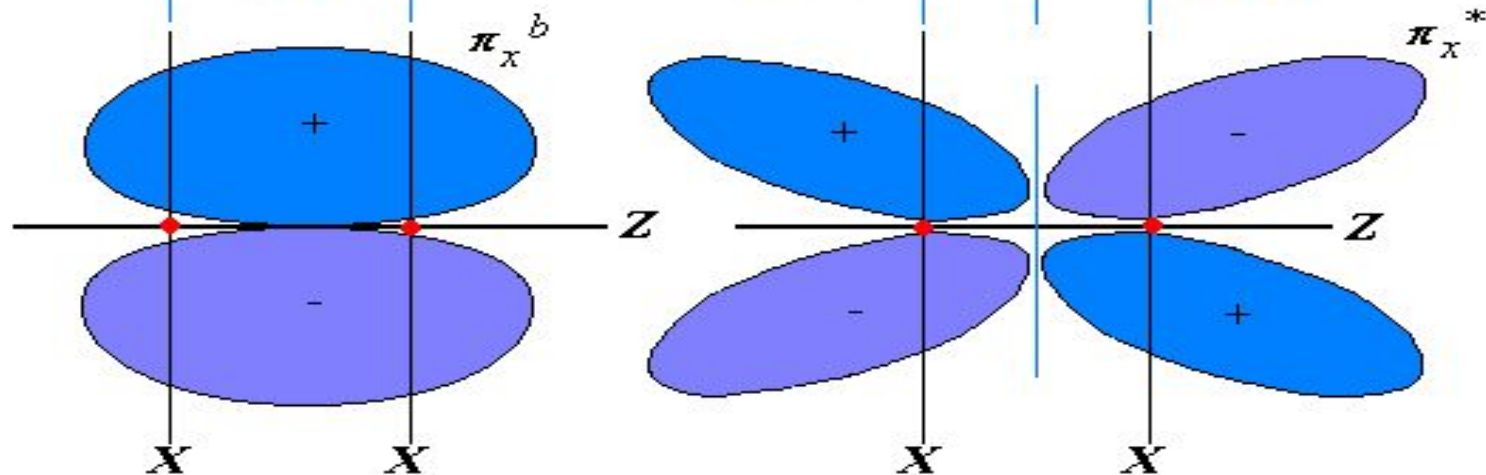
s и s



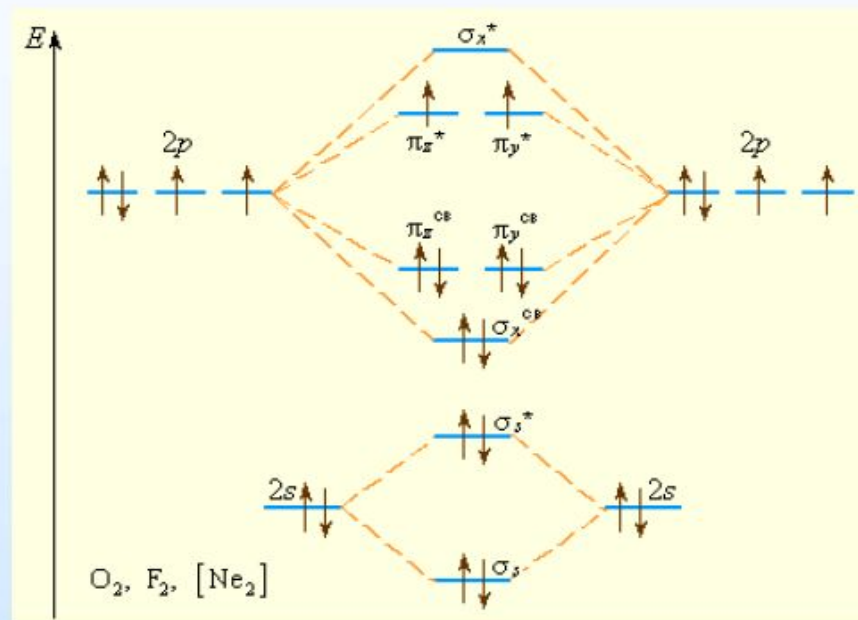
p_z и p_z



p_x и p_x



Рассмотрим образование молекулы O_2 по методу молекулярных орбиталей.



