



Лекция 4

Химическая связь.

Типы и характеристики химической связи.

Метод валентных связей (МВС).

Метод молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



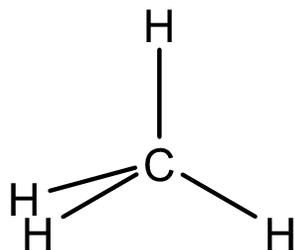
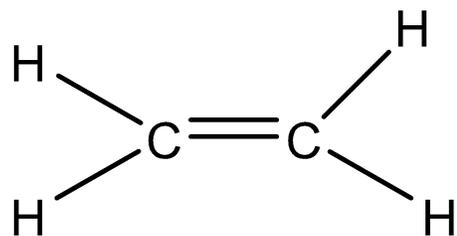
Вальтер Коссель (1888-1956)



Гильберт Ньютон Льюис (1875-1946)

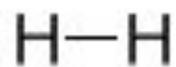


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

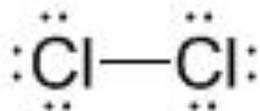


$$\Psi(\text{AB}) = \Psi_{\text{A1}}\Psi_{\text{B2}} + \Psi_{\text{A2}}\Psi_{\text{B1}}$$

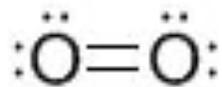
Структурные формулы молекул:



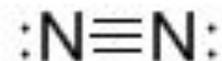
водорода



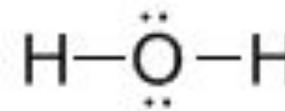
хлора



кислорода



азота



воды



Термин «химическое строение» введено А.М. Бутлеровым в 1861 году. Также он заложил основы теории химического строения.

Положения теории химического строения молекул

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.
2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.
3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от «химического строения», то есть от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Химическая связь – это совокупность взаимодействий атомов, приводящая к образованию устойчивых систем (молекул, комплексов, кристаллов и др.). Химическая связь возникает, если в результате перекрывания электронных облаков атомов происходит уменьшение полной энергии системы.





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

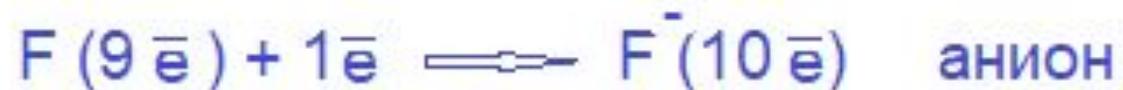


Ионная химическая связь – это связь, образовавшаяся за счет электростатического притяжения катионов (положительно заряженных ионов) к анионам (отрицательно заряженных ионов).

Ионная связь возникает:

1. Между атомами, имеющими большую разность электроотрицательности ($\Delta \chi > 2$);
2. Между атомами наиболее активных металлов и неметаллов;

При образовании ионной связи атом металла отдает свои электроны атому неметалла, при этом каждый из атомов получает завершённый энергетический уровень.

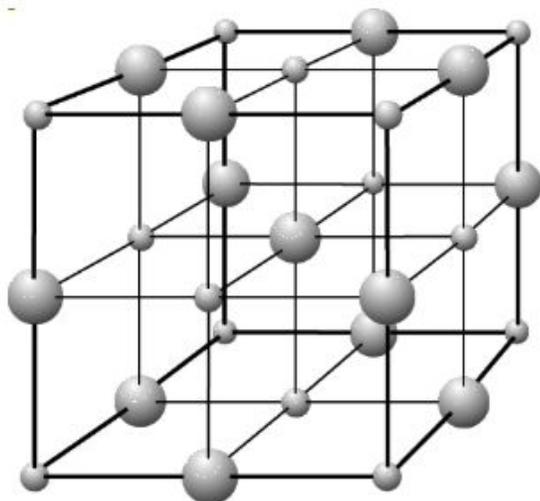




СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физические свойства веществ с ионной кристаллической решеткой:

1. тугоплавкие;
2. Нелетучие;
3. Твердые, но хрупкие;
4. Многие растворимы;
5. В растворах и расплавах проводят электрический ток.



Кристаллическая решётка хлорида натрия



Кристалл хлорида натрия



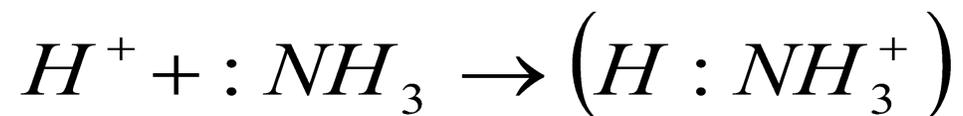
Ковалентная связь - это связь между атомами, возникающая за счет образования общих электронных пар.

Механизм образования ковалентной связи может быть различным:

1. Обменный – когда каждый из взаимодействующих атомов предоставляет по одному неспаренному электрону на образование общей электронной пары;



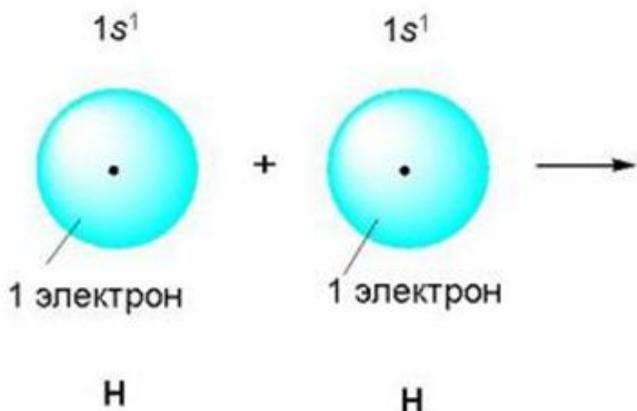
2. Донорно-акцепторный механизм, когда один атом предоставляет неподеленную электронную пару (донор), а второй – вакантную орбиталь (акцептор).





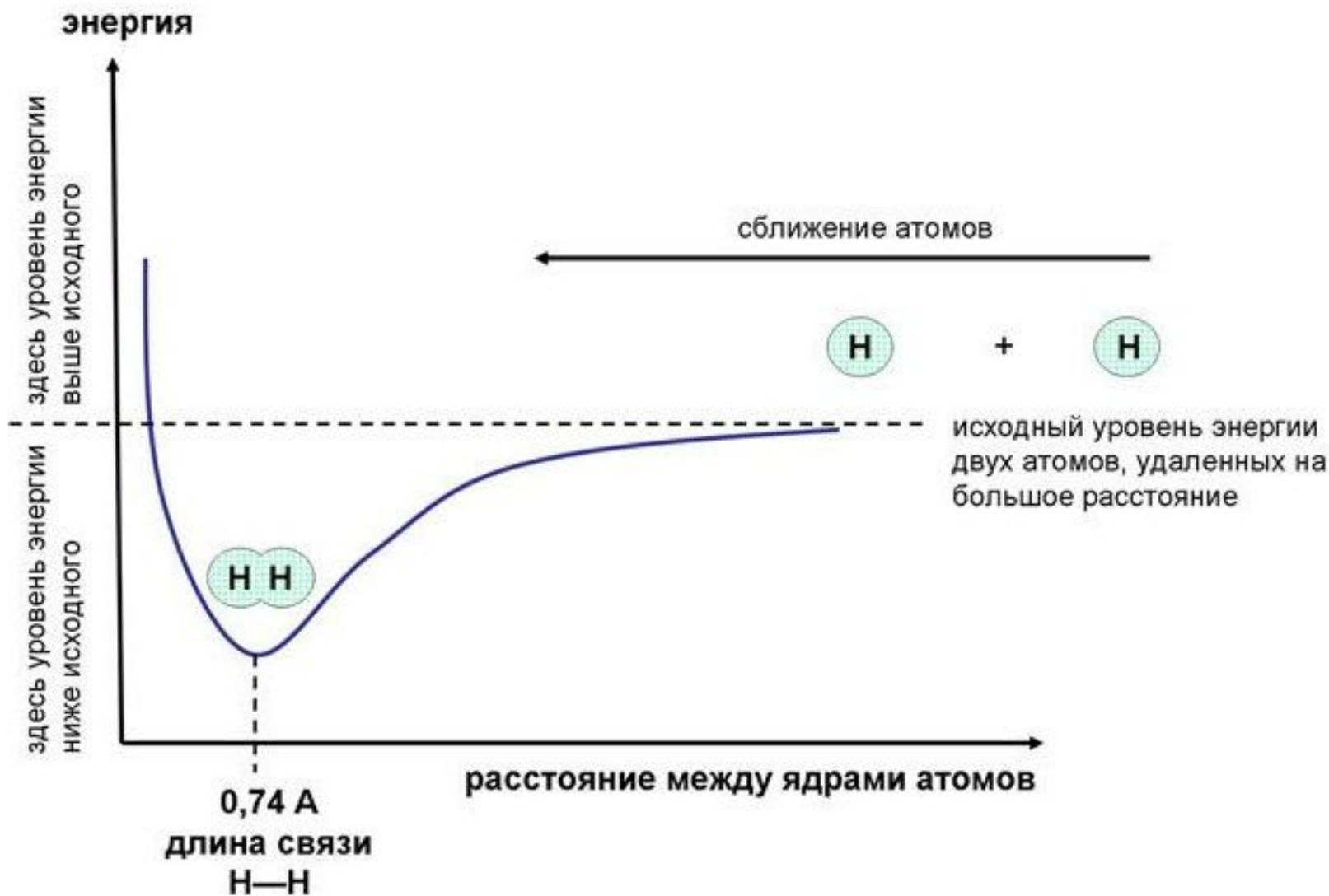
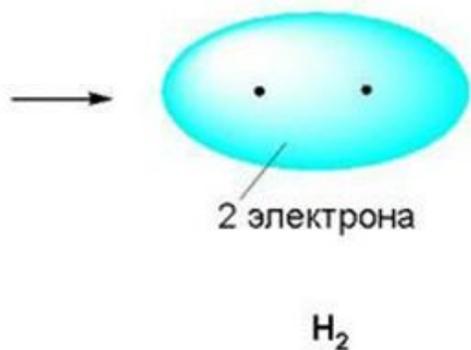
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

атомные орбитали (АО)



молекулярная орбиталь (МО)

аналог гелиевой оболочки $1s^2$



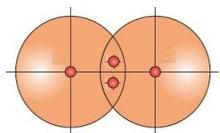


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Число общих электронных пар равно числу связей между двумя атомами, или кратности связи.

1. Простая (одинарная) связь образуется за счет перекрывания электронных облаков по линии, соединяющей центры атомов (σ -связь):

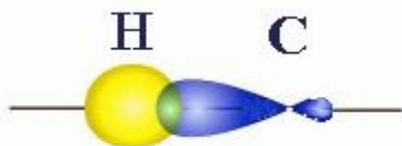


H_2 σ -связь($s-s$);



$C-C$ σ -связь($p-p$)

σ -связь C-C



$H-C$ σ -связь($s-p$)

σ -связь C-H

2. Двойная связь содержит одну σ -связь и одну π -связь. π -связь образуется за счет бокового перекрывания p - и d -орбиталей;
3. Тройная связь содержит одну σ -связь и две π -связи;
4. Полуторная связь (электронные облака «размазаны» между тремя и большим числом атомов.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

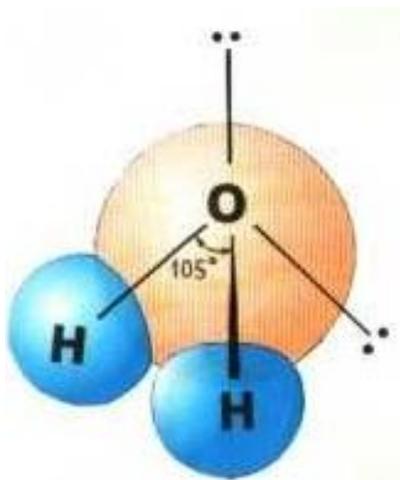
Параметры ковалентной связи:

1. Направленность – это такое размещение электронной плотности между атомами, которое определяется расположением в пространстве валентных орбиталей и обеспечивает их максимальное перекрывание.

