

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Лекция 4, 5

Понятие химической связи

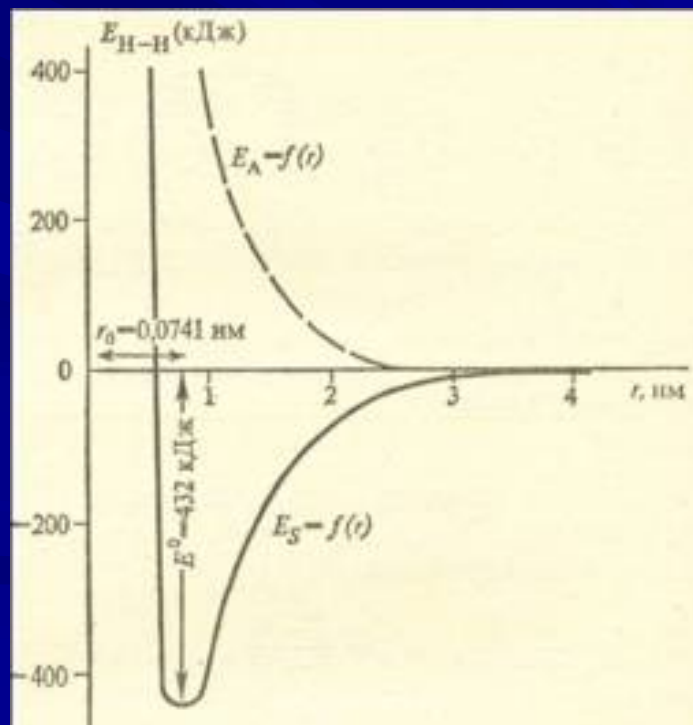
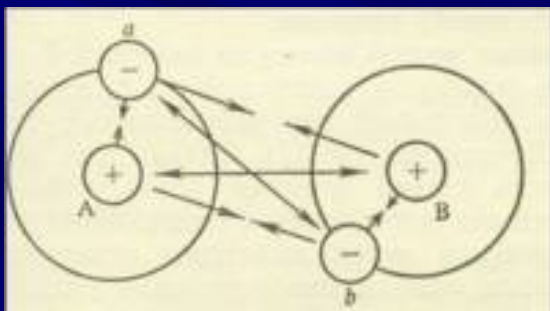
Химическая связь – это различные виды взаимодействий, обуславливающих существование многоатомных соединений (молекул, ионов, радикалов, кристаллов).

Отличительные признаки химической связи:

- 1) **понижение энергии** системы по сравнению с суммой энергий несвязанных атомов.
- 2) существенное **перераспределение электронной плотности** в области образования химической связи.

Понятие химической связи

1927 г. Гейтлер и Лондон, применив квантово-механические расчеты, вычислили энергию и длину связи в молекуле водорода.



Виды химической связи

- Ковалентная
- Ионная
- Металлическая
- Водородная
- Межмолекулярные силы
(силы Ван-дер-Ваальса)

Характеристики химической связи

- **Длина химической связи** ($\ell_{\text{св.}}$) – это межъядерное расстояние в молекулах или кристаллах.

Эта характеристика имеет ряд особенностей:

- Химическая связь **консервативна** – каждый атом вносит всегда определенный вклад в длину химической связи, не зависимо от того, в состав какой молекулы он входит.

- Длина связи зависит от **степени перекрывания** электронных облаков и **кратности связи**:



- Длина связи зависит от **радиусов атомов**, образующих связь:

	HF	HCl	HBr	HI
$\ell_{\text{св.}}, \text{ \AA}$	0,92	1,28	1,42	1,62

Характеристики химической связи

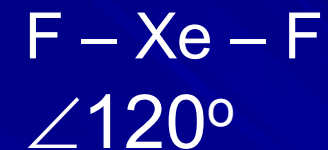
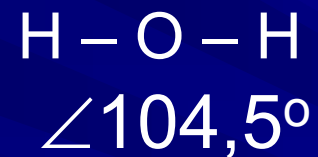
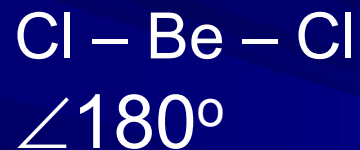
■ Энергия связи ($E_{\text{св}}$) – это энергия, которая выделяется при образовании химической связи или затрачивается на её разрыв.

• Чем больше длина связи, тем меньше её энергия.

	HF	HCl	HBr	HI
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	536	432	360	299

Характеристики химической связи

- **Валентный угол** – это угол между связями, которые образует атом в молекуле.



Характеристики химической связи

Полярность связи – это смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому.

Полярность связи характеризуется дипольным моментом (μ), эффективным зарядом (δ) и степенью ионности.

■ **Дипольный момент:** $\mu = \ell \cdot q$, где

ℓ - длина диполя

q – абсолютная величина заряда в кулонах.

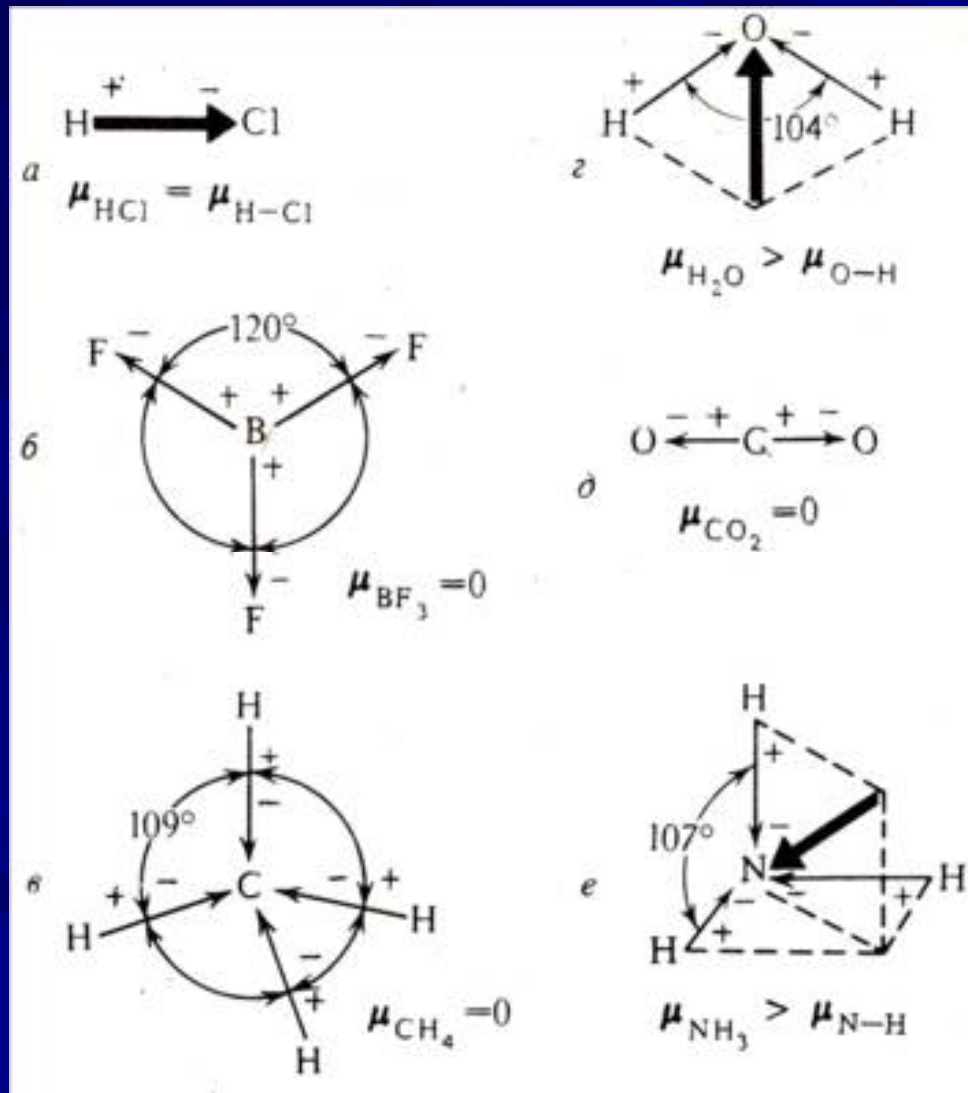
$$[\mu] = \text{Кл} \cdot \text{м} \text{ или } \text{D (Дебай)}$$

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Пример расчёта дипольного момента молекулы HF:

$$\begin{aligned} \mu(\text{HF}) &= (1,6 \cdot 10^{-19}) \text{ Кл} \cdot (9,2 \cdot 10^{-9}) \text{ м} = \\ &= 1,47 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 4,4 \text{ D} \end{aligned}$$

Различают дипольный момент связи и дипольный момент молекулы



Характеристики химической связи

- **Эффективный заряд** – безразмерная величина, определяемая отношением экспериментально найденного μ к теоретически рассчитанному.

Например: $\mu_{\text{эксп.}}(\text{HF}) = 1,82 \text{ D}$.

$$\delta = 1,82/4,4 = \pm 0,41$$



- Степень ионности составляет 41%.

Магнитные свойства

По характеру поведения в магнитном поле вещества разделяются на диамагнитные и парамагнитные.

Парамагнетики – это вещества, обладающие положительной магнитной восприимчивостью. Во внешнем магнитном поле они приобретают магнитный момент с направлением внешнего магнитного поля, поэтому усиливают его и, как следствие, втягиваются в него.

Причина – наличие в молекуле одного или нескольких неспаренных электронов.

Диамагнетики ослабляют магнитное поле и выталкиваются из пространства между полюсами.

Причина – отсутствие в молекуле неспаренных электронов.

Ковалентная связь.

Метод валентных связей (Метод ВС).

Основные положения.

- При образовании молекулы сохраняется индивидуальность каждого атома.
- Химическая связь образована за счёт обобществления электронов с **антипараллельными** спинами.
- Химическая связь – **двухцентровая, двухэлектронная, локализованная** между двумя атомами.

Ковалентная связь.