В молекуле по методу ММО есть два неспаренных электрона.

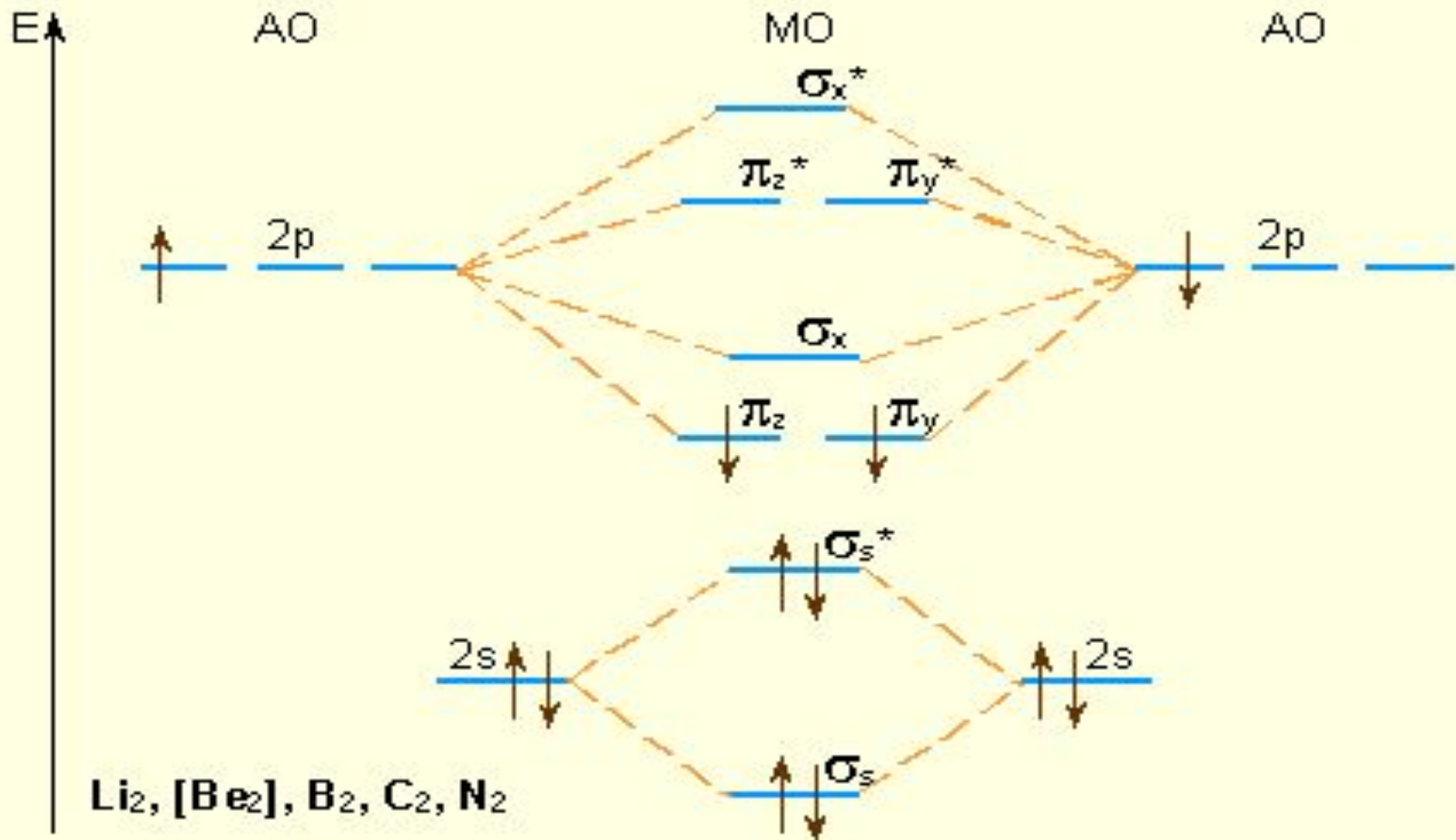
Это объясняет наличие магнитных свойств у молекул кислорода.