Электронные орбитали имеют разные формы и разную ориентацию в пространстве, поэтому их взаимное перекрывание может происходить разными способами. В зависимости от этого различают σ - и π -связи.

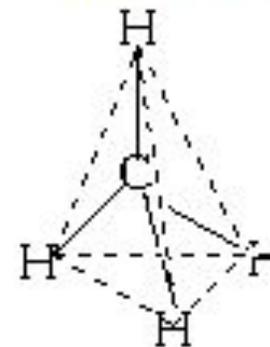
Количественно направленность связи выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах.

Например:



угол ClBeCl равен 180°

В молекуле CH_4

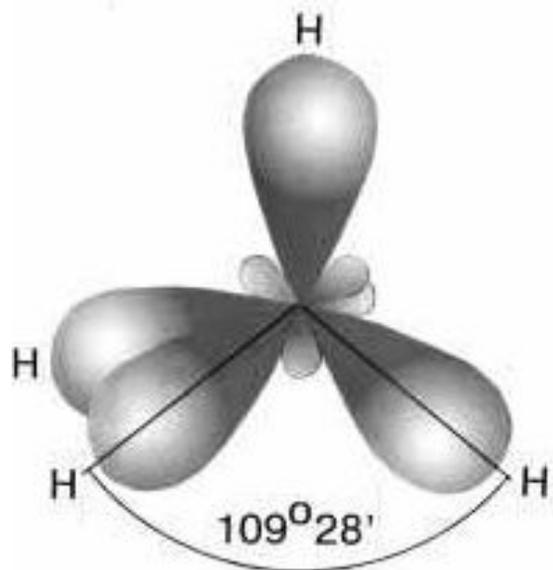


угол HCH $109^\circ 28'$



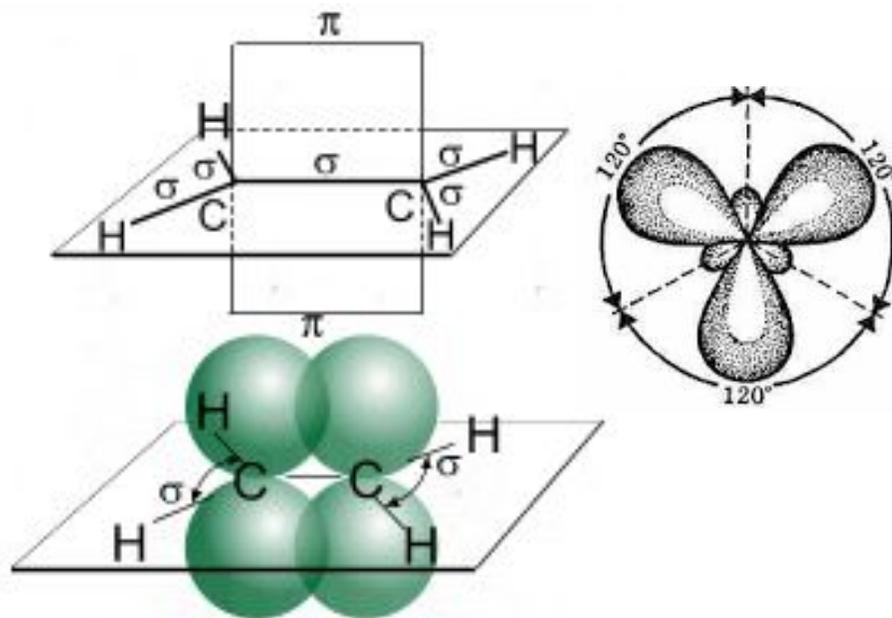
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

2. Энергия связи – это количество энергии, которую нужно затратить на разрыв 1 моль связи. Это мера прочности химической связи. Ее величина определяется работой, которую необходимо затратить для разрушения связи.

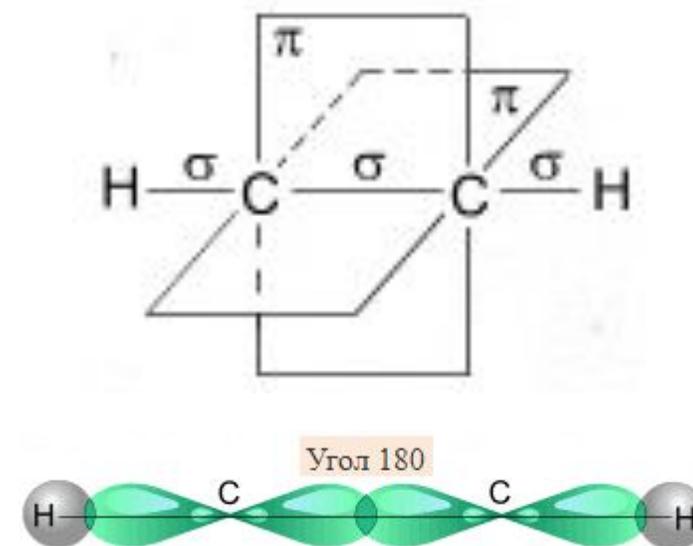


четыре sp^3 -гибридные орбитали молекулы CH_4

Энергия σ -связи C – C составляет 348 кДж/моль



Энергия C = C связи равна 620 кДж/моль, а π -связи составляет 256,5 кДж/моль

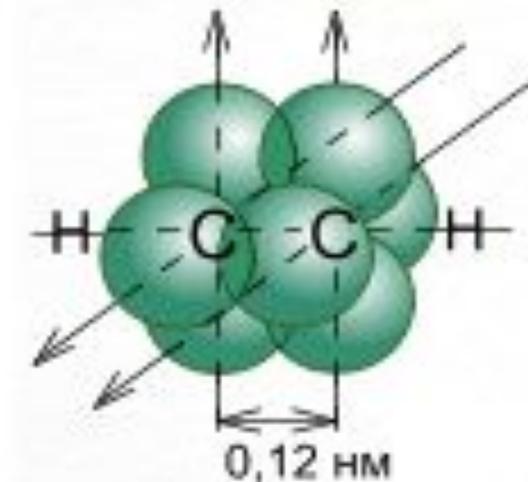
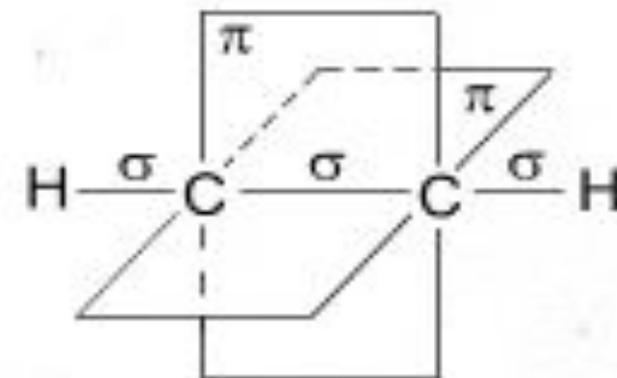
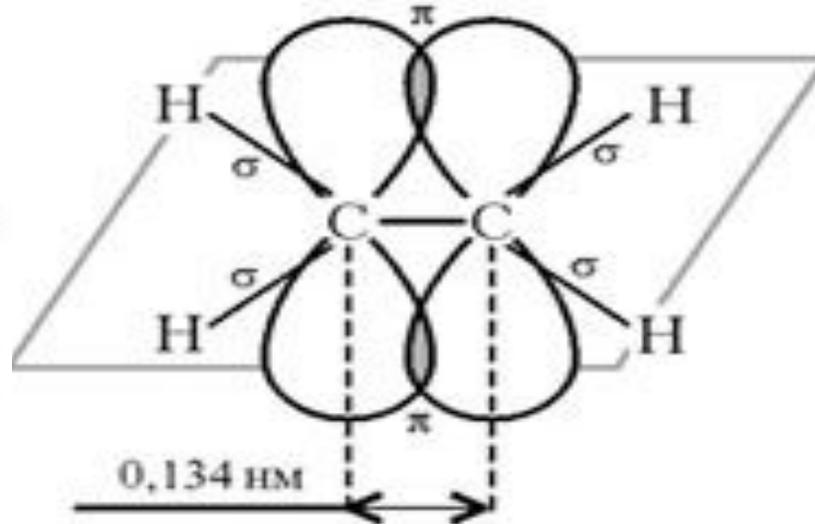
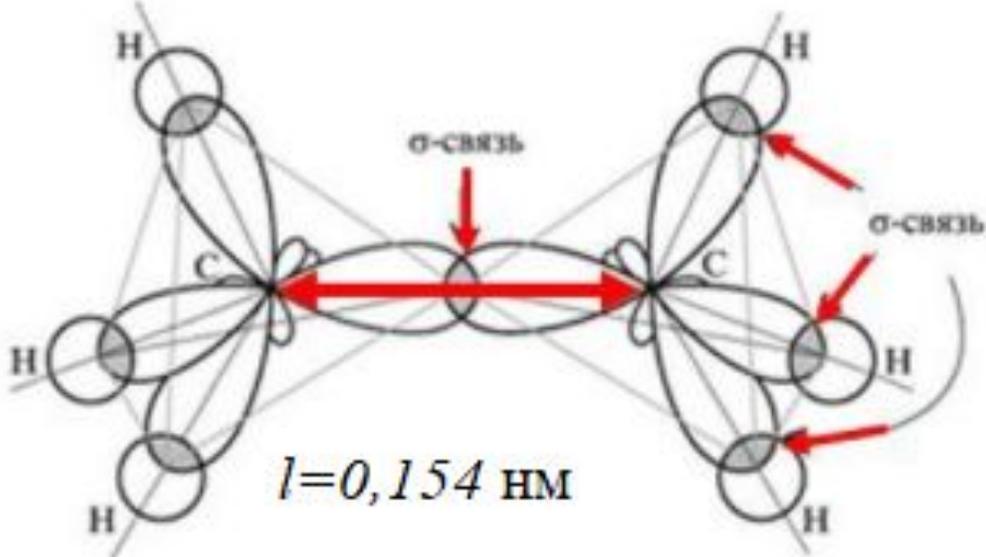


Энергия C \equiv C-связи составляет 811 кДж/моль, а π -связи равна 206,5 кДж/моль



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

3. Длина связи – это расстояние между центрами двух соседних атомов, что зависит от радиусов взаимодействующих атомов и кратности связи;





4. Полярность связи – неравномерное распределение электронной плотности между атомами в молекуле.

Когда химическая связь образуется между элементами с разной электроотрицательностью, электронная плотность между атомами смещена в сторону более электроотрицательного атома, т.о., атом, который получает некоторый эффективный отрицательный заряд, а его партнер – некоторый положительный.

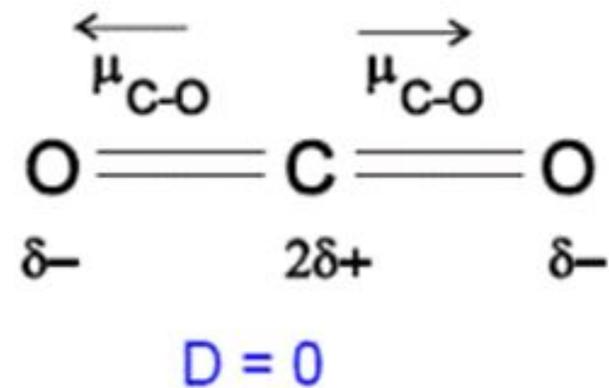
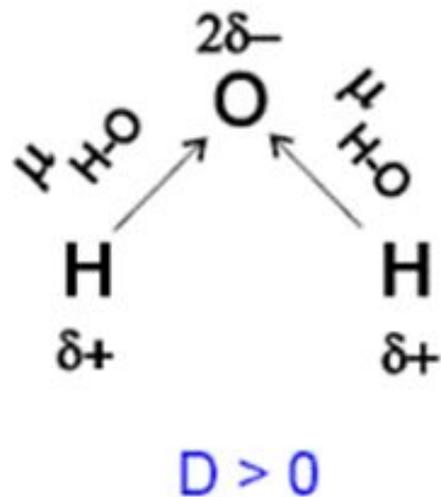
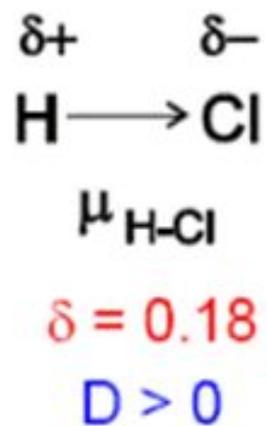
Такая связь будет **поляризованной**, а образованная молекула – **полярной**.