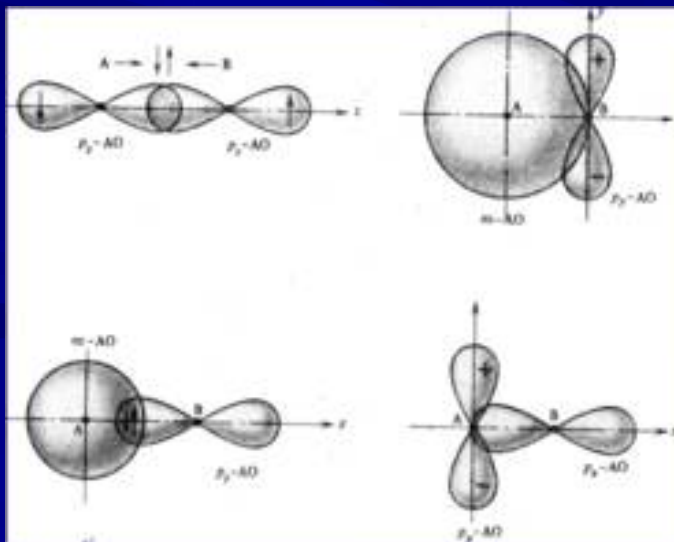
Метод валентных связей (Метод ВС).

Основные положения.

- Ковалентная связь тем прочнее, чем больше область перекрывания электронных облаков:



- Перекрывающиеся атомные орбитали должны быть близки по энергии и симметрии:



Механизмы образования ковалентной связи

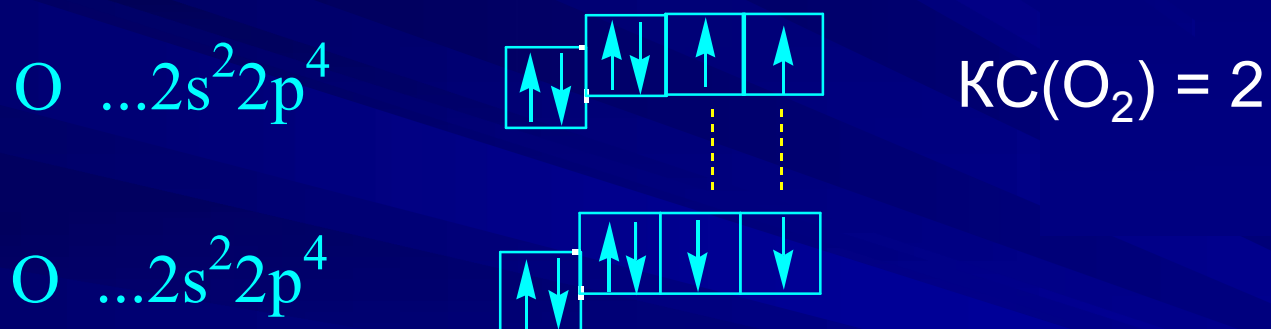
Различают три механизма образования ковалентной связи.

- Обменный
- Донорно-акцепторный
- Дативный

Обменный механизм

заключается в предоставлении атомами неспаренных электронов для образования химической связи.

Рассмотрим образование молекулы кислорода (O_2) методом ВС:



Число общих электронных пар называется **кратностью связи** (кс).

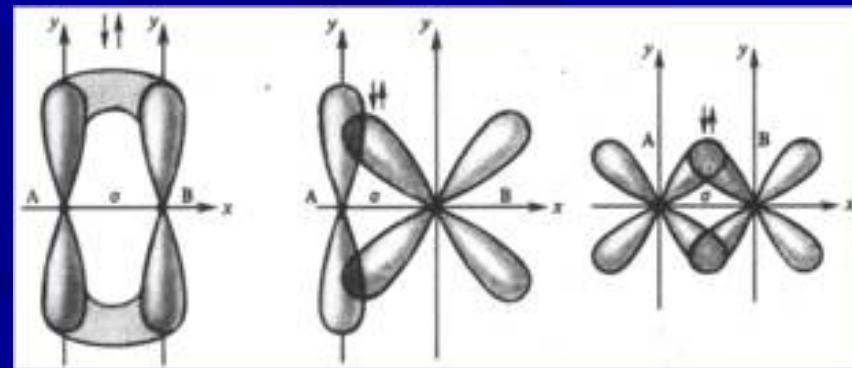
Чем больше кратность связи, тем больше её энергия, тем более прочной является молекула.

Типы перекрывания атомных орбиталей

σ -тип перекрывания (σ -связь) - это такой тип перекрывания АО, при котором область общей электронной плотности лежит на линии связи ядер атомов.



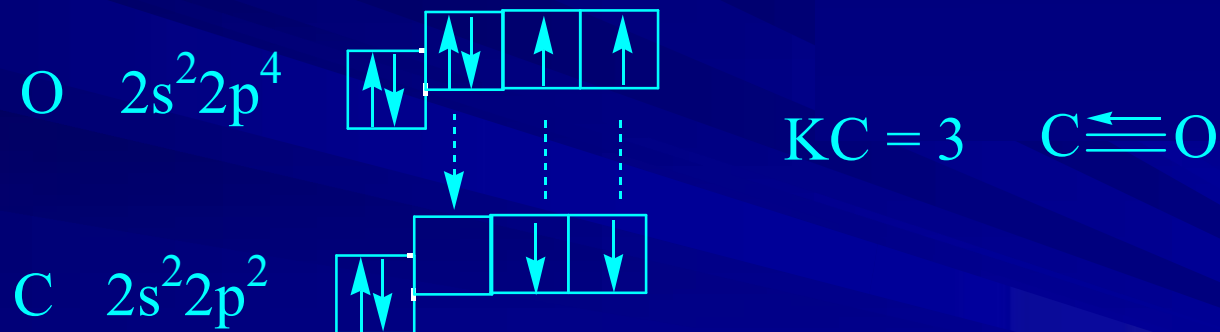
π -тип перекрывания (π -связь) это такой тип перекрывания АО, при котором область общей электронной плотности перпендикулярна линии связи ядер атомов.



Донорно-акцепторный механизм

заключается в образовании химической связи за счёт электронной пары одного атома и вакантной атомной орбитали другого атома:

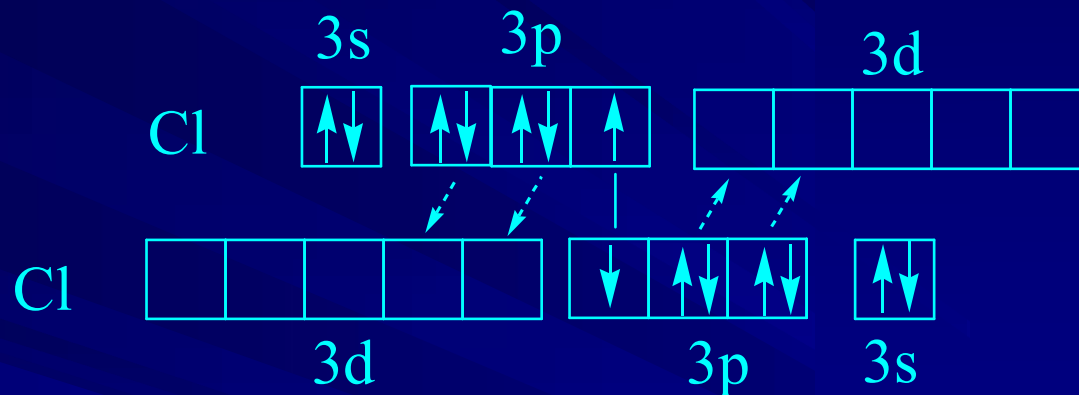
Рассмотрим образование молекулы CO:



C – акцептор электронной пары

O – донор электронной пары

Дативный механизм



Каждый атом хлора одновременно является и донором, и акцептором электронной пары.

Свойства ковалентной связи

Ковалентная связь имеет три основные свойства: полярность, насыщенность, направленность.

Полярная ковалентная связь образуется при взаимодействии атомов различных химических элементов: HF, NO, BN ...

Неполярная ковалентная связь образуется при взаимодействии атомов одинаковых химических элементов: H₂, F₂, N₂, O₂ ...

Насыщаемость ковалентной связи

Насыщаемость связи заключается в стремлении атомов полностью реализовать свои валентные возможности.

Максимальное число ковалентных связей, образуемых атомом, определяется числом его валентных атомных орбиталей.

Отсюда следует, что максимальная валентность (**ковалентность**) элементов первого периода равна 1, второго – 4 (одна 2s-АО + три 2p-АО), третьего – 9 (одна 3s-АО + три 3p-АО и + 5d-АО).

Направленность ковалентной связи

Молекулы и ионы с ковалентными связями имеют определённое геометрическое строение, что объясняется направленностью ковалентной связи.

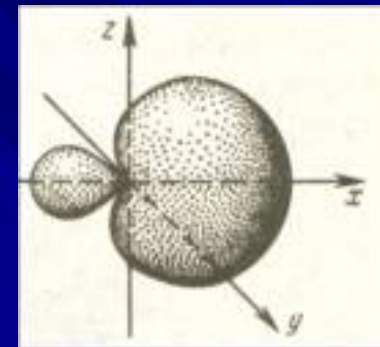
Геометрическое строение молекул и ионов объясняется гибридизацией атомных орбиталей.

Теория гибридизации

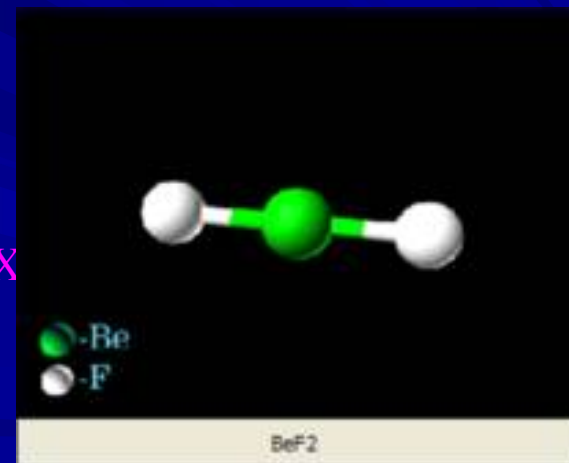
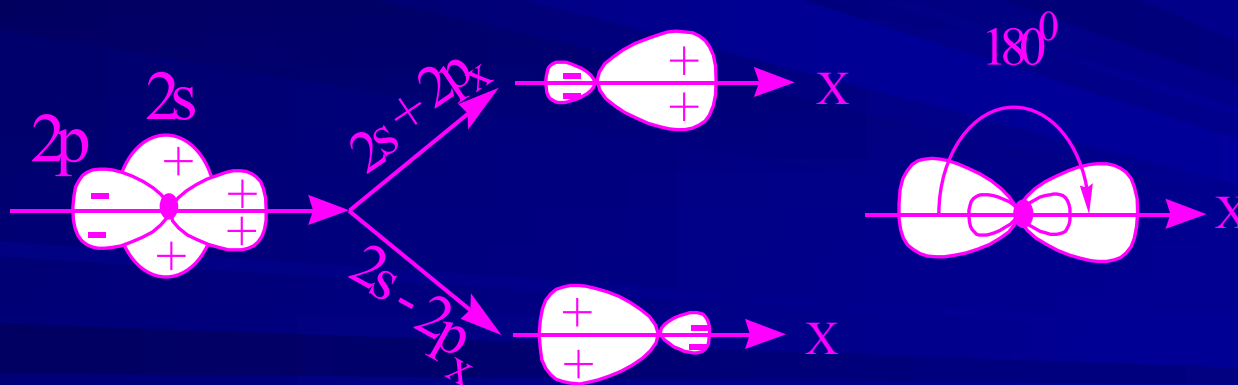
Гибридизация – это выравнивание атомных орбиталей по форме и энергии.