Двухатомные гомоядерные молекулы элементов второго периода

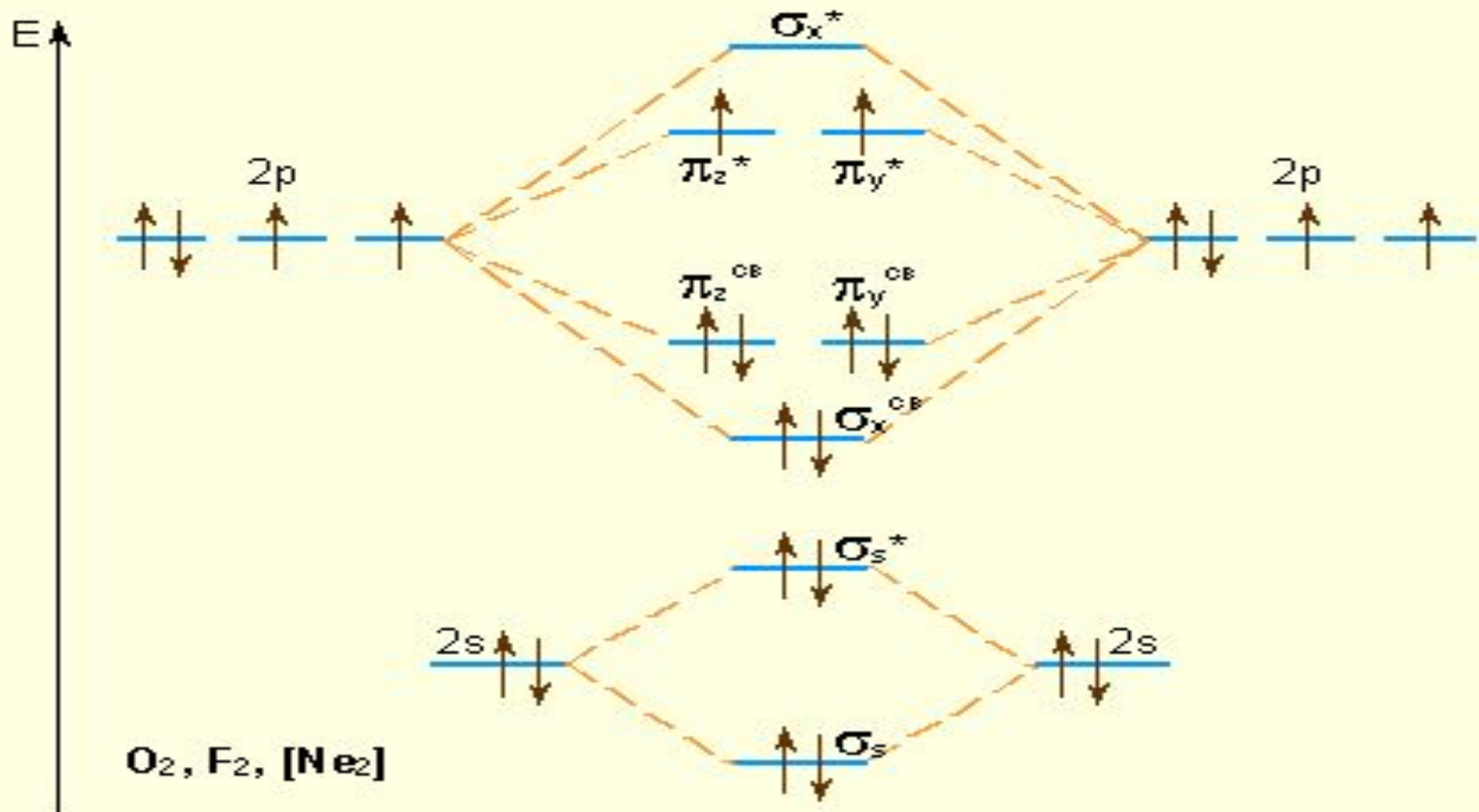
- валентные орбитали атомов одинаковы: $2s$ -, $2p_x$ - , $2p_y$ - , $2p_z$.
- $2s$ – орбитали при сложении образуют σ_s^{CB} - МО, при вычитании - $\sigma_s^{разр.}$.
- $2p_x$ – АО при сложении образуют связывающую МО – σ_x^{CB} , при вычитании – разрыхляющую МО - $\sigma_x^{разр.}$.