Возникает дипольный момент связи, находящийся на определенном расстоянии - на расстоянии длины диполя. Длина диполя и длина связи – это разные величины, поскольку центры тяжести не совпадают с центрами ядер. Диполь выражают через электрический момент диполя (μ), который равен произведения заряда (δ) на длину диполя (l):
$$\mu = \delta \cdot l$$

Дипольный момент связи – это величина векторная, поэтому при наличии нескольких связей в молекуле их электрические моменты (векторы) рассчитываются по правилу параллелограмма .



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Вещества с ковалентной связью при обычных условиях бывают:

1. Газами;
2. Жидкостями;
3. Твердыми телами, которые могут быть:
 - аморфными (расположение частиц в них неупорядоченное (например - стекло, смола, полимеры и т.д.);
 - кристаллическими (характеризуются упорядоченной кристаллической структурой – NaCl и т.п.). При этом может образовываться атомная (атомная) или молекулярная (I_2) кристаллические решетки.

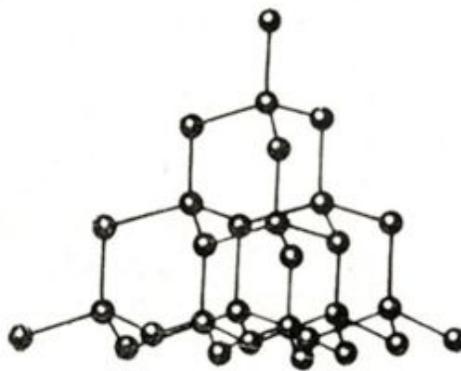


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



При кристаллизации веществ с ковалентной связью, образуются вещества с атомной кристаллической решеткой, в узлах которой находятся атомы. Для таких веществ характерны прочность и твердость, высокие температуры плавления и кипения, хрупкость.

Например: алмаз, графит, кремний, бор и сложные вещества: карборунд SiC, кремнезём, кварц, горный хрусталь, песок, в состав которых входит оксид кремния(IV) SiO_2 .



Кристаллическая решётка алмаза

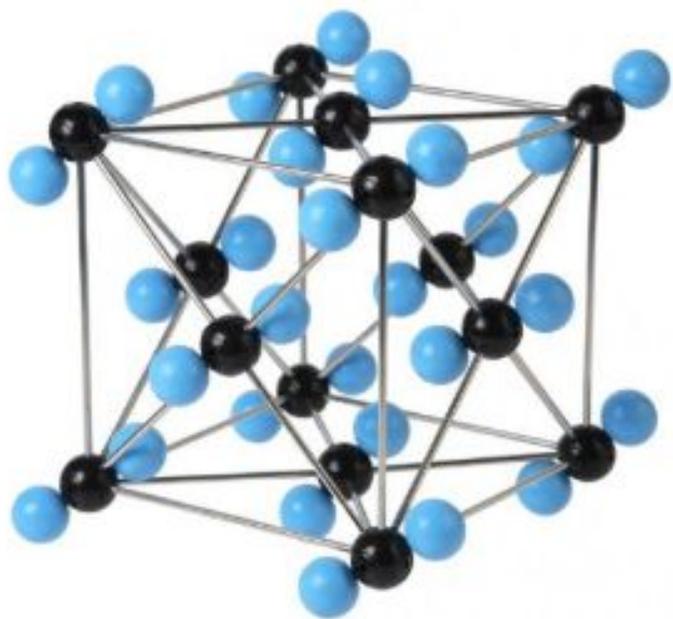


Алмаз



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Молекулярную кристаллическую решётку имеют также вещества с ковалентными полярными связями: вода — лёд, твёрдые аммиак, кислоты, оксиды неметаллов. Большинство органических соединений тоже представляют собой молекулярные кристаллы (нафталин, сахар, глюкоза).



Кристаллическая решётка углекислого газа



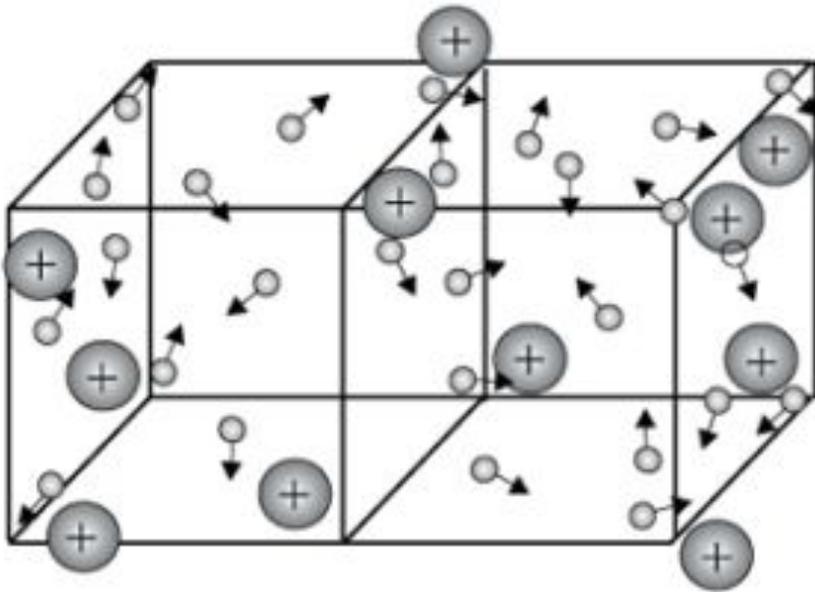
«Сухой лёд»



Кристаллики воды



Металлическая связь



В узлах кристаллической решетки находятся катионы металла, а в межузлиях электронный газ (общие электроны).

Свойства:

1. Металлический блеск;
2. Ковкость;
3. Пластичность;
4. Способность к вытягиванию;
5. Тепло и электропроводность.

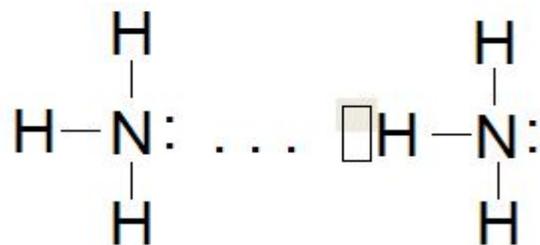


Водородная химическая связь – это электростатическое притяжение между сильно электроотрицательными атомами (F, O, N) одной молекулы и водородом другой молекулы.

Механизм образования водородной связи близок к донорно-акцепторному:



1. Электростатическое притяжение электрона к электроотрицательному атому, имеющему частичный отрицательный заряд: $H^{\delta+} - F^{\delta-} \dots H^{\delta+} - F^{\delta-}$
2. Донорно-акцепторное взаимодействие между почти вакантной орбиталью атома водорода и неподеленной электронной парой электроотрицательного атома:

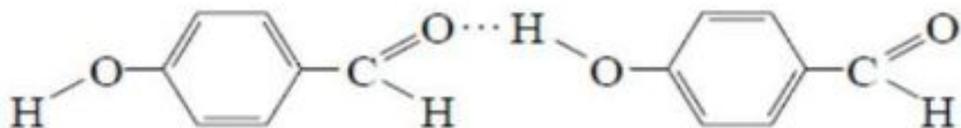




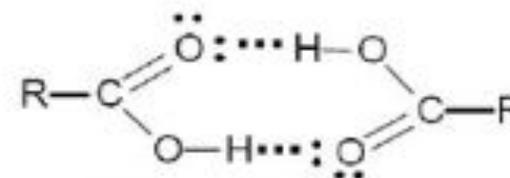
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Различают:

1. Межмолекулярные водородные связи, которые значительно влияют на агрегатное состояние, плотность, температуры плавления и кипения, теплоты парообразования и некоторые другие свойства;

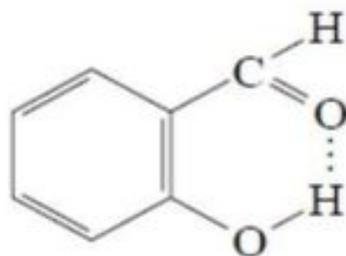


Межмолекулярная водородная связь
в парагидроксibenзальдегиде

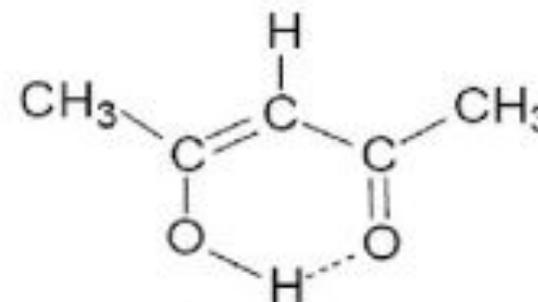


Димеры карбоновых
кислот

2. Внутримолекулярные водородные связи, которые влияют на формирование вторичной структуры белков, поддержание двойной спирали ДНК и сложной формы т-РНК.



салициловый альдегид



Ацетилацетон



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Резких границ между разными видами химических связей нет,
все типы химической связи имеют единую природу.



Метод валентных связей (МВС) или теория локализованных электронных пар

Преимущества принципа локализованных связей:

1. Наглядность;
2. Предсказывает валентные возможности атомов и геометрию образующейся молекулы. Последнее обстоятельство связано с так называемой гибридизацией АО.

Например:

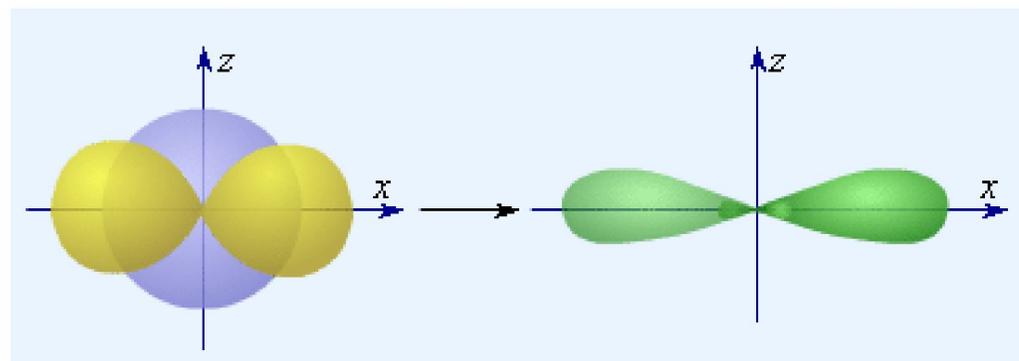
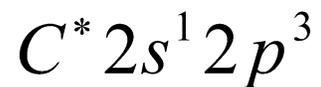
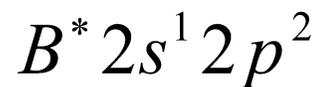
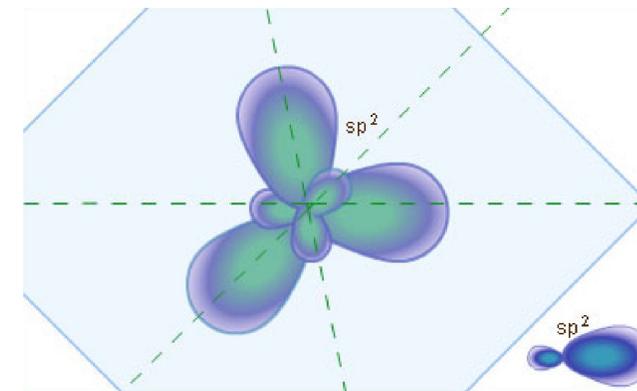


Рис. 1. s-орбиталь + p-орбиталь и две sp-ГО





Основные положения теории гибридизации:

1. Введение гибридных орбиталей служит для описания направленных локализованных связей. Гибридные орбитали обеспечивают максимальное перекрывание АО в направлении локализованных σ -связей;
2. Число гибридных орбиталей равно числу АО, участвующих в гибридизации;
3. Гибридируются близкие по энергии валентные АО независимо от того, заполнены они в атоме полностью, наполовину или пусты;
4. В гибридизации участвуют АО, имеющие общие признаки симметрии.