■ Основные положения теории гибридизации:

- гибридизуются АО центрального атома.
- гибридные АО имеют определённую форму, которая обеспечивает максимальное перекрывание.
- гибридизуются АО с неспаренными электронами, а также занятые парой электронов.
- гибридизуются АО, участвующие в сигма-связывании.
- гибридные АО располагаются в пространстве таким образом, чтобы испытывать минимальное межэлектронное отталкивание.

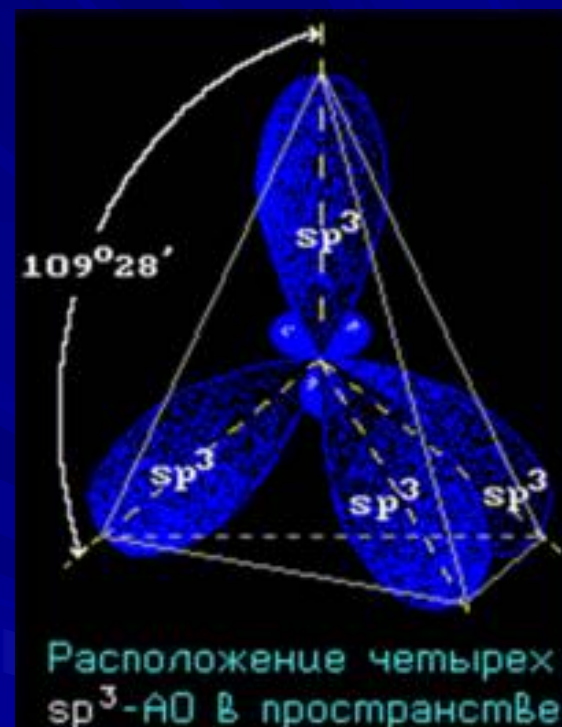
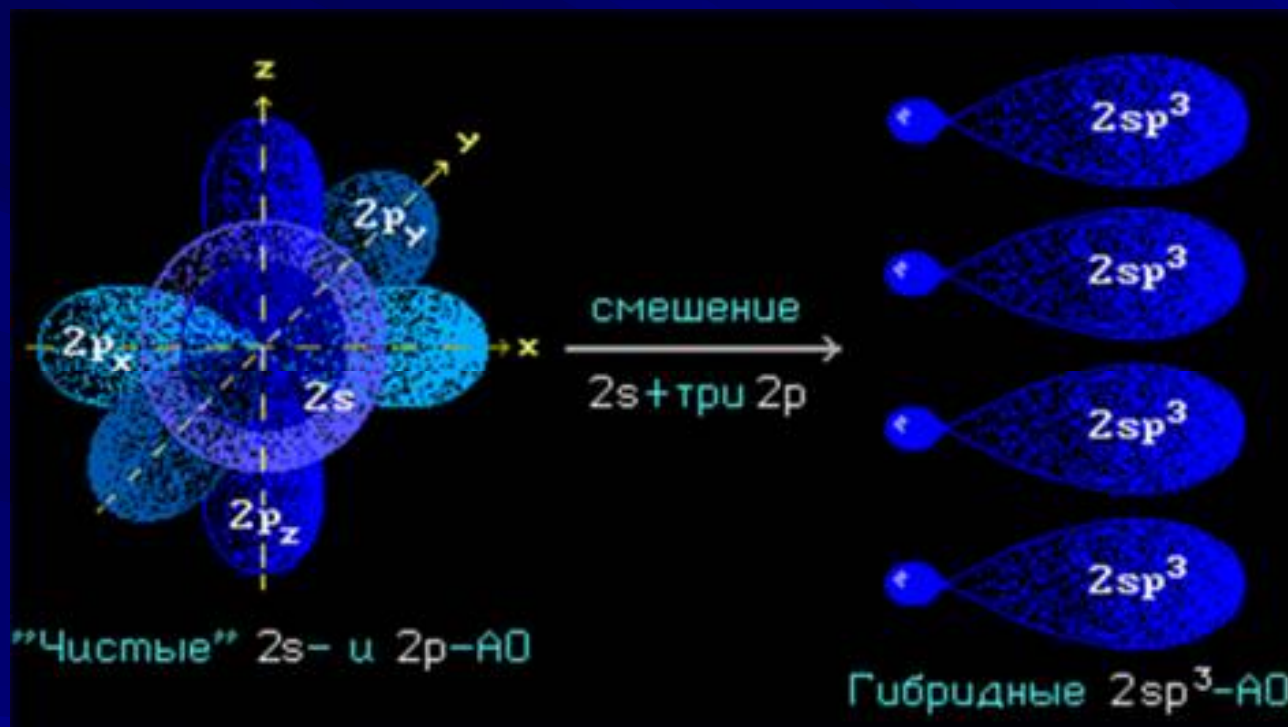