- $2p_z$ АО при сложении образуют $\pi_z^{\text{связ.}}$ – и $\pi_z^{\text{разр.}}$ – МО. Аналогично $2p_y$ – АО образуют $\pi_y^{\text{связ.}}$ – и $\pi_y^{\text{разр.}}$ – МО.
- $\pi_z^{\text{связ.}}$ – и $\pi_y^{\text{связ.}}$ – МО по энергии одинаковы, также $\pi_x^{\text{разр.}}$ – и $\pi_y^{\text{разр.}}$ – МО имеют равную энергию и располагаются на диаграмме на одном уровне.
- Из 8 АО получаем 8 МО.

Метод МО



Метод МО



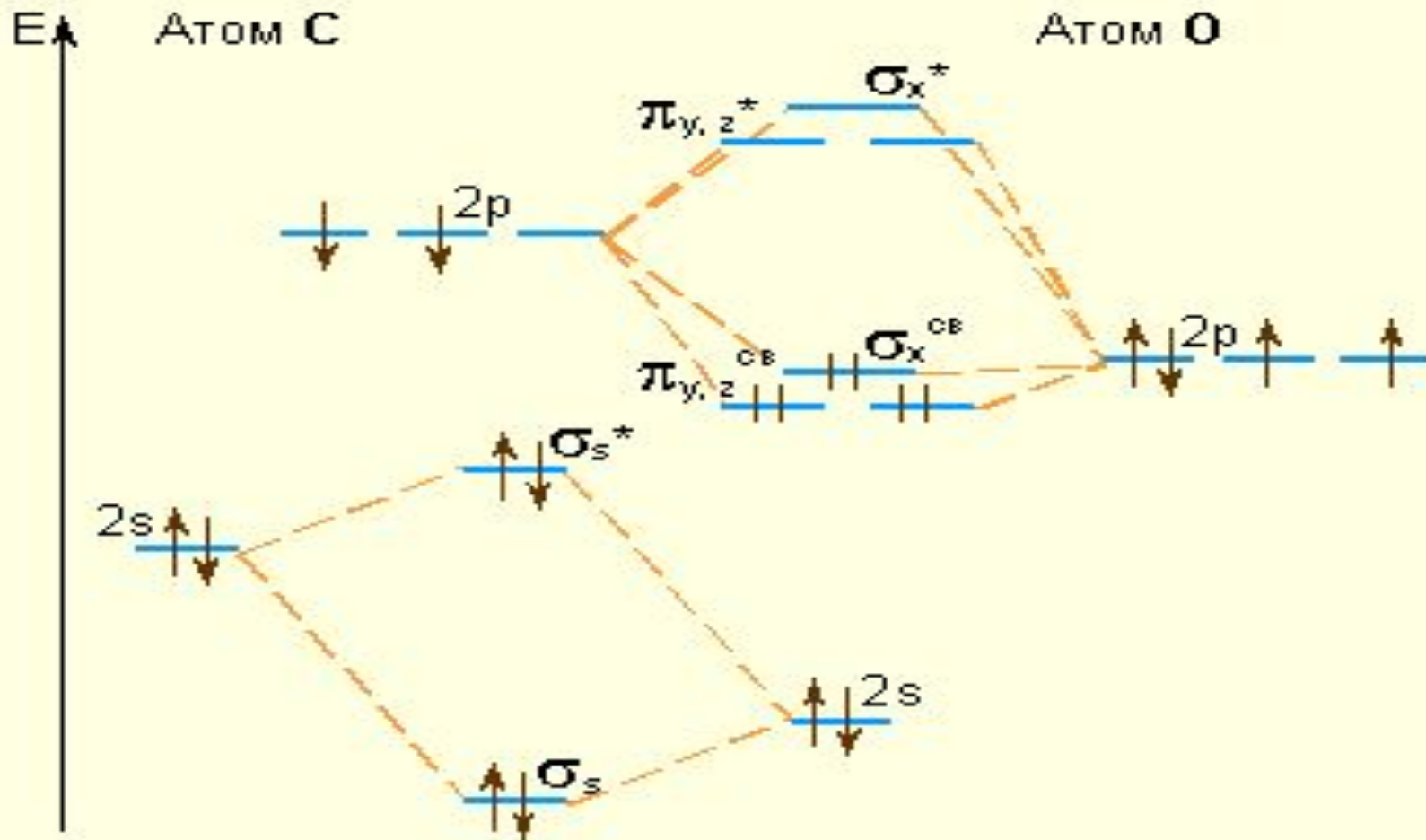
ММО объясняет изменение прочности связи при ионизации молекул.