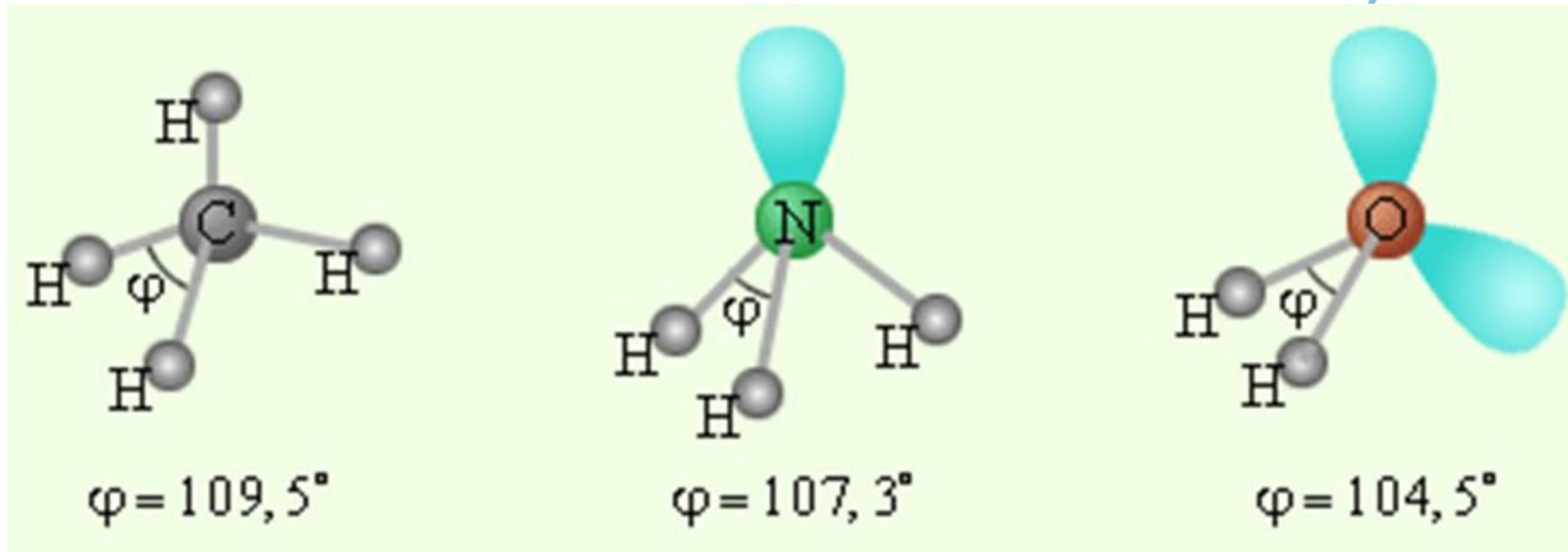


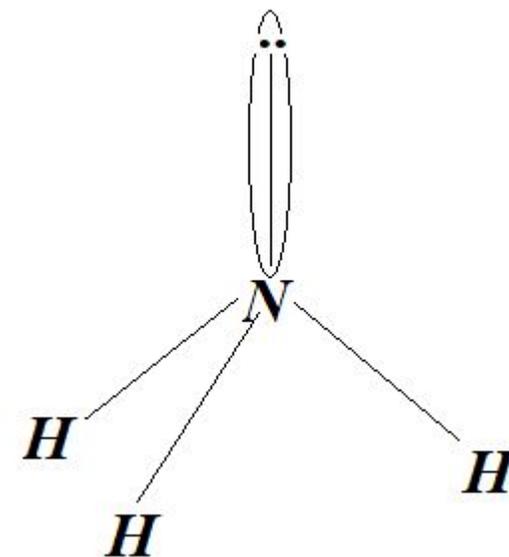
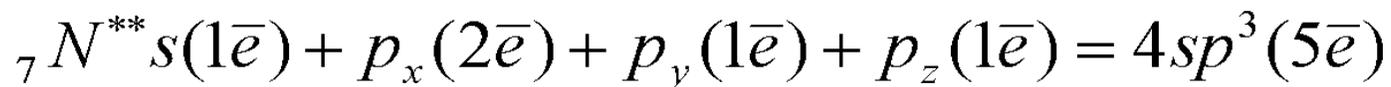
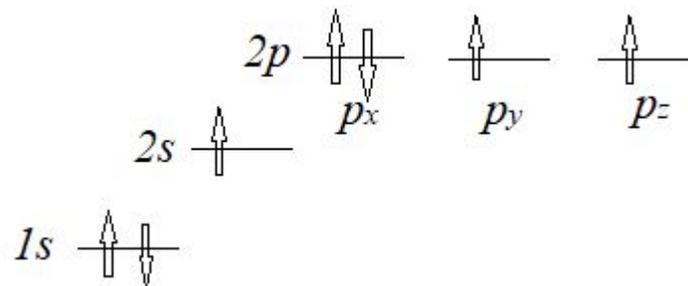
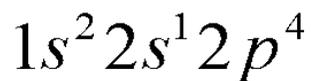
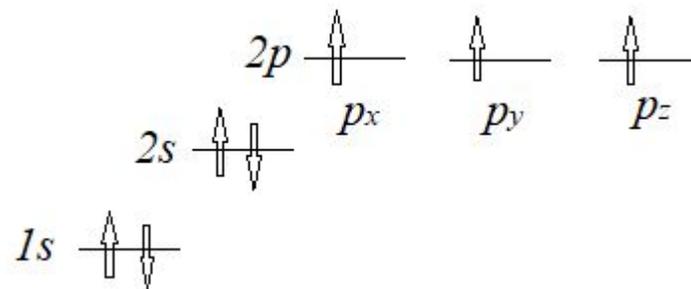
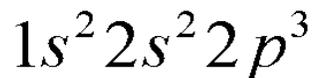
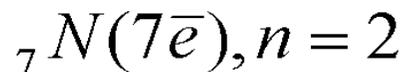
Рис. 2 Несвязывающие электронные пары и углы связи в молекулах аммиака и воды в сравнении с молекулой метана



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



sp^3 – гибридизация





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

$\dot{A} + \dot{B} \rightarrow A \bullet \bullet B$ Распределение электронов в пространстве описывается

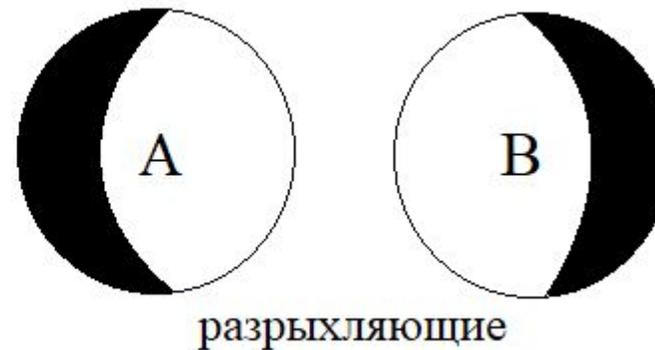
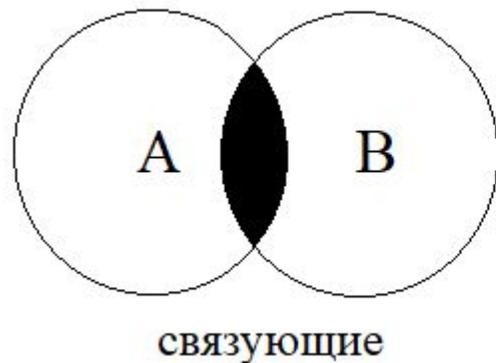
$\psi_1 = \psi_A + \psi_B$ вероятностью нахождения электрона в определенном

$$\psi_2 = \psi_A - \psi_B$$

месте атомного пространства: $|\psi_1|_{св}^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2$

$$|\psi_2|_{разр}^2 = \psi_A^2 - 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2$$

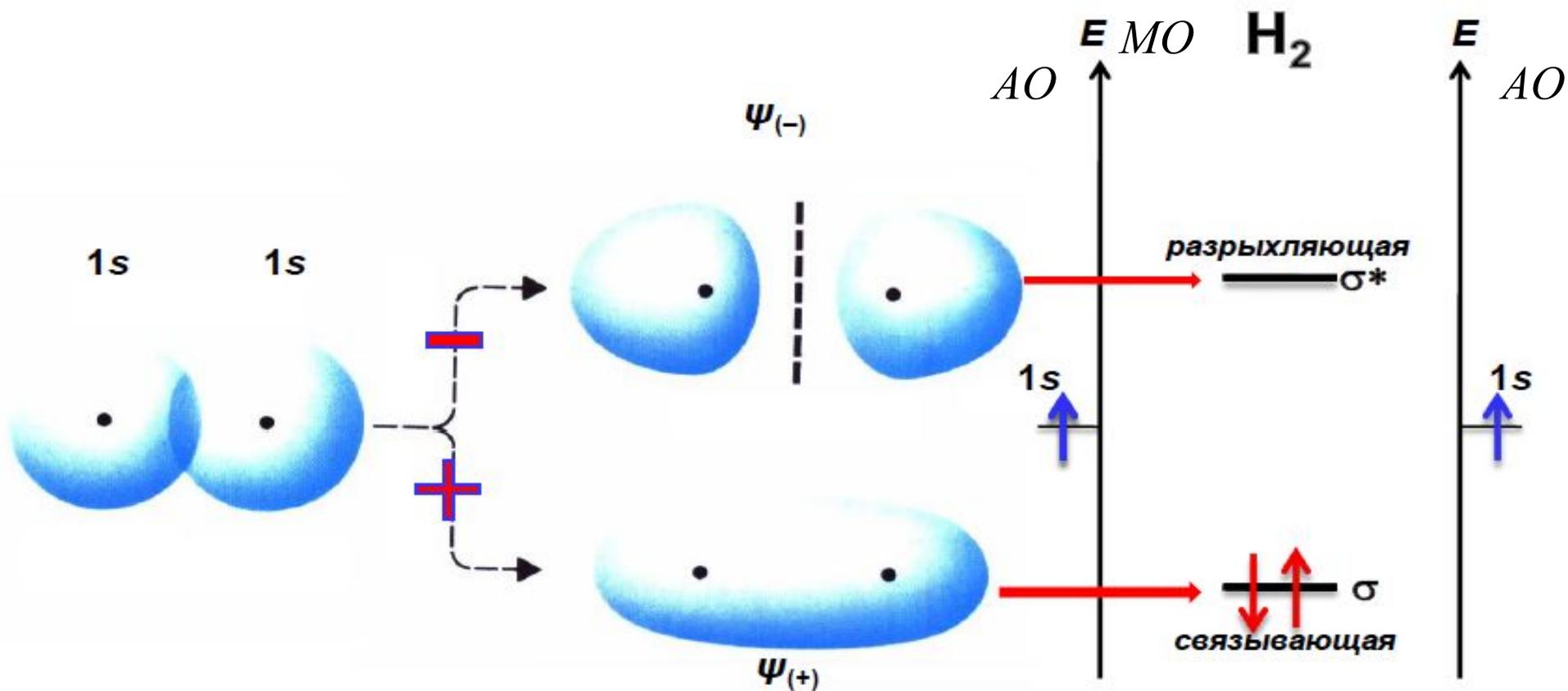
Вероятность заполнения связующих орбиталей на $4\psi_A\psi_B$ больше, чем разрыхляющих, т.е. возможно два варианта распределения электронной плотности:





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Метод молекулярных орбиталей как линейная комбинация атомных орбиталей





Основные положения МО ЛКАО

1. Молекулярные орбитали (МО) образуются при перекрывании атомных орбиталей (АО);
2. Число МО равно числу АО, принимающих участие в образовании химической связи;
3. Каждой паре атомных орбиталей (АО) соответствует пара молекулярных орбиталей (МО): связующая и разрыхляющая соответственно;
4. Связующая орбиталь имеет энергию ниже, чем энергия атомной орбитали, разрыхляющая – выше:

атомные s-орбитали образуют σ -связующие $\sigma_{1s}^{cb}, \sigma_{2s}^{cb}$ и разрыхляющую

$\sigma_{1s}^*, \sigma_{2s}^*$ МО; p_x, p_y АО образуют π_x, π_y связ. и π_x^*, π_y^* разр. МО;

p_z АО образуют σ_z МО, соответственно связующую и разрыхляющую.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

5. Заполнение молекулярных орбиталей осуществляется парой электронов в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

6. Порядок связи (N) в молекуле определяется по формуле:

$$N = \frac{n_{св} - n_{разр}}{z}$$

n – число электронов на связующих и разрыхляющих орбиталях;

z – число взаимодействующих атомов в молекуле;

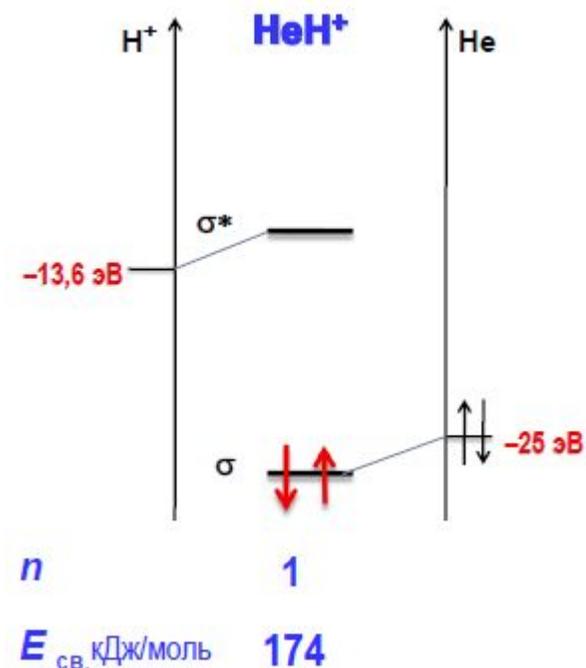
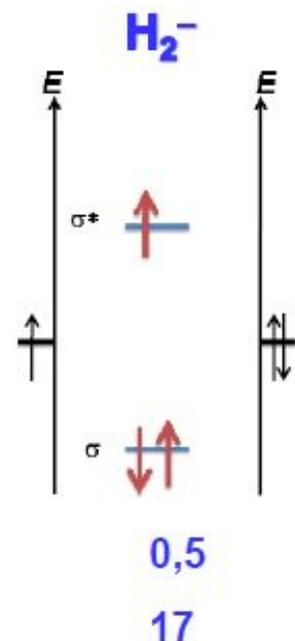
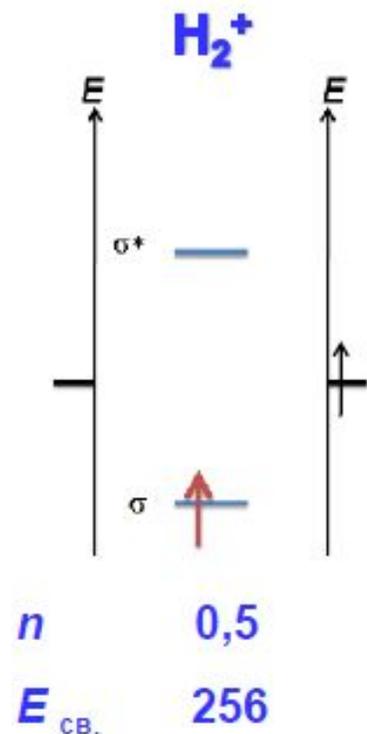
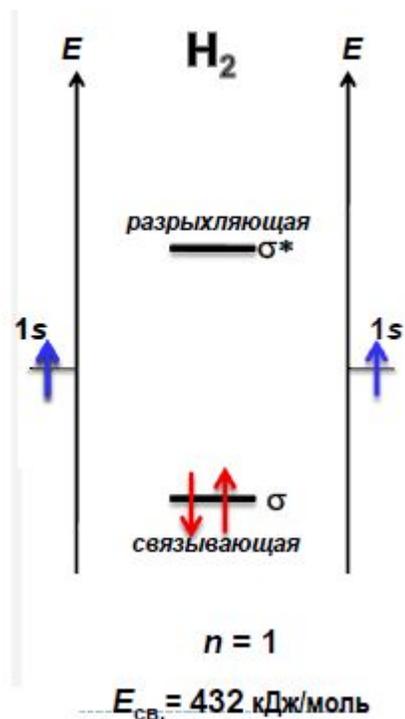
в соответствии с их энергией и изображается в виде молекулярной диаграммы. **Химическая связь между атомами образуется, если число**

электронов на связующих МО больше числа электронов на разрыхляющих МО.



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Например: определить существование молекул и частиц и порядок связи в терминах теории молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей: $H_2, H_2^+, H_2^-, He_2, He_2^+$



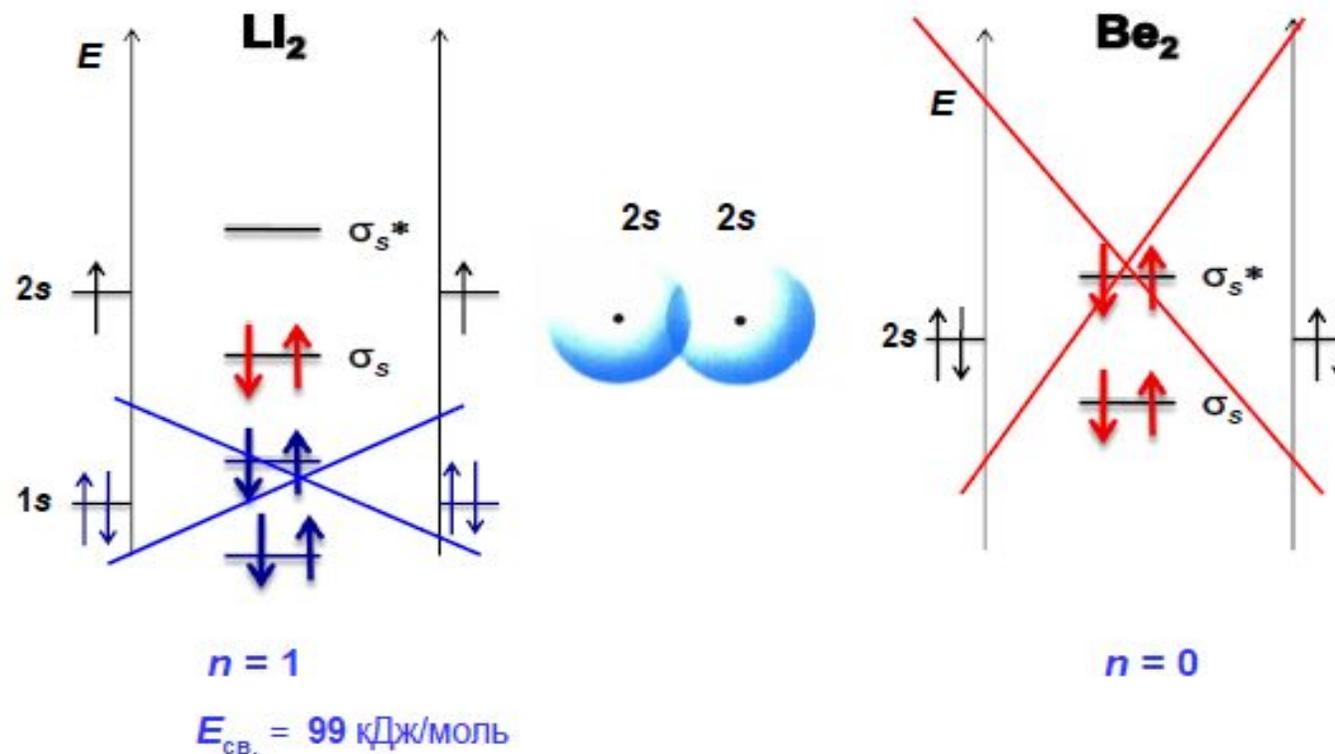


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Например: определить существование молекул и частиц и порядок связи в терминах теории молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей: $Li_2, Be_2, N_2, N_2^+, O_2, O_2^{2-}, O_2^-, O_2^+, B_2, F_2,$

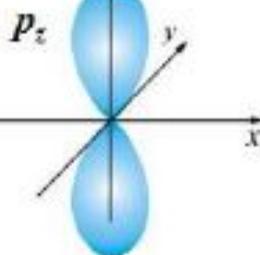
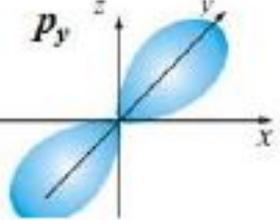
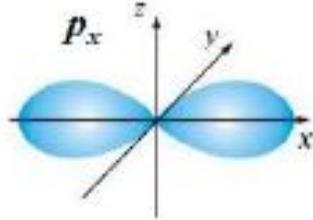
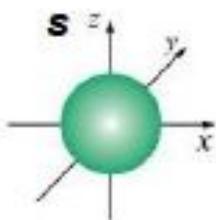
Энергетические диаграммы МО Li_2 и Be_2



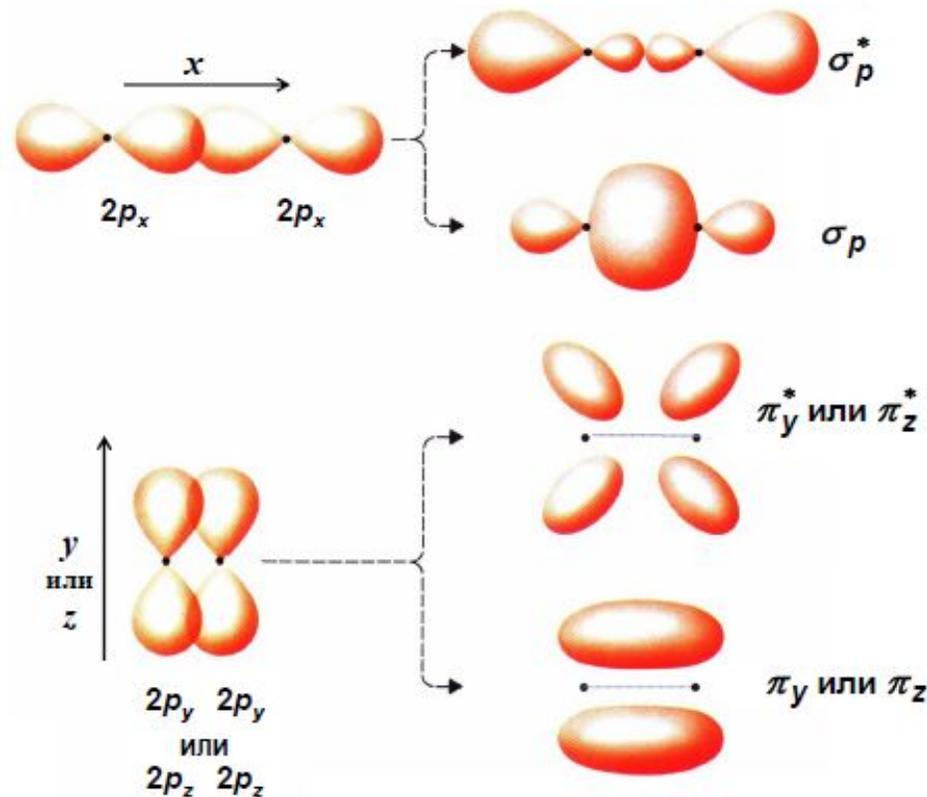


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергетические диаграммы атомов