Строение молекулы BeF₂

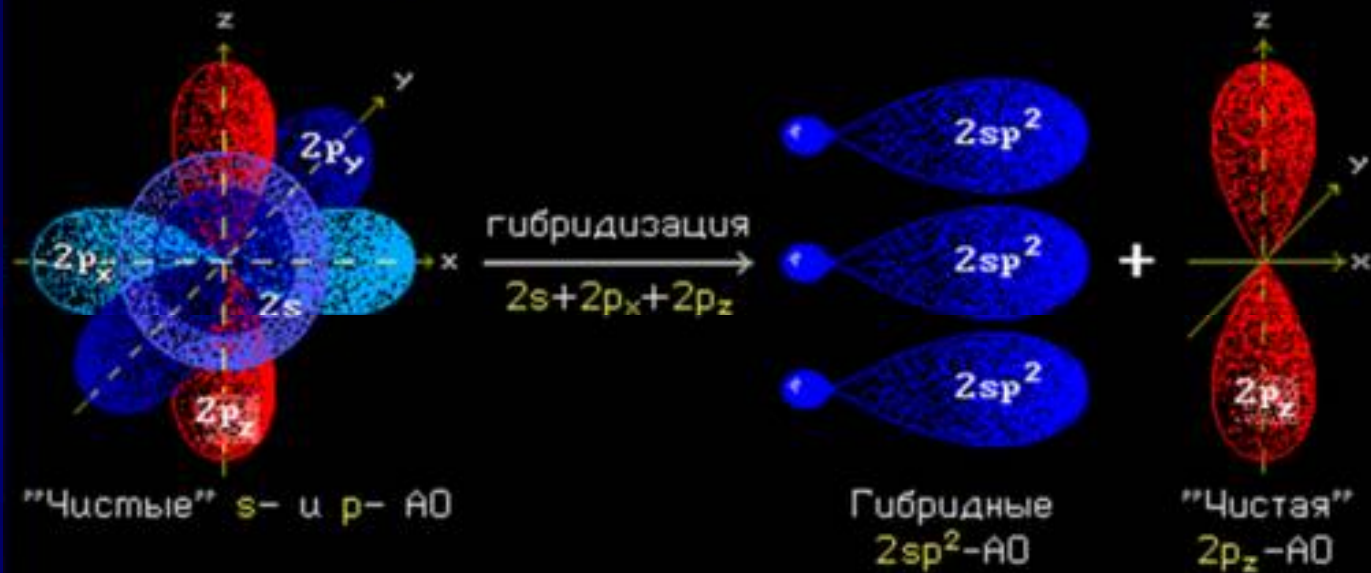


Строение молекулы: линейное, угол – 180°

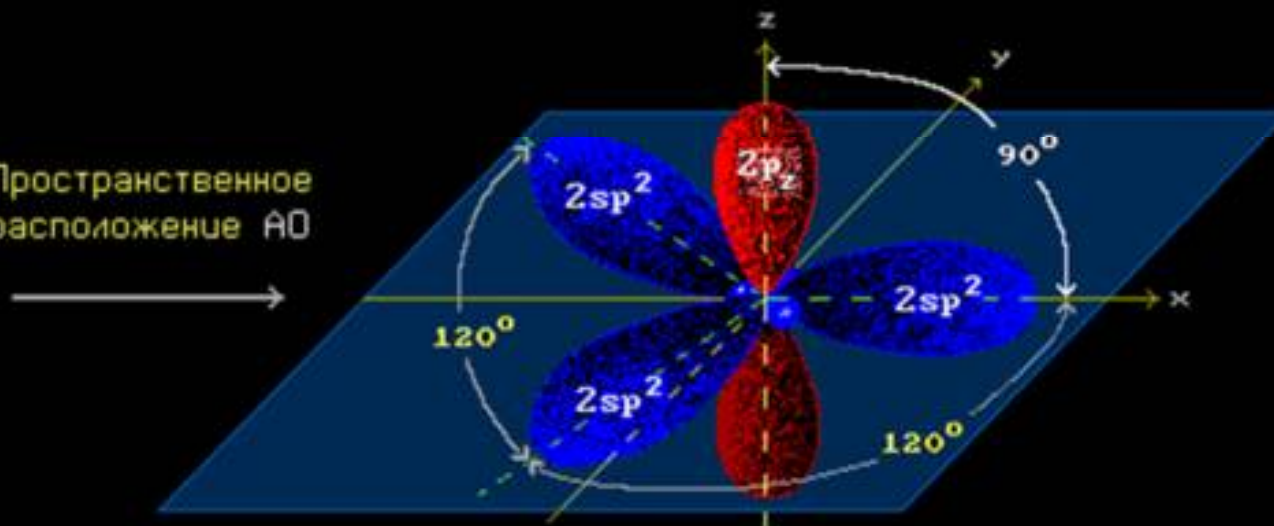
Строение молекулы CH_4



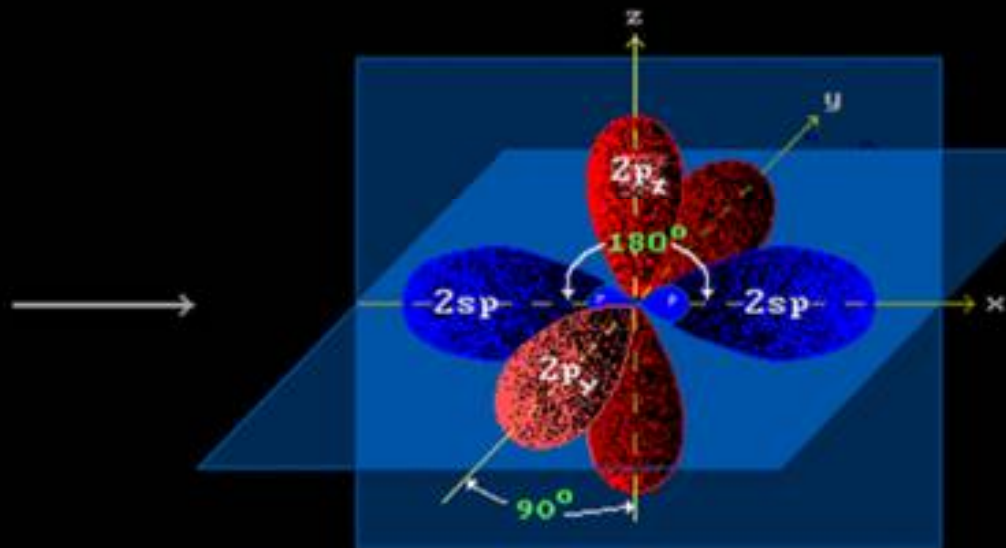
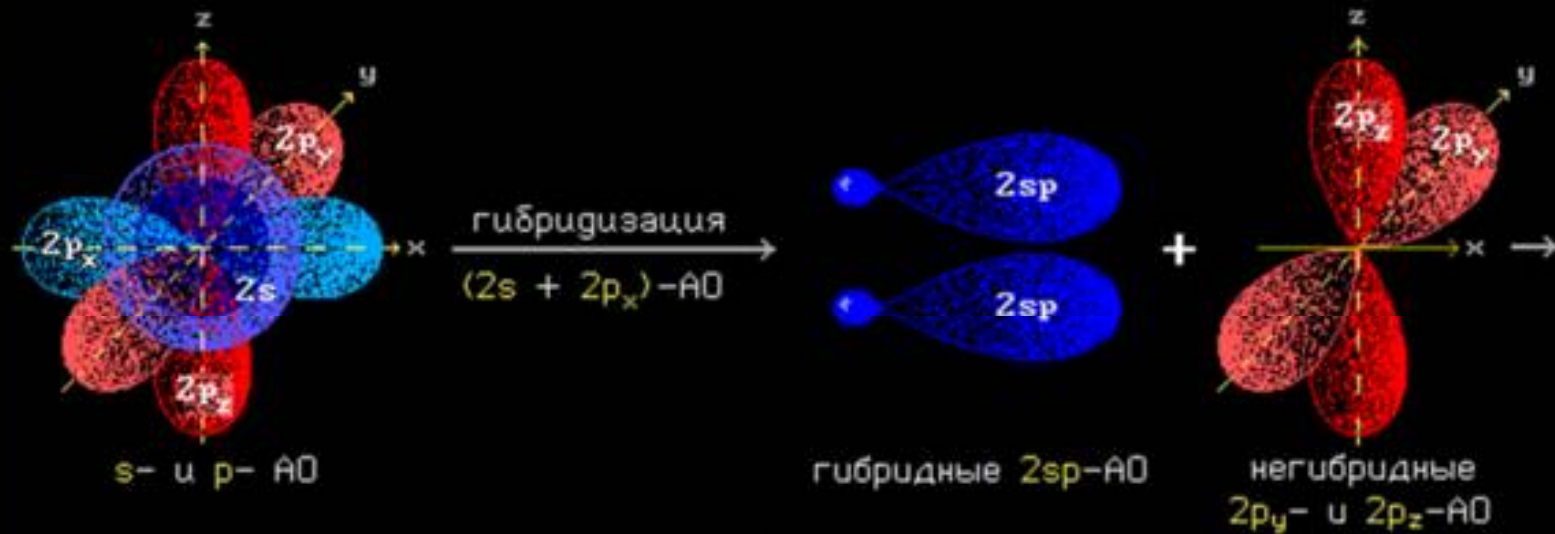
sp^2 – Гибридизация



Пространственное
расположение АО



sp - Гибридизация

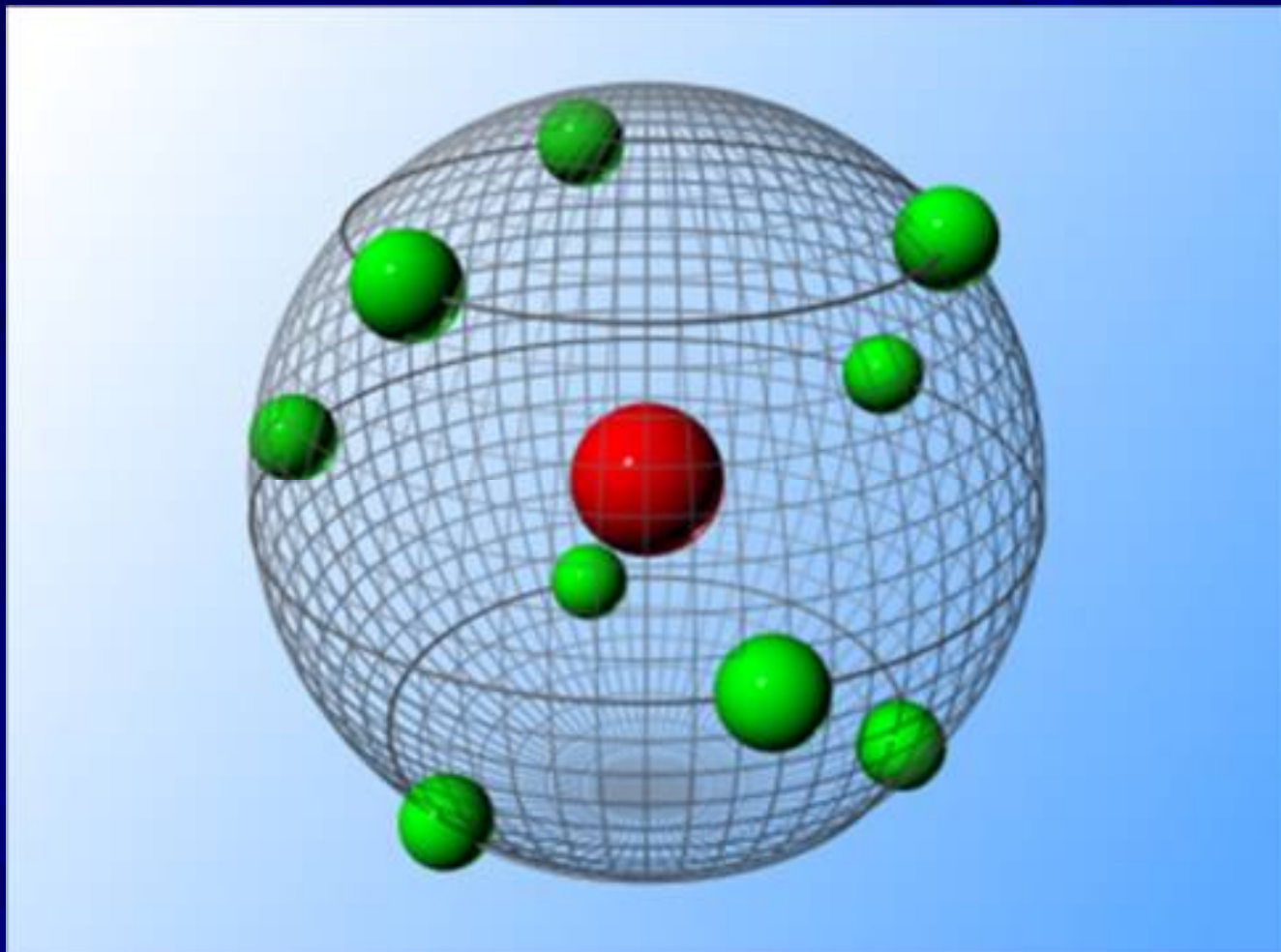


Пространственное расположение атомных орбиталей

Типы гибридизации и строение молекул

Тип гибридизации	Строение молекулы	Валентный угол
sp	линейное	180°
sp^2	плоский треугольник	120°
sp^3	тетраэдр	$109,28^\circ$
sp^3d	тригональная бипирамида	$120^\circ, 90^\circ$
sp^3d^2	октаэдр	90°

Типы гибридизации и строение молекул



Теория Гиллеспи (Метод ОЭПВО)

ОЭПВО – отталкивание электронных пар валентных оболочек.

Теория описывает строение молекул (ионов), атомы которых имеют неподделённые (несвязывающие) электронные пары.

Связывающей называется такая пара электронов, которая образует связь между двумя атомами.