- Удаление связывающего электрона (например, из V_2 , C_2 , N_2) приводит к уменьшению энергии связи.
- Удаление электрона с разрыхляющей орбитали (например, из O_2 и F_2) приводит к упрочнению связи (**повышению $E_{св}$**).
- Добавление электрона на связывающую МО увеличивает, а на разрыхляющую МО уменьшает энергию связи.

Двухатомные гетероядерные молекулы

- в связывающую МО большой вклад вносят АО более ЭО-го атома, а в разрыхляющую МО – АО менее электроотрицательного атома. Поэтому электронная плотность связывающих электронов сильно смещена к более ЭО-му атому, а электронная плотность разрыхляющих электронов – к менее ЭО-му.
- Т.о. **МО не симметричны.**

Метод МО



Трёхатомные линейные молекулы

Энергетическая диаграмма молекулы BeH_2

- Орбитали более отрицательных атомов водорода ($1s$) лежат ниже АО атома Be ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$).
- $1s$ – АО двух атомов водорода образуют σ – связи с $2s$ и $2p_x$ – АО атома бериллия.
- $2p_y$ и $2p_z$ – АО бериллия в образовании связей не участвуют и остаются в молекуле с той же энергией. Это несвязывающие МО – $\pi_y^{\text{несв.}}$ и $\pi_z^{\text{несв.}}$.

Достоинства ММО

ММО позволяет:

- 1) рассчитать распределение электронной плотности в молекуле;
- 2) определить энергию связи;
- 3) кратность связи;
- 4) объяснить электронные спектры молекул;
- 5) объяснить магнитные свойства молекул.

Общее в МВС и ММО

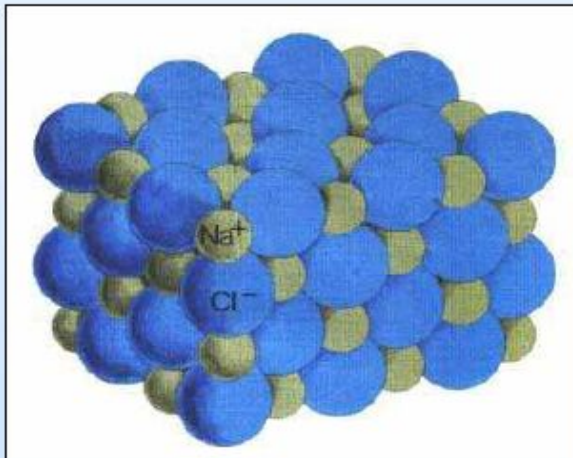
- Химическая связь - обобщение электронов.
- Для образования связи необходимо перекрывание орбиталей.

Различие МВС и ММО

- 1) ММО основывается на делокализации не только π - , но и σ – связей. В МВС связь – двухцентровая.
- 2) Согласно МВС связь двухэлектронная. В ММО нет этого ограничения.
- 3) МВС чётко противопоставляет два механизма образования химической связи в отличие от ММО.

Ионная связь

Ионная связь - предельный случай полярной ковалентной связи, при которой более электроотрицательный элемент практически полностью присоединяет к себе электронную пару и становится анионом, а менее электроотрицательный атом отдает электроны и становится катионом.