ПЕРЕКРЫВАНИЕ ОРБИТАЛЕЙ p-ТИПА

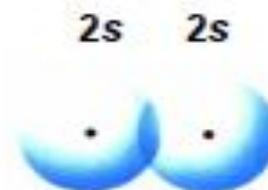
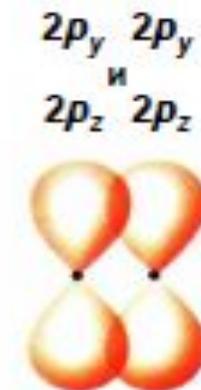
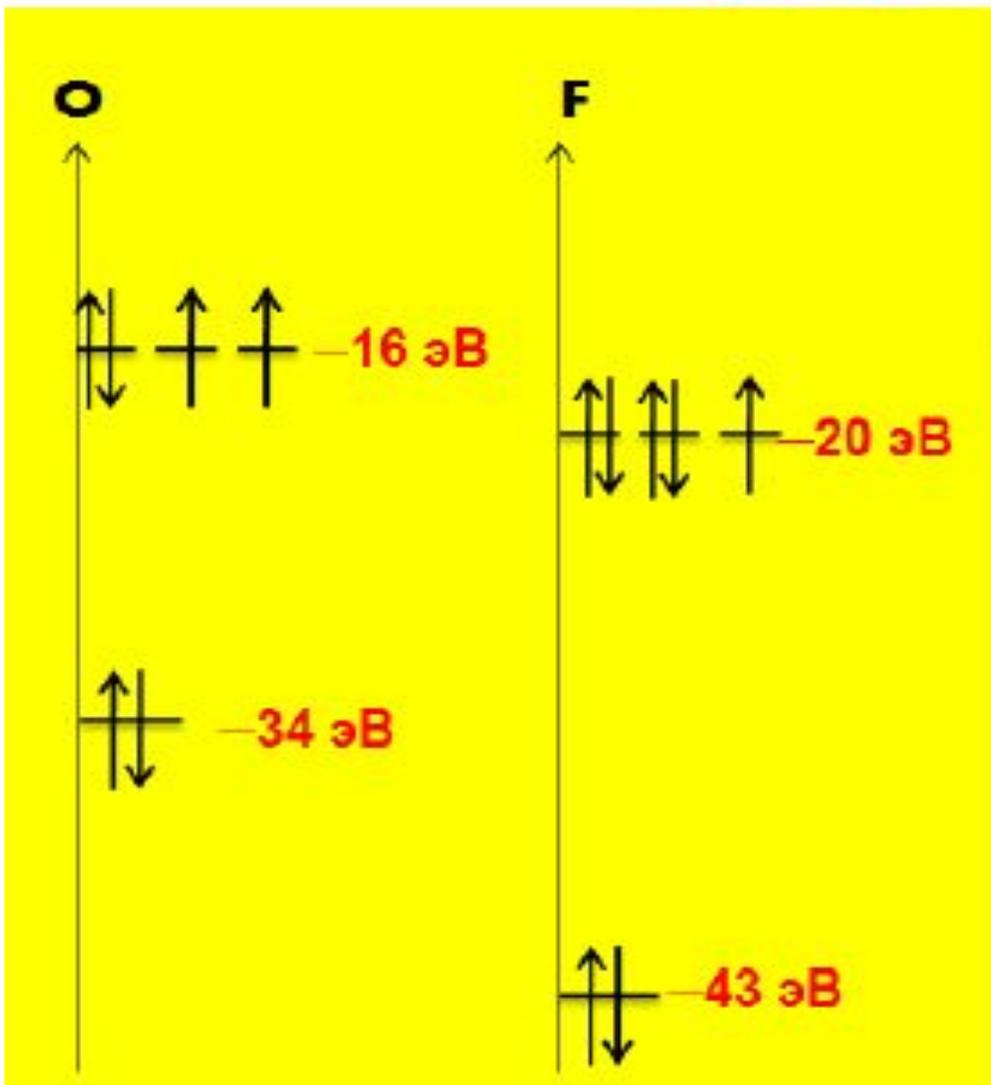




СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



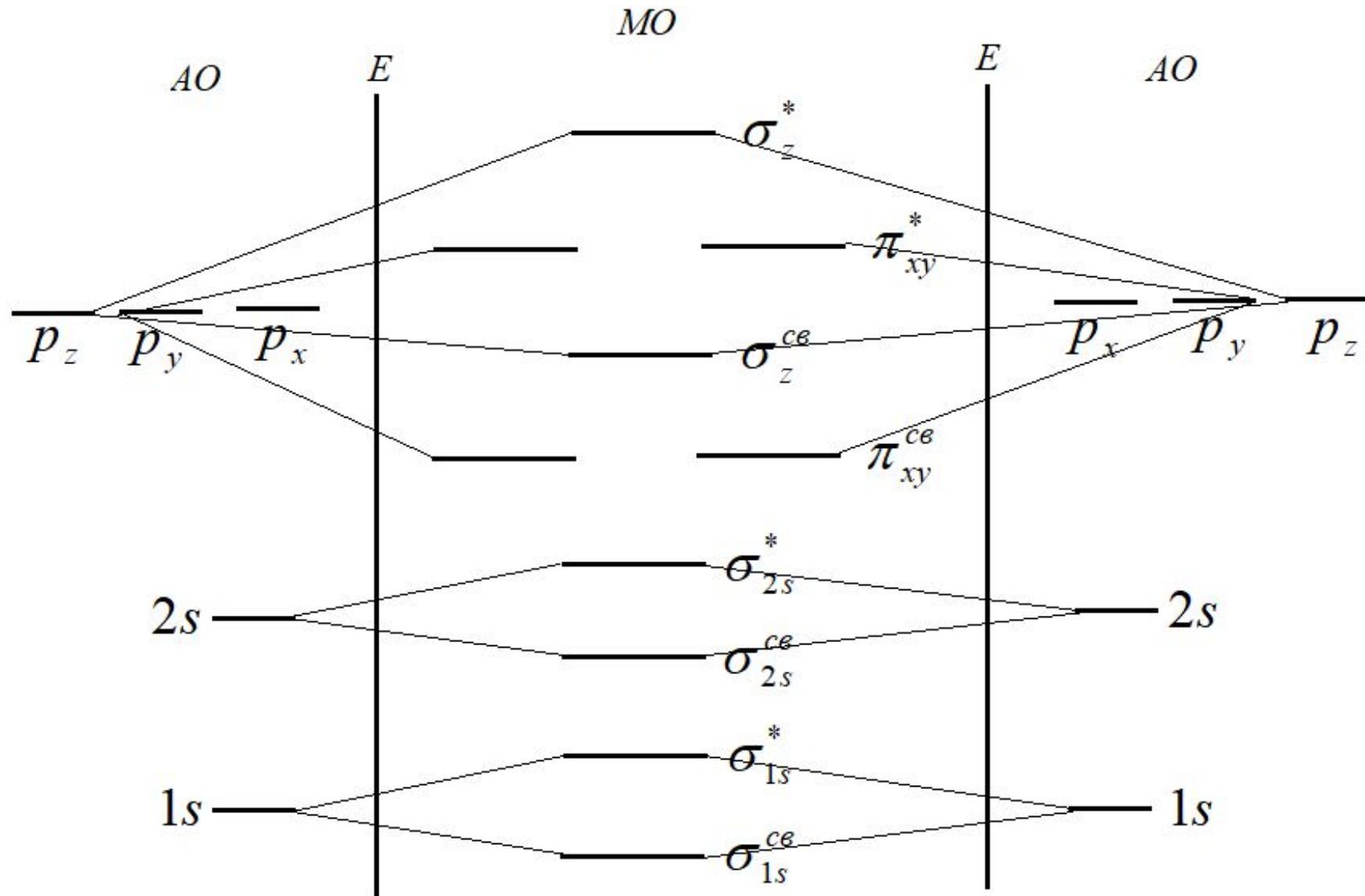
$$(E_{2p} - E_{2s} > 15 \text{ эВ})$$





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

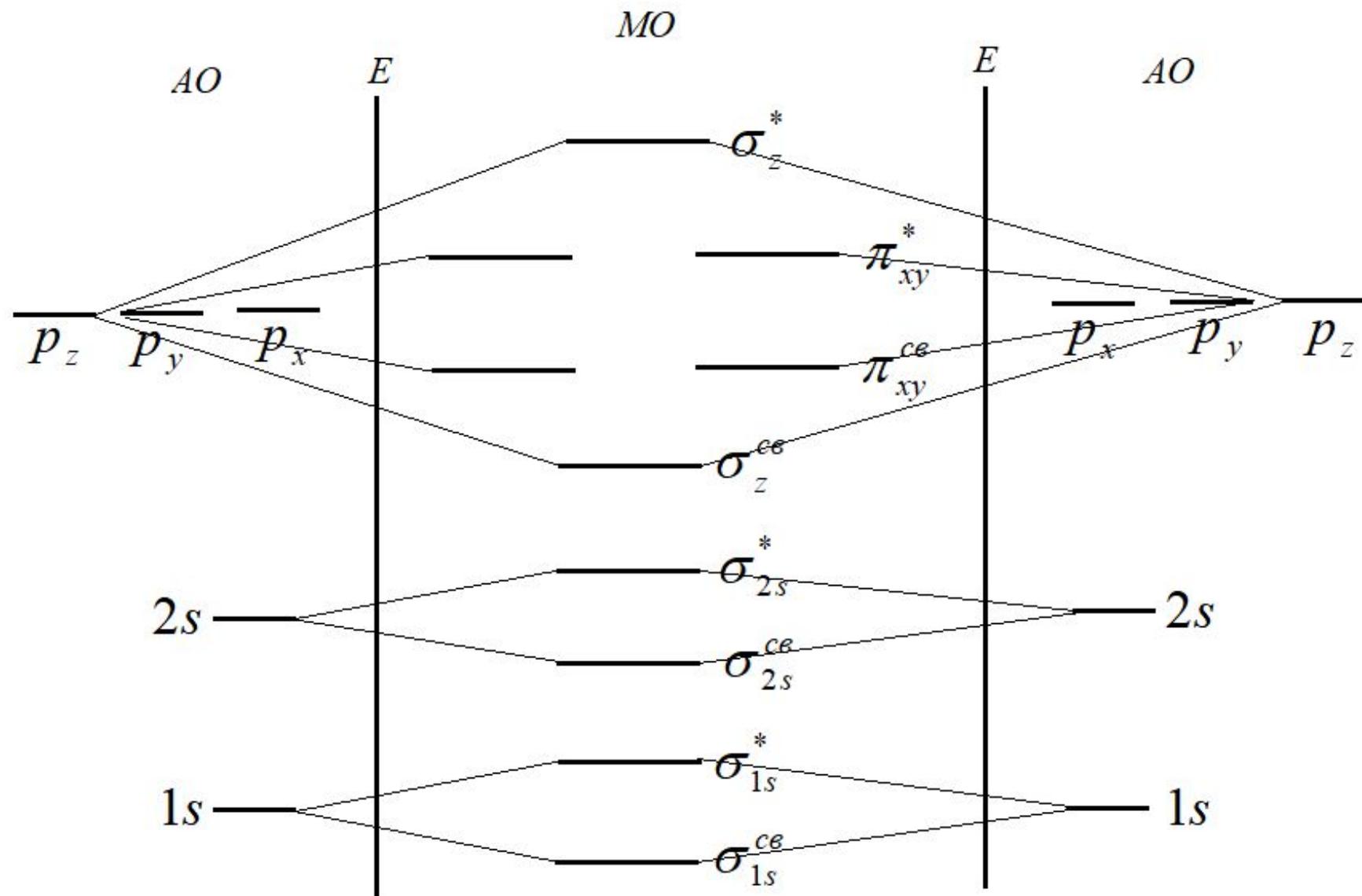
Заполнение МО для
элементов 2 периода:
Li, Be, B, C