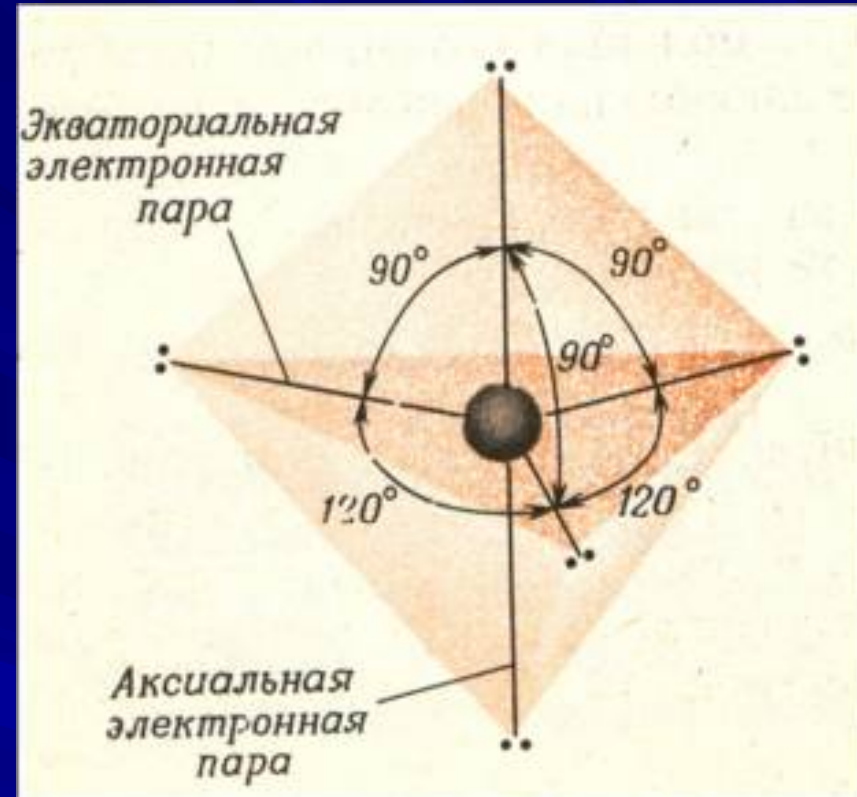
Несвязывающая пара электронов принадлежит только одному центральному атому и не принимает участия в образовании химической связи.

Основные положения теории Гиллеспи.

- Электронные пары, окружающие центральный атом, должны занимать такое пространственное положение, чтобы сводить к минимуму их взаимное отталкивание.
- Наиболее сильное межэлектронное отталкивание происходит между несвязывающими электронными парами.
- Электронное облако несвязывающей электронной пары занимает больше места в пространстве, чем связывающей электронной пары.

Основные положения теории Гиллеспи.

- Из нескольких возможных структур, которые включают взаимодействия под углом 90° , наиболее благоприятна структура, обладающая наименьшим числом таких взаимодействий.



Основные положения теории Гиллеспи.

- Чем больше число несвязывающих электронных пар, тем меньше валентный угол:

Молекула: CH_4 NH_3 H_2O

Число несвязывающих электронных пар:

0

1

2

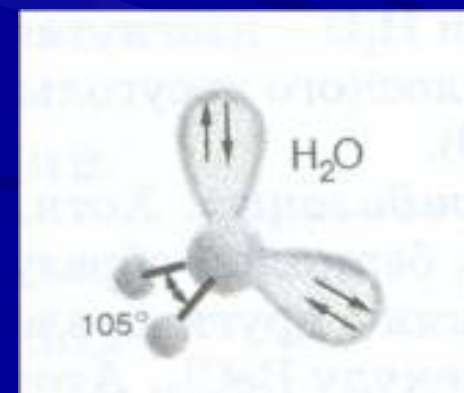
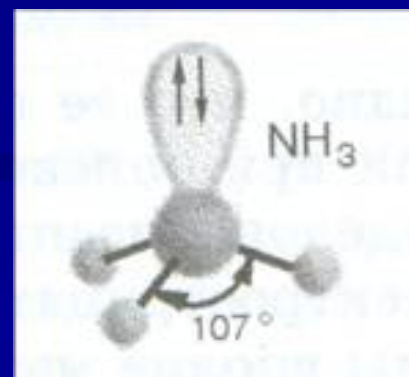
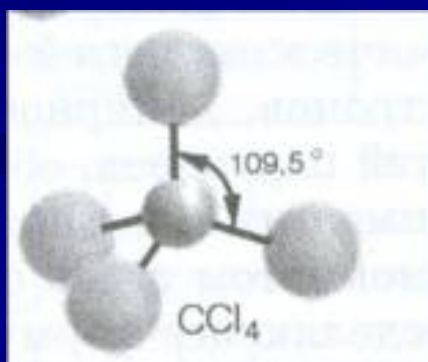
Валентный угол:

$109,28^\circ$

107°

$104,5^\circ$

Строение молекулы:



Основные положения теории Гиллеспи.

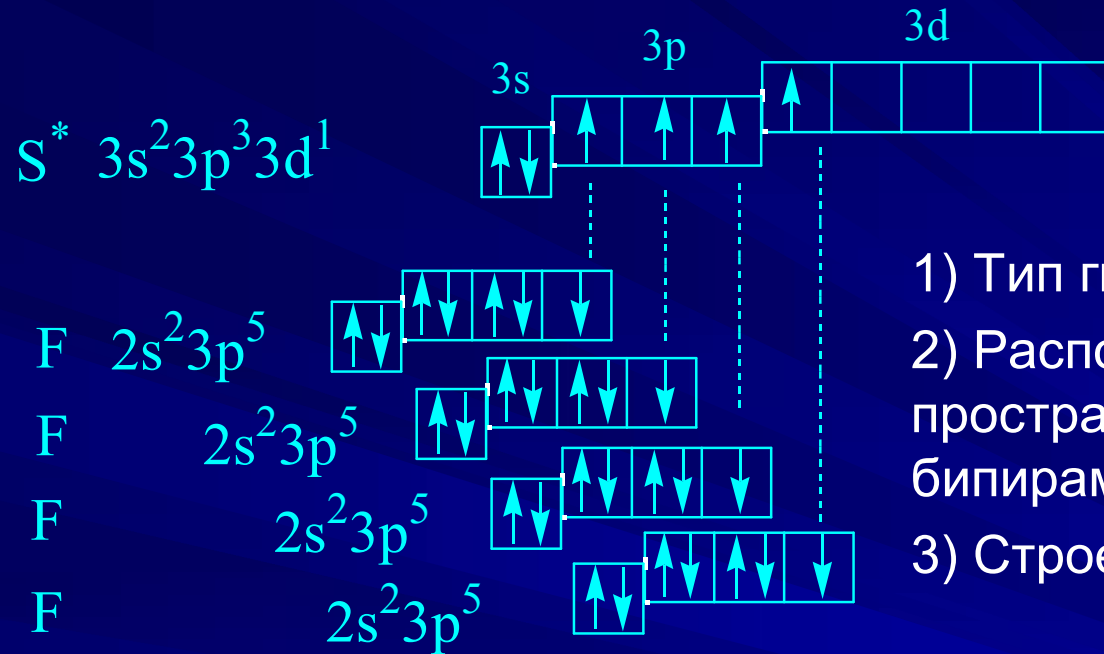
- Влияние несвязывающей электронной пары тем сильнее, чем дальше от ядра она находится:

Молекула	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se
Валентный угол	104,5°	92°	91°

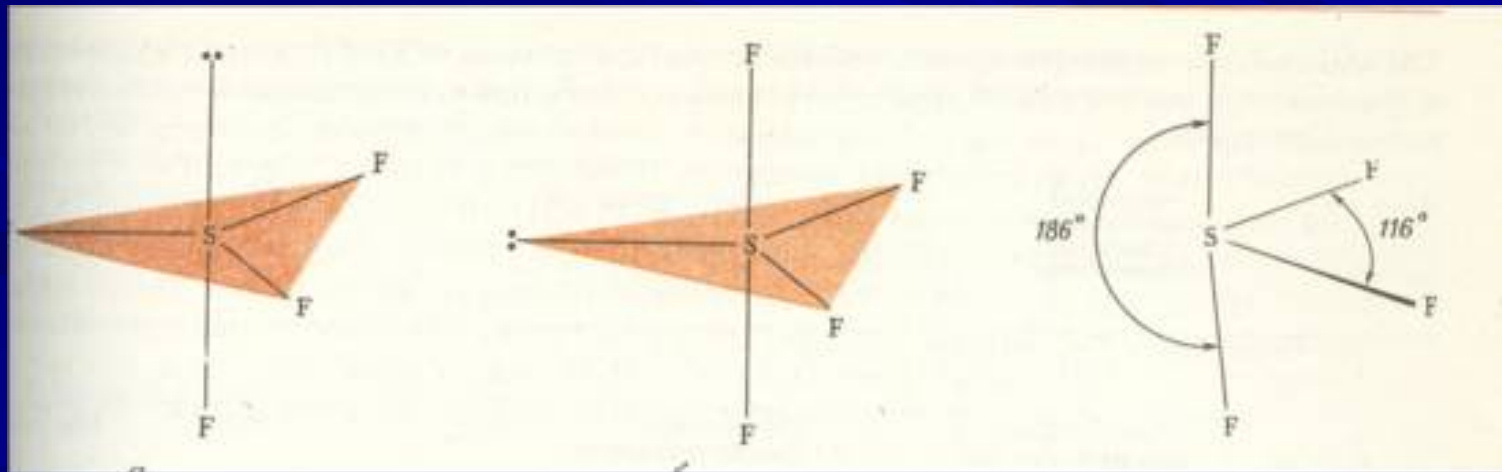
- Влияние несвязывающей электронной пары тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома – партнёра:

Молекула	OH ₂	OF ₂
Валентный угол	104,5°	103,2°

Строение молекулы SF₄



- 1) Тип гибридизации АО (S): sp^3d .
- 2) Расположение АО в пространстве - тригональная бипирамида.
- 3) Строение молекулы – «качели».



Недостатки метода ВС

Метод ВС не объясняет:

- существование молекулярных ионов H_2^+ , O_2^-
...
- магнитные свойства молекул
- увеличения прочности связи при отрыве электрона от молекул, например, фтора и кислорода
- существование электронодефицитных молекул, например B_2H_6

Метод молекулярных орбиталей

Основные положения метода молекулярных орбиталей (МО).

- При образовании молекулы **атомы теряют** свою **индивидуальность**, поэтому молекула представляет собой совокупность ядер и электронов.
- Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле её ядер и электронов.
- Химическая связь **нелокализованная**, **многоцентровая**.

Метод МО ЛКАО

Поведение электрона в молекуле описывается молекулярной волновой функцией ($\psi_{\text{МО}}$), которую можно представить как линейную комбинацию атомных волновых функций ($\psi_{\text{АО}}$).

$$\psi_{\text{МО}} = \psi_{\text{АО}(1)} \pm \psi_{\text{АО}(2)}$$

Сложение атомных волновых функций соответствует повышению электронной плотности между ядрами, понижению энергии системы в целом и образованию **связывающей волновой функции** $\Psi^{\text{св}}_{\text{МО}}$.