Ионная связь

- **Энергия связи определяется силами электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов**
- **Ионные соединения состоят из огромного числа ионов, связанных в одно целое силами электростатического притяжения**

Ненасыщаемость и ненаправленность

- **Правило Магнуса – Гольдшмидта:** координационное число для данного иона (шара) определяется тем, сколько противоионов (жестких шаров) можно вокруг него разместить, т. е. зависит от ионного радиуса.

Ненасыщаемость и ненаправленность

- **Ион притягивает независимо от направления неограниченное число противоположно заряженных ионов из-за сил электростатического взаимодействия.**
- **Взаимное отталкивание противоионов ограничивает их число в окружении каждого иона.**

Ионная связь

- Ионные соединения при обычных условиях – твердые и прочные, но хрупкие вещества
- При плавлении и растворении в воде они распадаются на ионы (электролитическая диссоциация) и проводят электрический ток, т. е. являются электролитами.

Водородная связь

- *Водородная связь это связь между сильно электроотрицательными атомами посредством атома водорода.*
- *Водородная связь осуществляется только между атома водорода и атомами фтора, кислорода, азота, реже хлора, серы, углерода.*

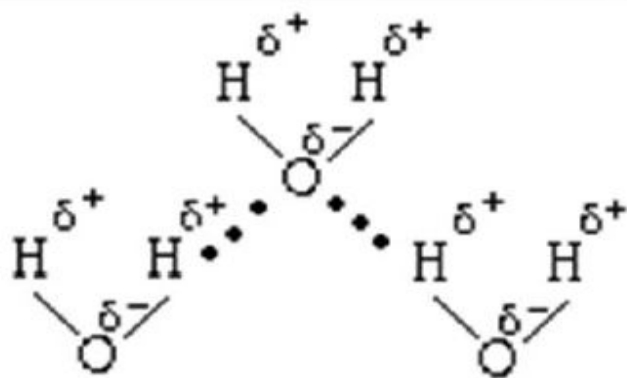
Водородная связь

www.edu.ru

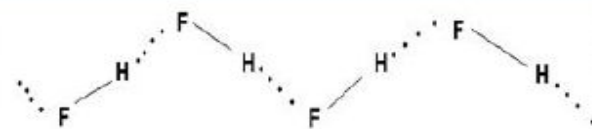
- $X - H \dots Y$
- $H_2O \dots H - O - H$
- $F - H \dots F - H$

Водородная связь

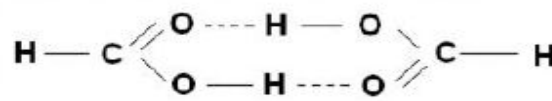
- является результатом электростатического (невалентного) взаимодействия ковалентно связанного атома водорода одной молекулы с неподеленной парой электронов атома с большой электроотрицательностью другой молекулы. Водородная связь может возникать и между отдельными участками одной большой молекулы.