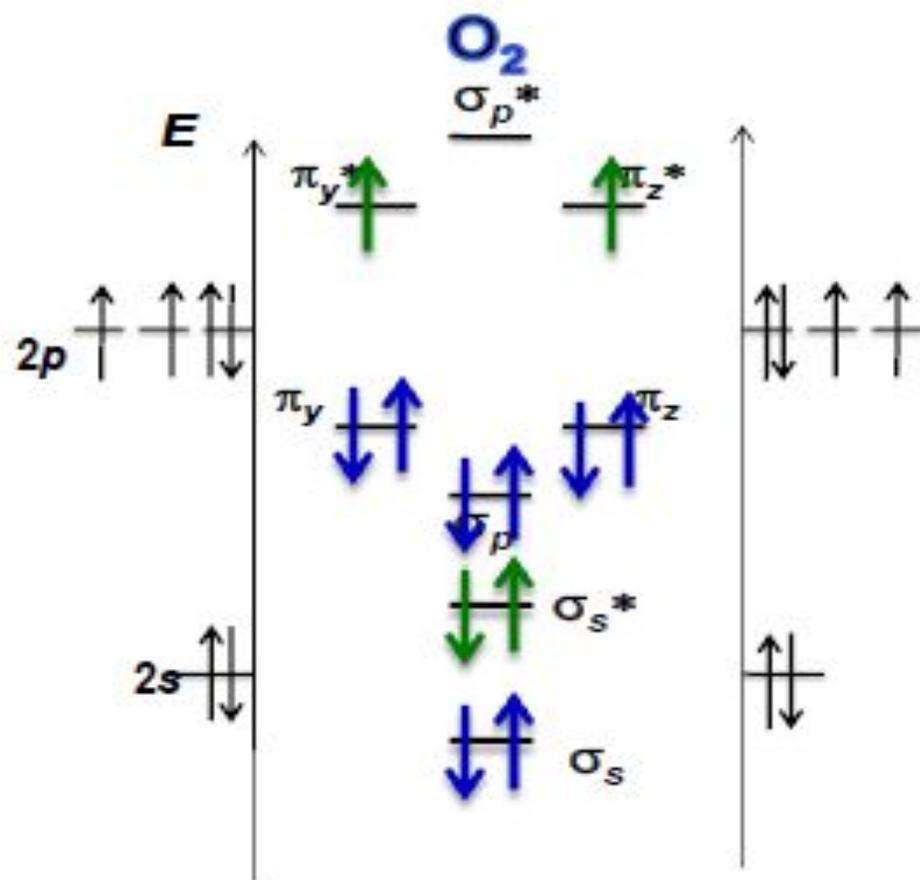
СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Заполнение МО для
элементов 2 периода:
 N, O, F



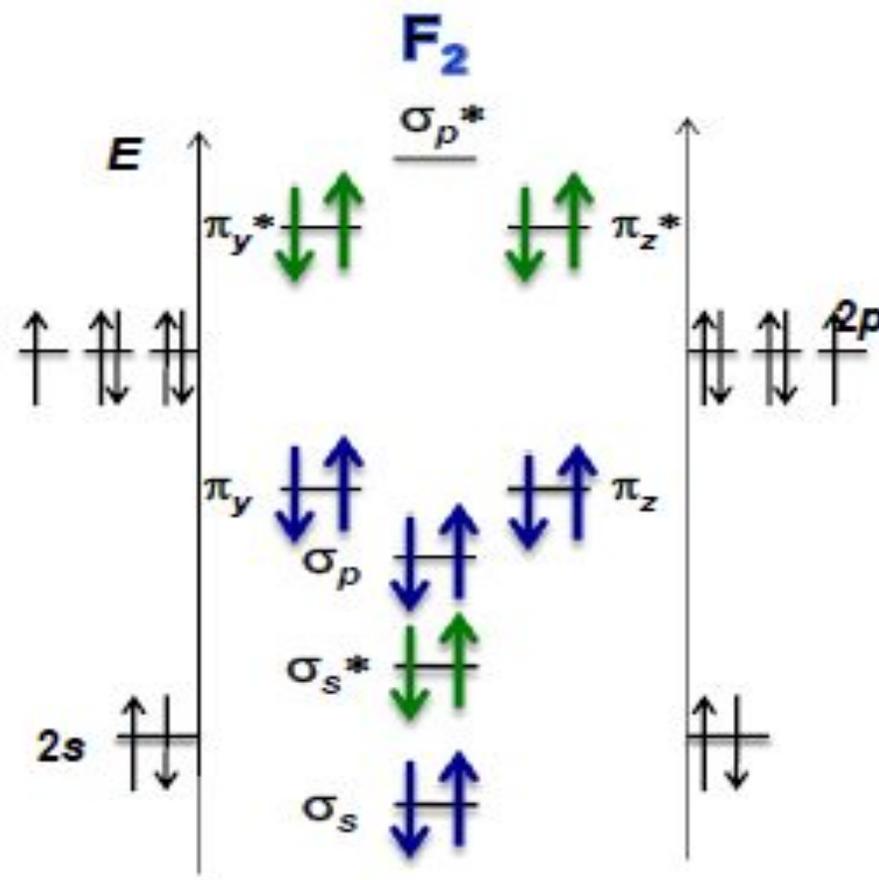


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



$n = 2$

$E_{св.} = 494$ кДж



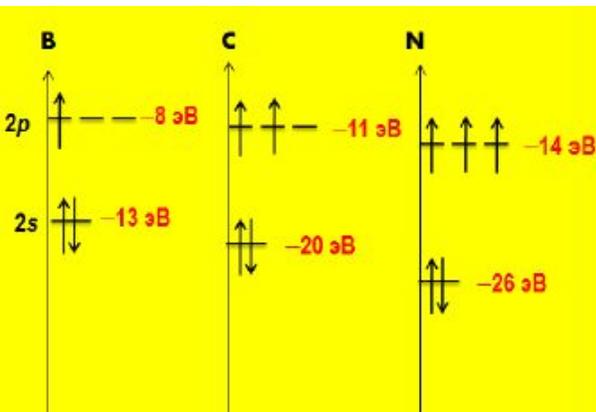
$n = 1$

$E_{св.} = 155$ кДж

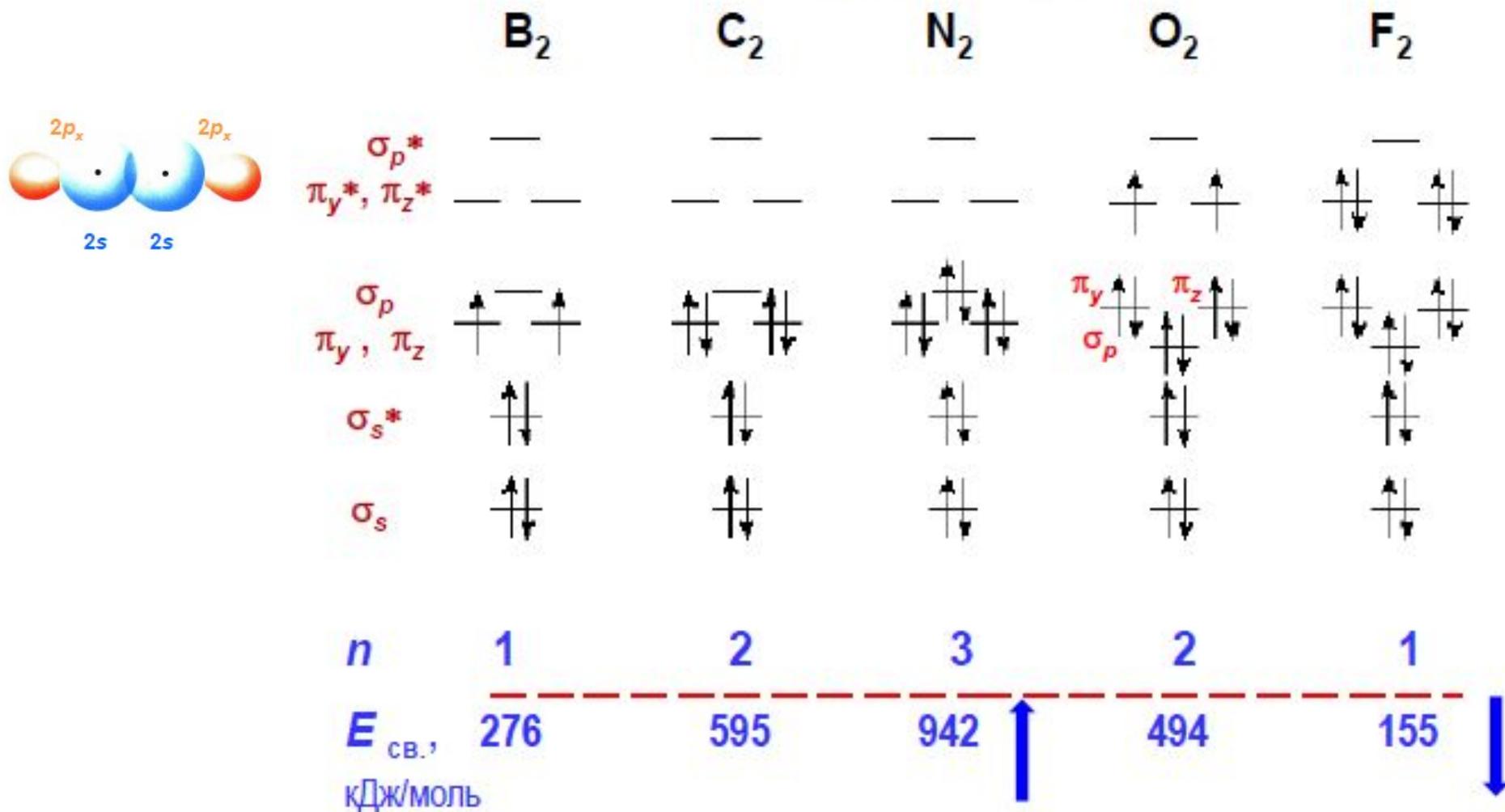


СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергетические диаграммы атомов:



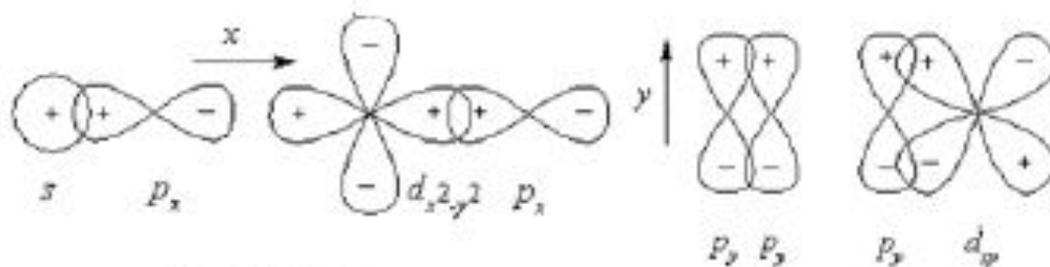
Энергетическая диаграмма МО гомоядерных молекул
2-го периода



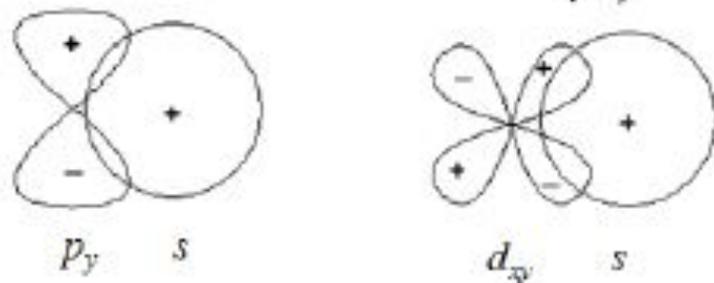


Энергетические диаграммы МО гетероядерных молекул

1. Исходные АО дают разный вклад в энергию связующих и разрыхляющих МО;
2. Число МО равно числу АО; Число связующих МО равно числу разрыхляющих МО;
3. Число МО равно числу АО того атома, у которого их меньше;
4. Эффективно перекрываются АО, энергия которых отличается не более, чем на 20 эВ;
5. Эффективно перекрываются АО, симметрия относительно межъядерной оси одинакова.