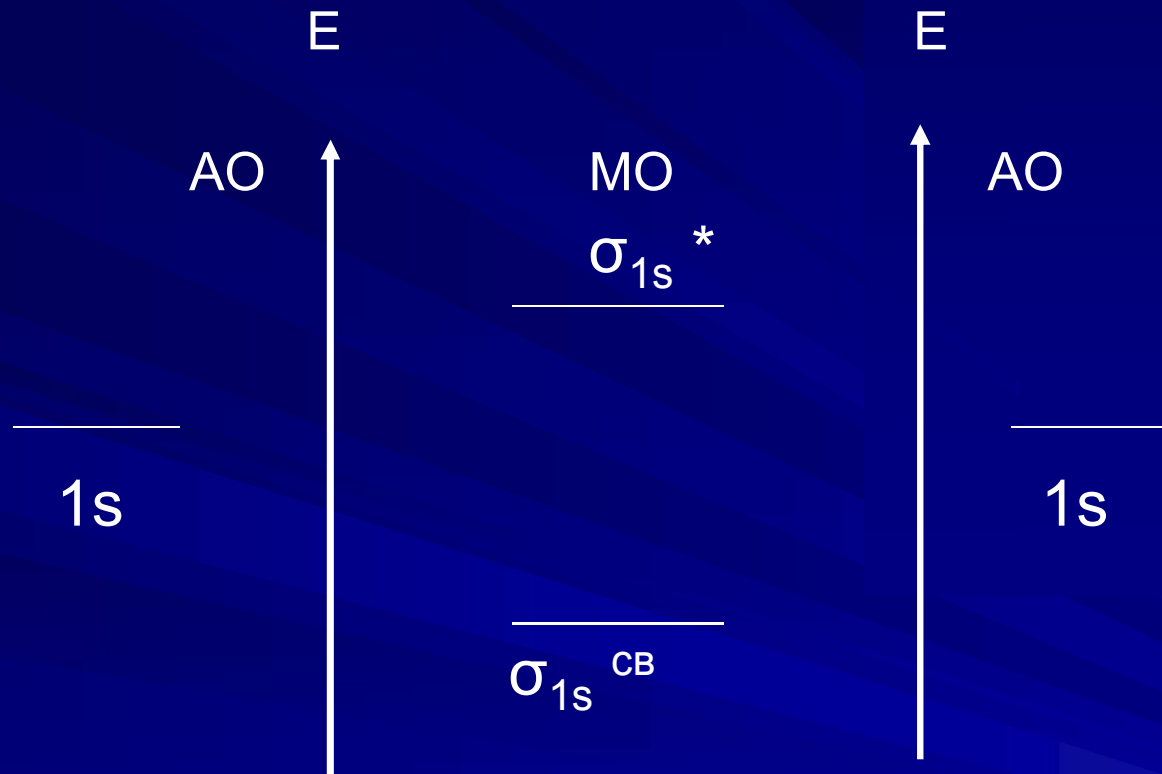
Вычитание атомных волновых функций соответствует понижению электронной плотности между ядрами атомов, повышению энергии системы в целом, образованию **разрыхляющей волновой функции** $\Psi^*_{\text{МО}}$.

Энергетические диаграммы МО

Конструирование МО в методе ЛКАО подчиняется следующим правилам:

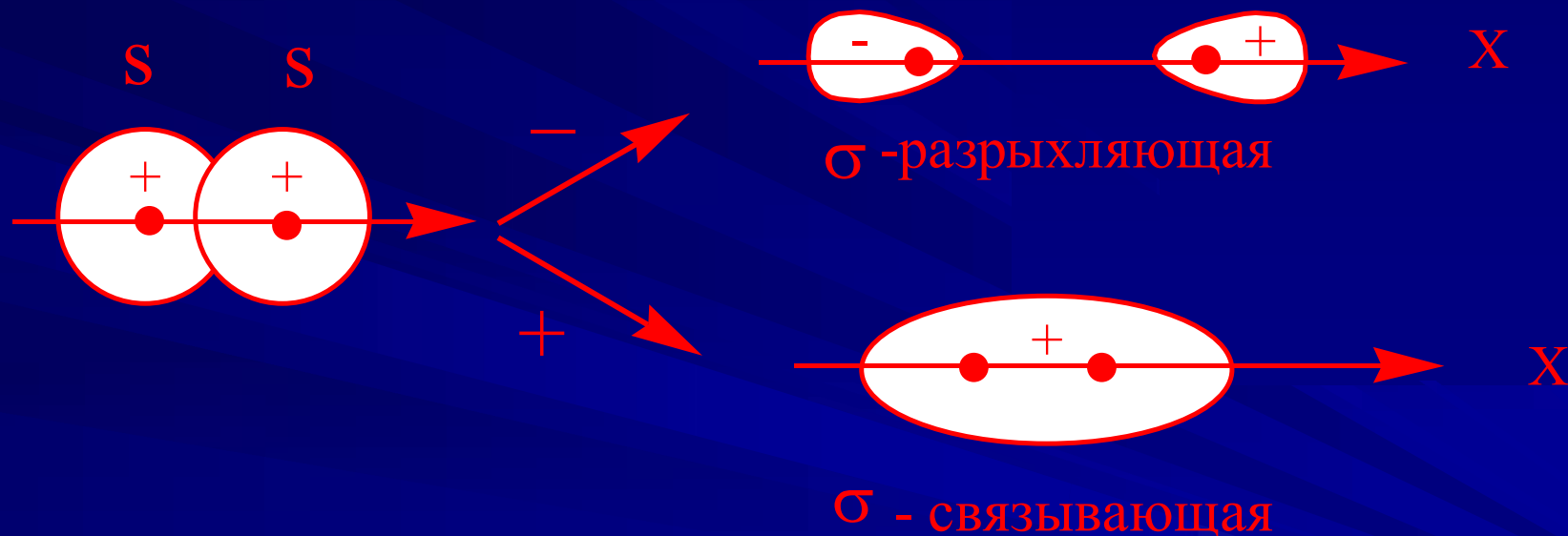
- число МО равно общему числу исходных АО
- число связывающих МО ($MO^{cb.}$) равно числу разрыхляющих МО (MO^*)
- связывающие МО более выгодны по энергии, чем исходные АО, а разрыхляющие МО – менее выгодны, чем исходные АО.

Энергетические диаграммы МО

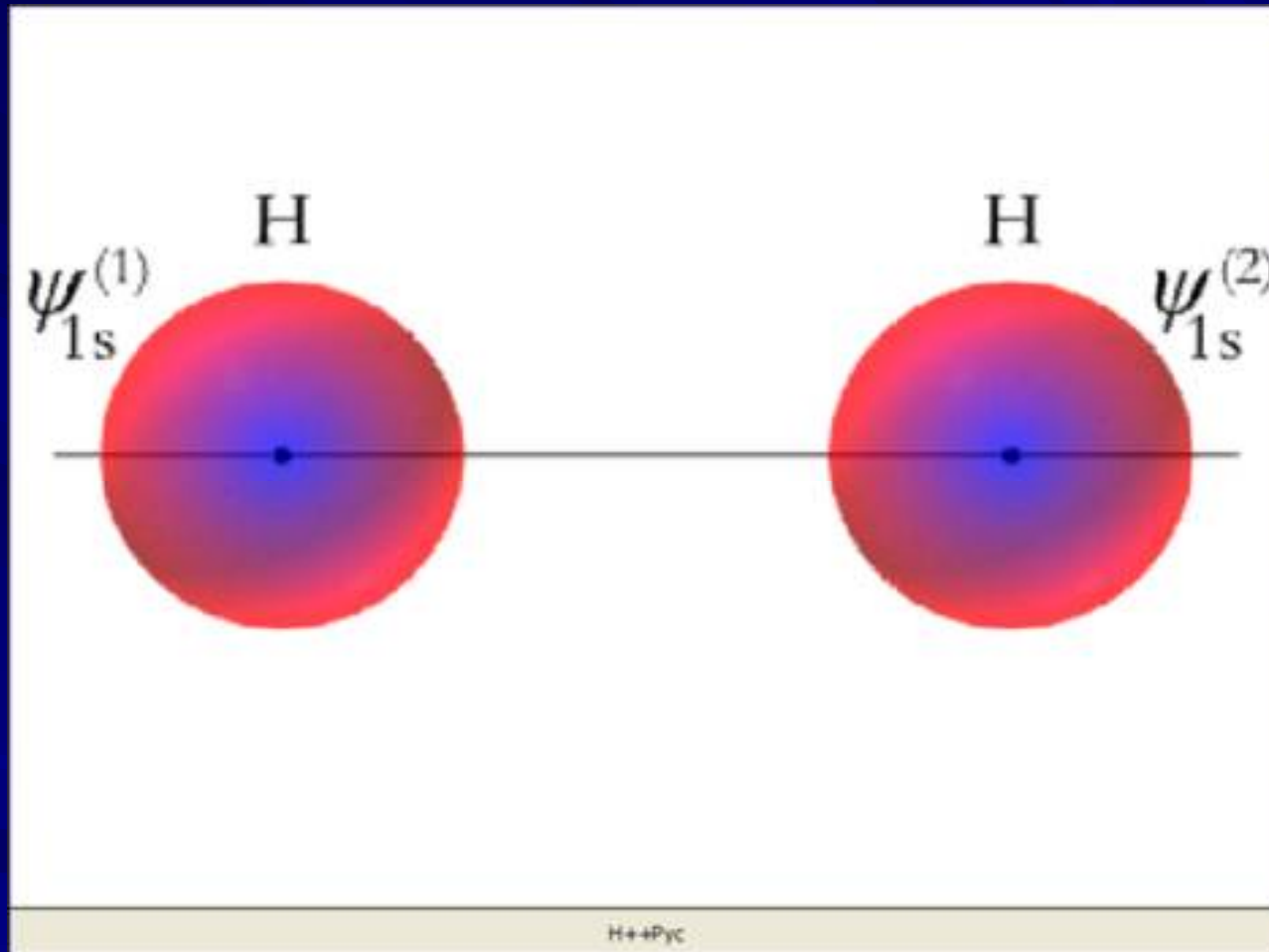


- Заполнение электронами МО происходит в соответствии с тремя основными принципами (принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Гунда).