$(\text{H}_2\text{O})_n$

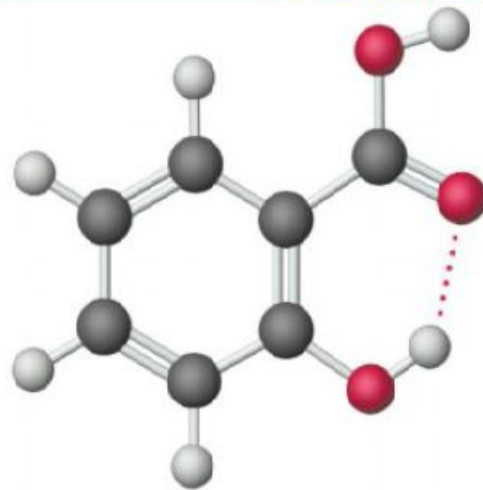


$(\text{HF})_n$

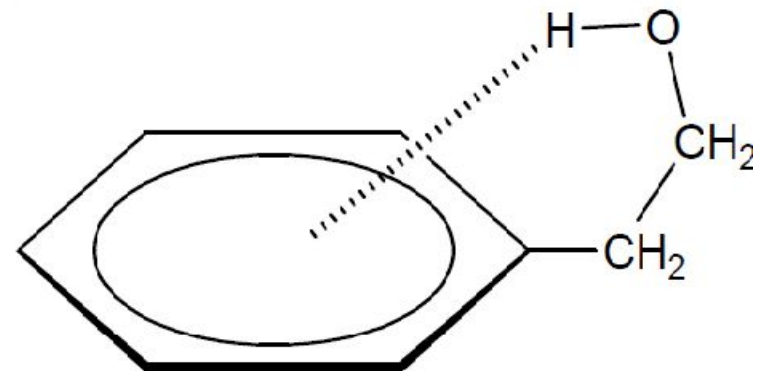
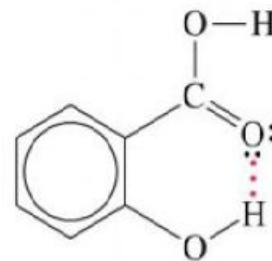


$(\text{CH}_3\text{COOH})_2$

Внутримолекулярная водородная связь

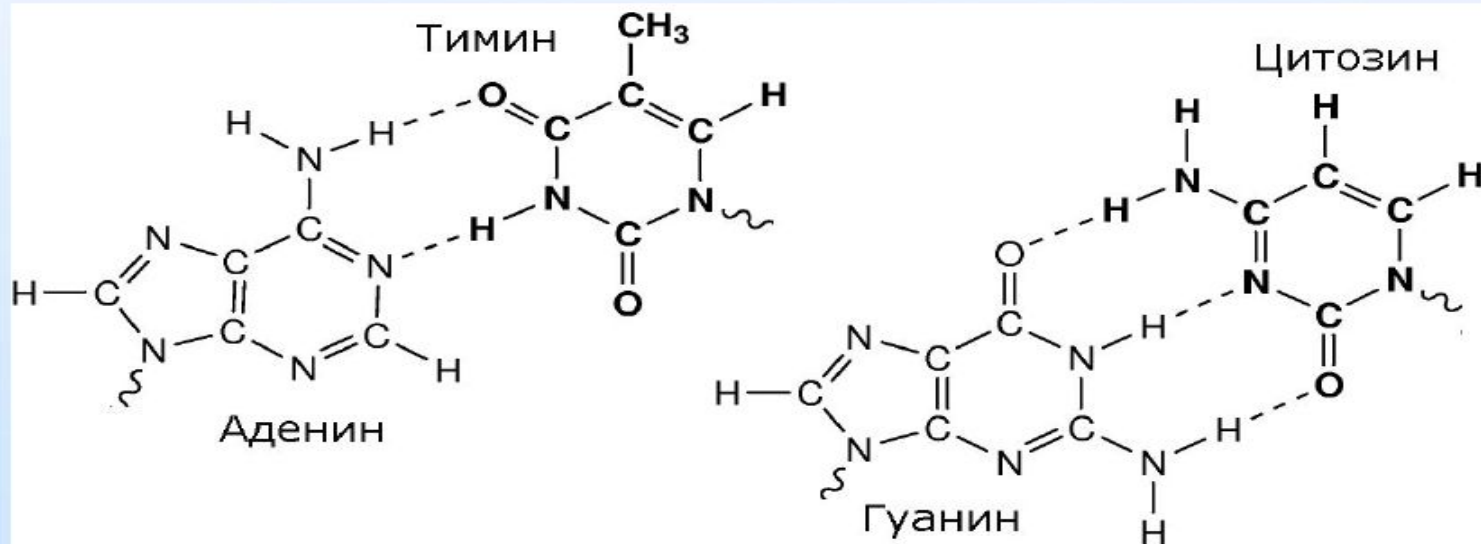
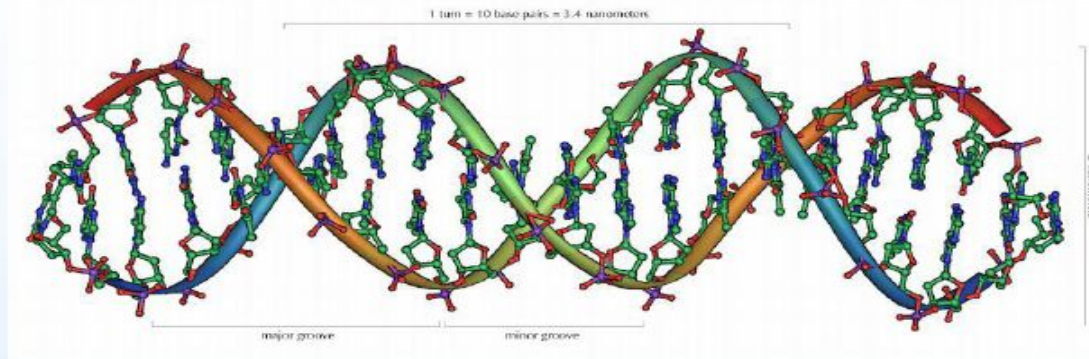