Эффективное

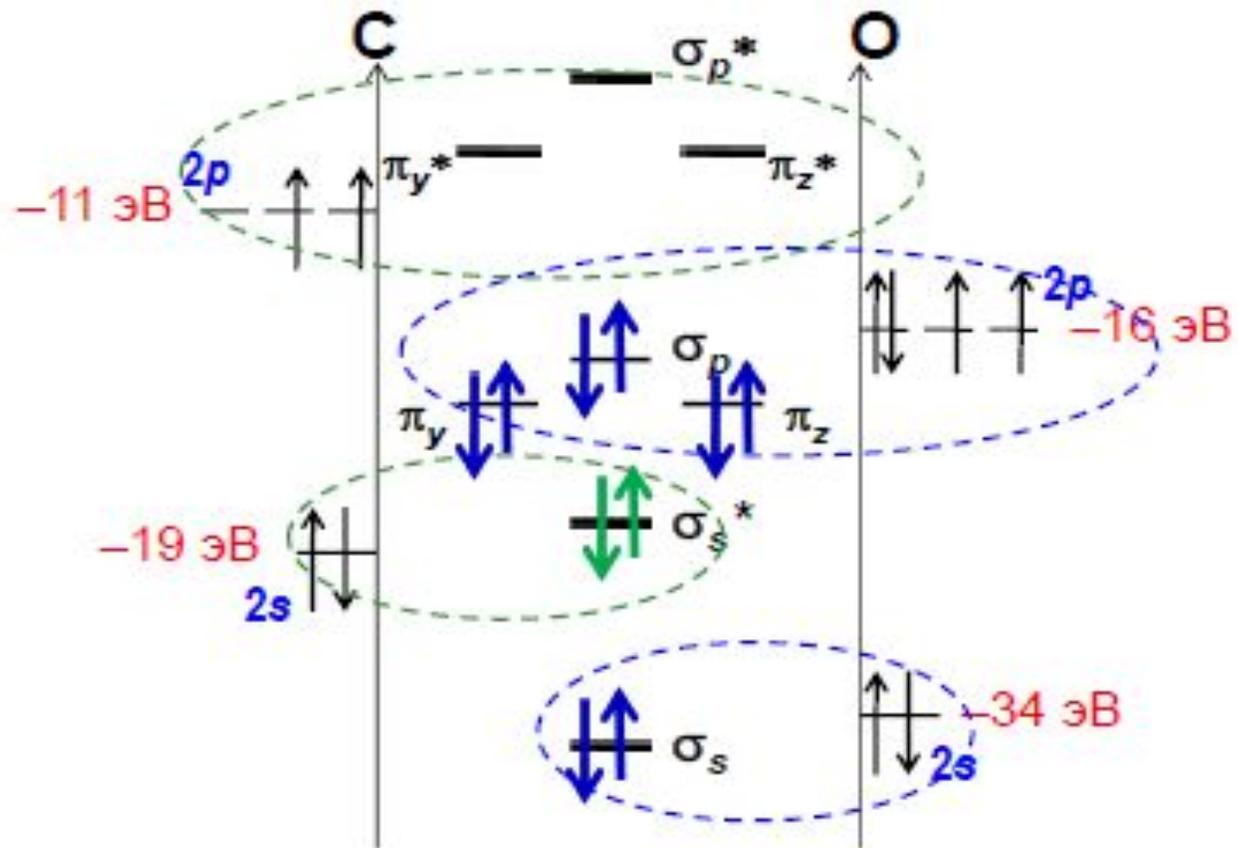


Неэффективное



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергетическая диаграмма МО молекулы CO



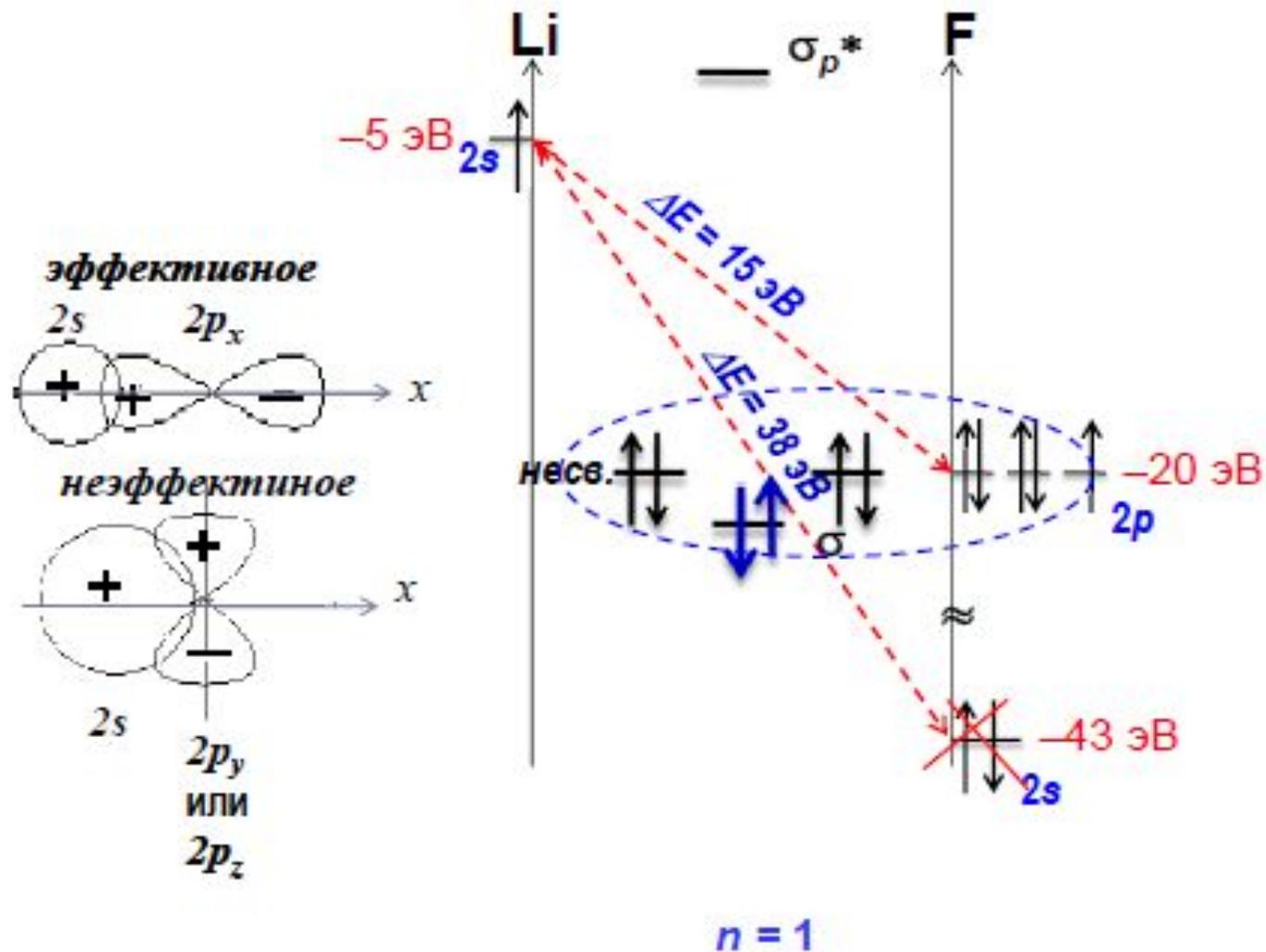
$n = 3$

$E_{\text{св.}} = 1068 \text{ кДж/моль}$



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

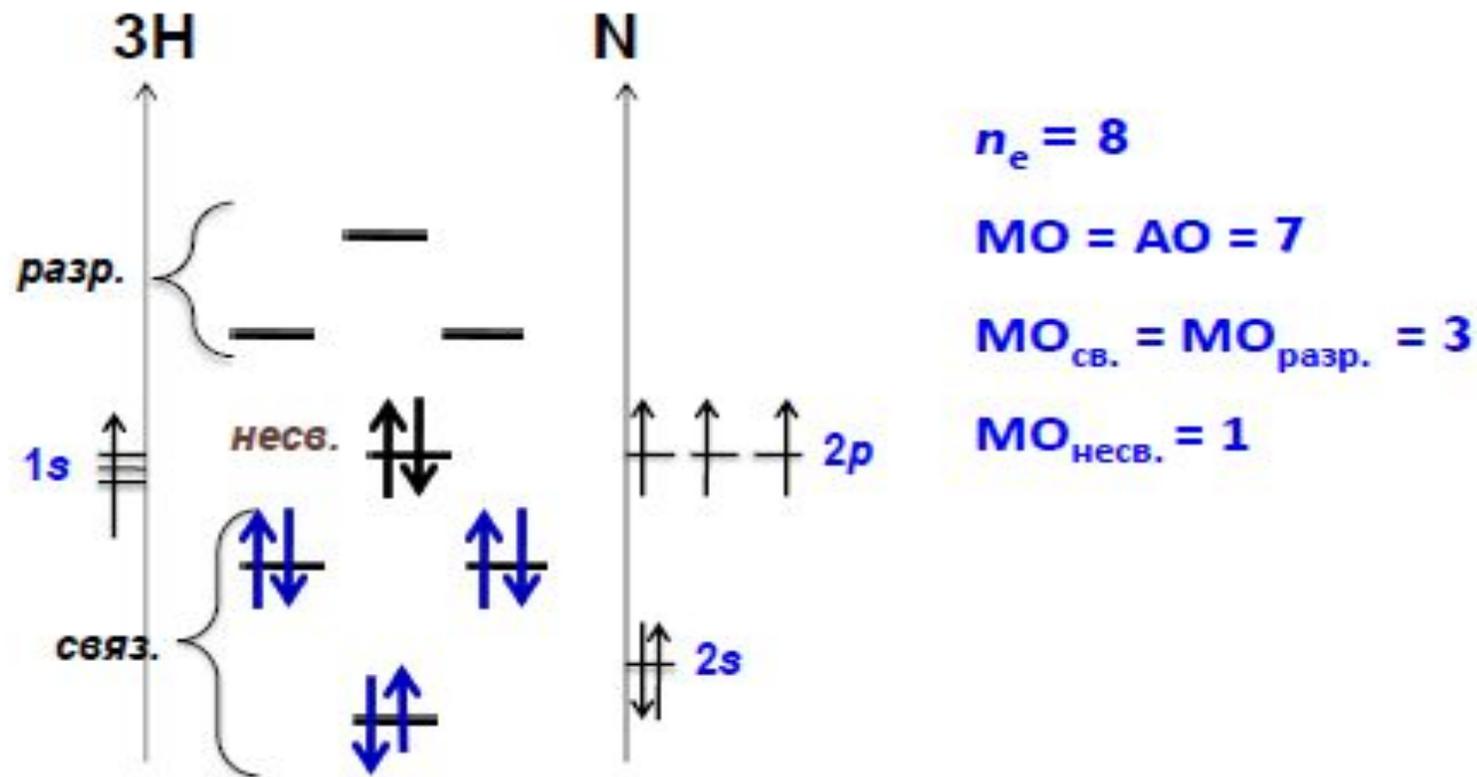
Энергетическая диаграмма МО молекулы LiF





СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Энергетическая диаграмма МО молекулы NH_3



Молекула прочная

Полярная ?



СУРГУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Спасибо за внимание!
Вопросы?