Салициловая кислота



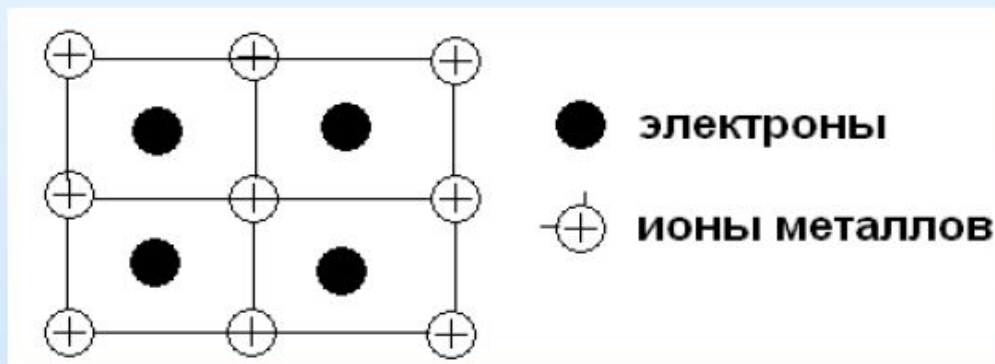
β -Фенилэтиловый спирт
(2-фенилэтанол)

Водородная связь в ДНК



Металлическая связь

Металлическая связь - связь в металлах и сплавах за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных катионов, которые располагаются в узлах кристаллической решетки, и свободных электронов.



Металлическая связь

Особенности

1. Высокая электропроводность и теплопроводность.
2. Высокое координационное число атомов.

Металлическая связь

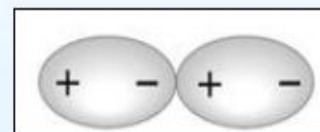
- Описывают только с помощью ММО - ***зонной теорией кристаллов.***
- Зона, занятая валентными электронами - ***валентная зона (ВЗ).***
- Зона, расположенная по энергии выше валентной зоны (вакантная зона) называется ***зоной проводимости (ЗП).***

Металлическая связь

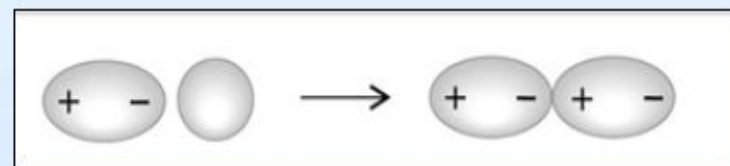
- Между валентной зоной и зоной проводимости - зона, в которой нет разрешённых уровней – **запрещённая зона (ЗЗ)**.
- Если ширина ЗЗ больше 3 эВ, то кристалл является **диэлектриком**; 1,1 – 3 эВ – **полупроводником**. Если ЗЗ отсутствует, то вещество является **проводником**.
- Все металлы - проводники (в них ЗЗ нет).

Межмолекулярное взаимодействие

ориентационное – взаимодействие между полярными молекулами
(диполь – дипольное)



индукционное - взаимодействие между полярной и неполярной молекулами
(постоянный диполь – наведенный диполь)



дисперсионное - взаимодействие между неполярными молекулами
(мгновенный диполь – наведенный диполь)