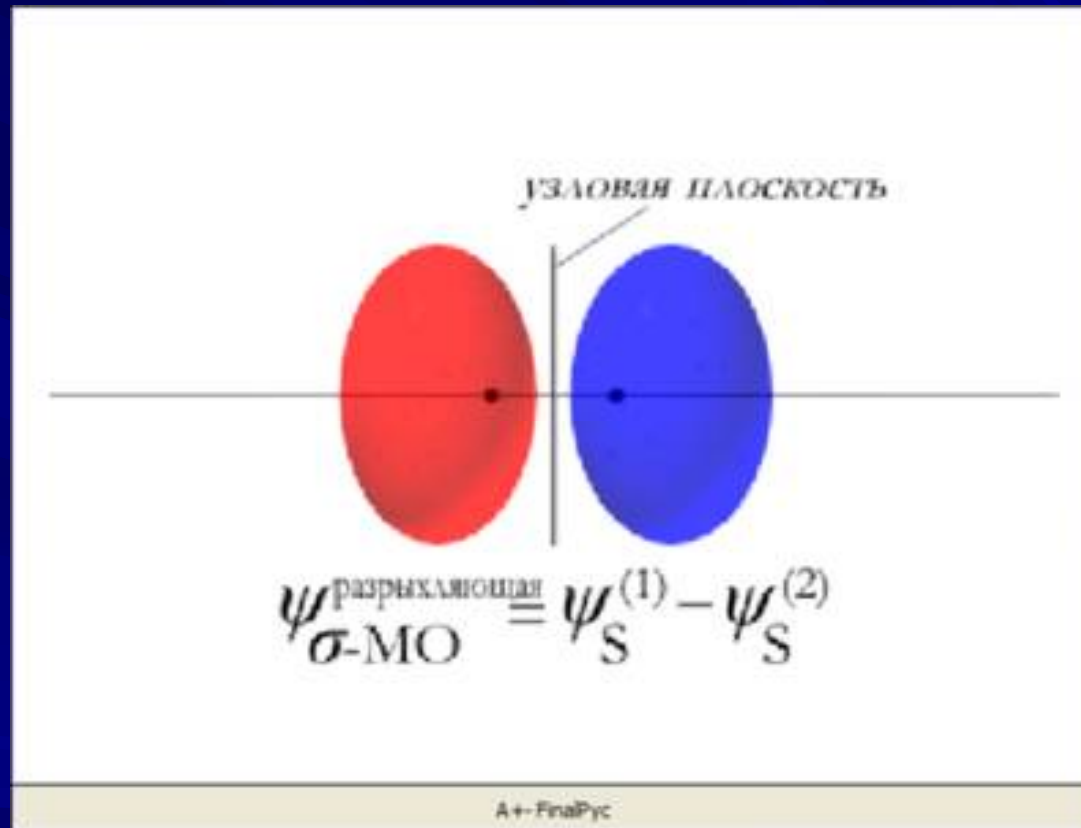
Симметрия МО зависит от способа перекрывания АО:



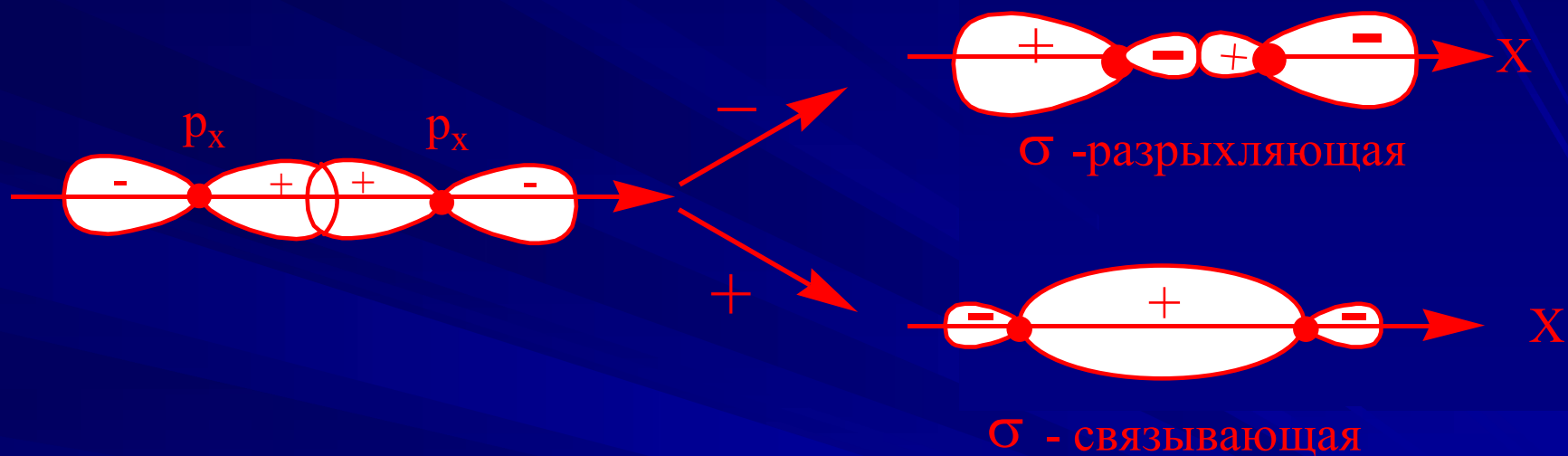
Сложение атомных ψ_s функций



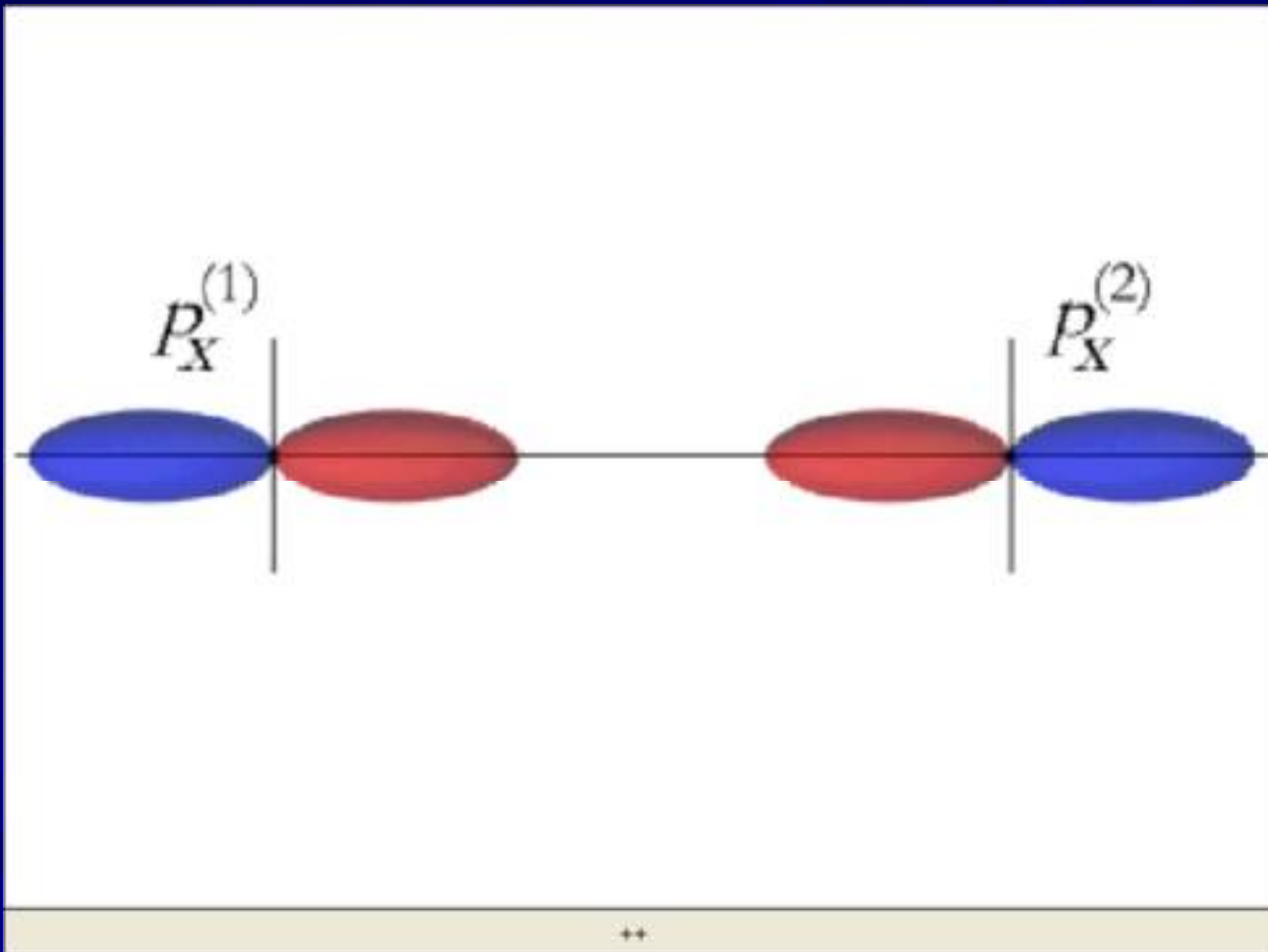
Вычитание атомных ψ_s функций



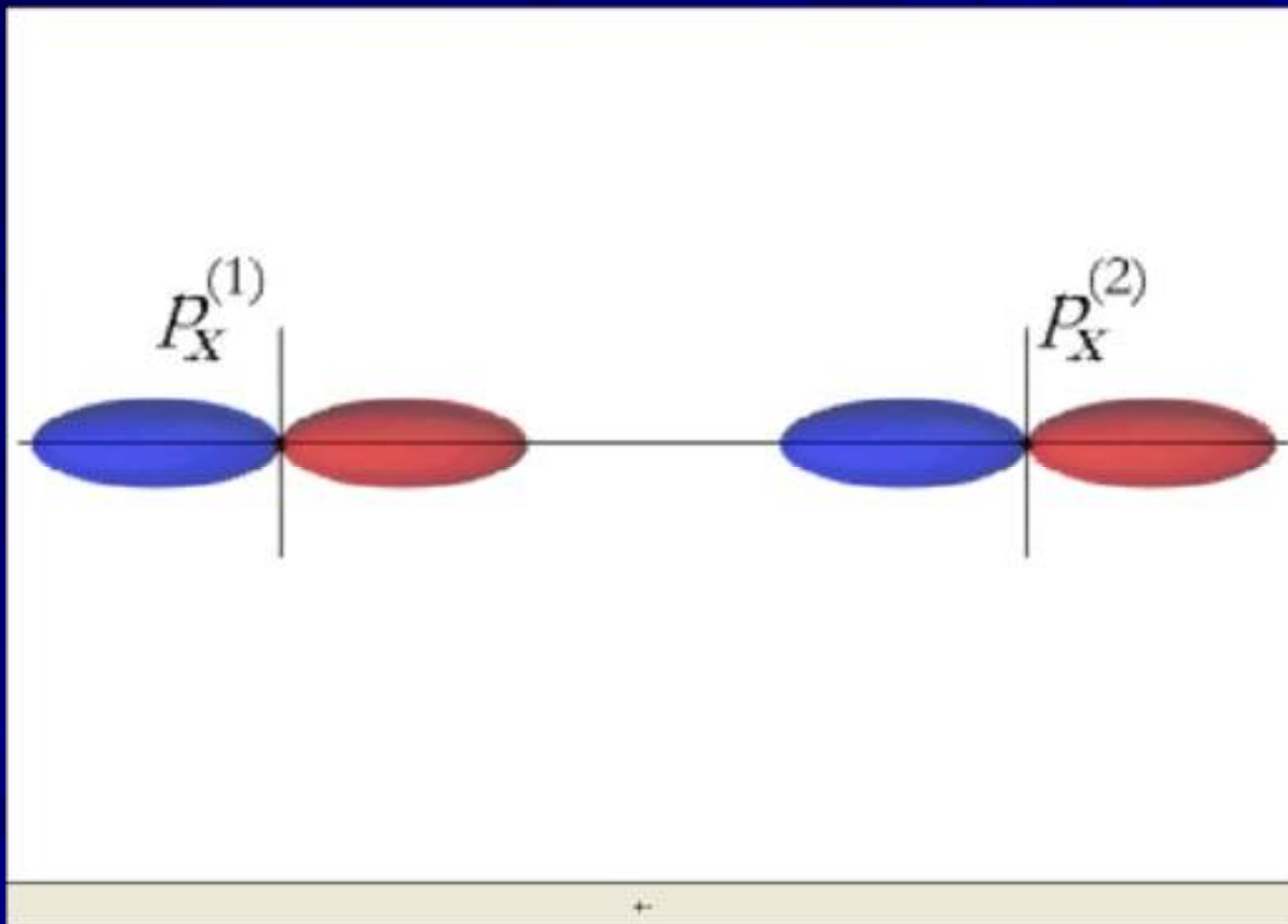
Симметрия МО



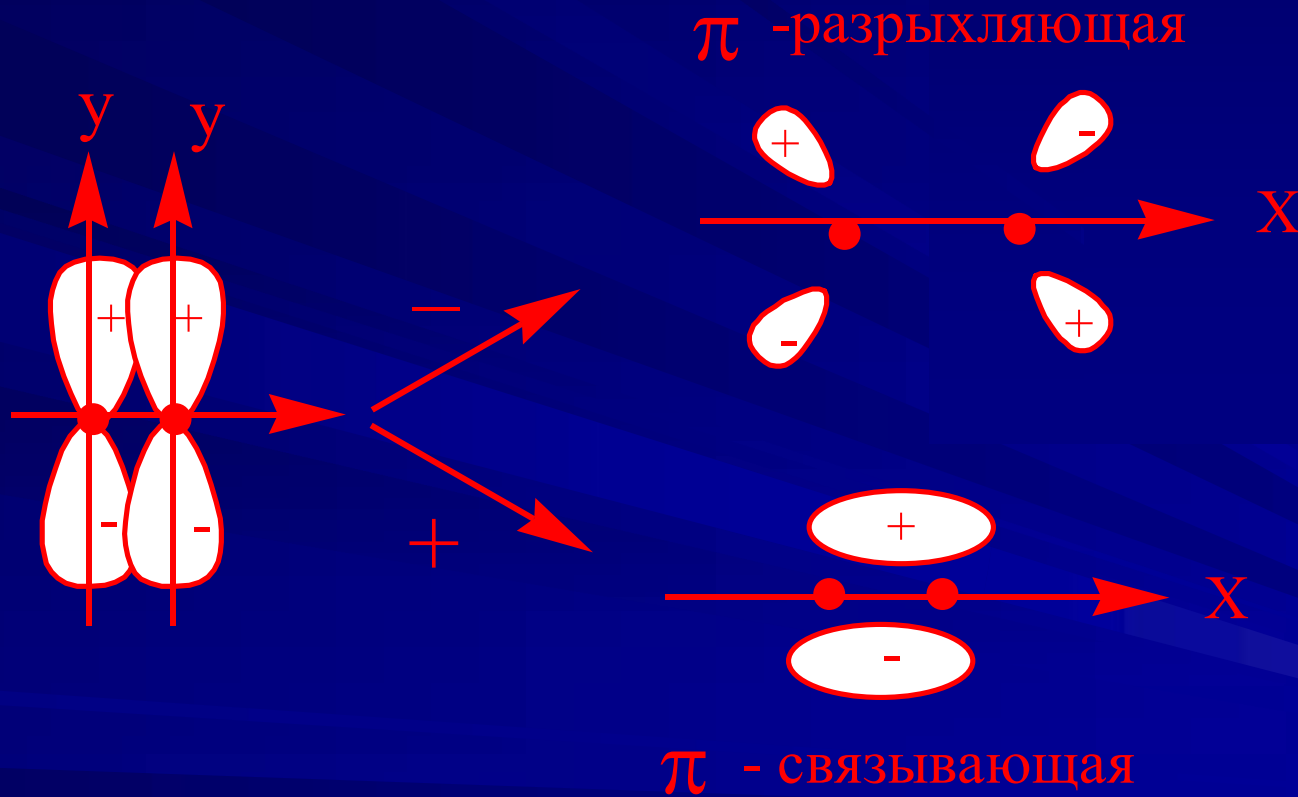
Сложение атомных ψ_{p_x} функций



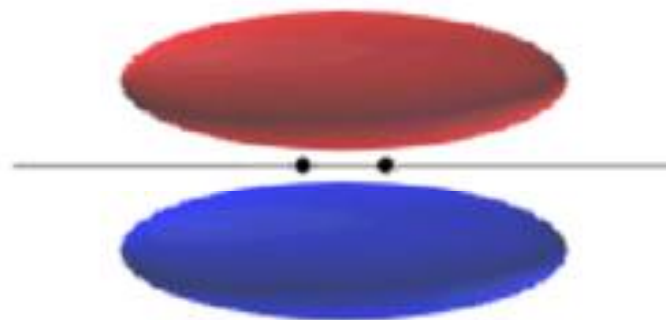
Вычитание атомных ψ_{p_x} функций



Симметрия МО

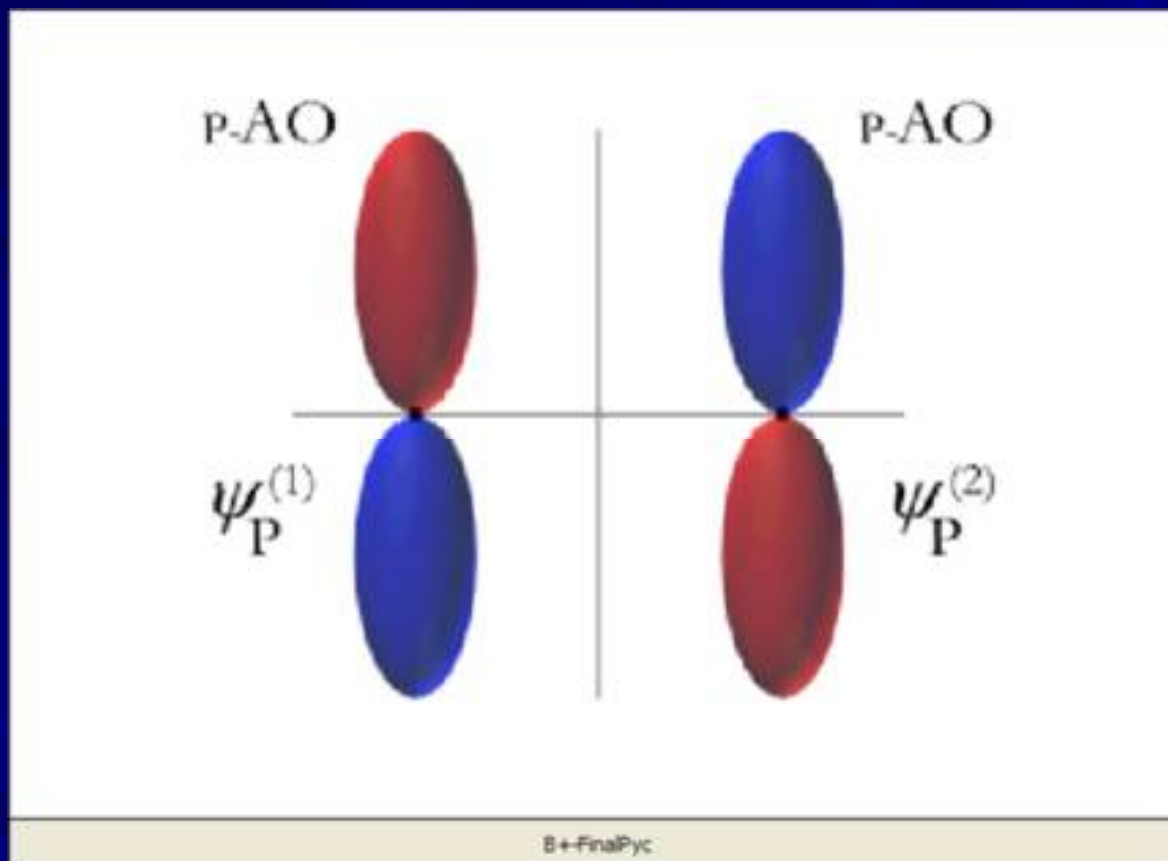


Сложение атомных ψ_{py} функций

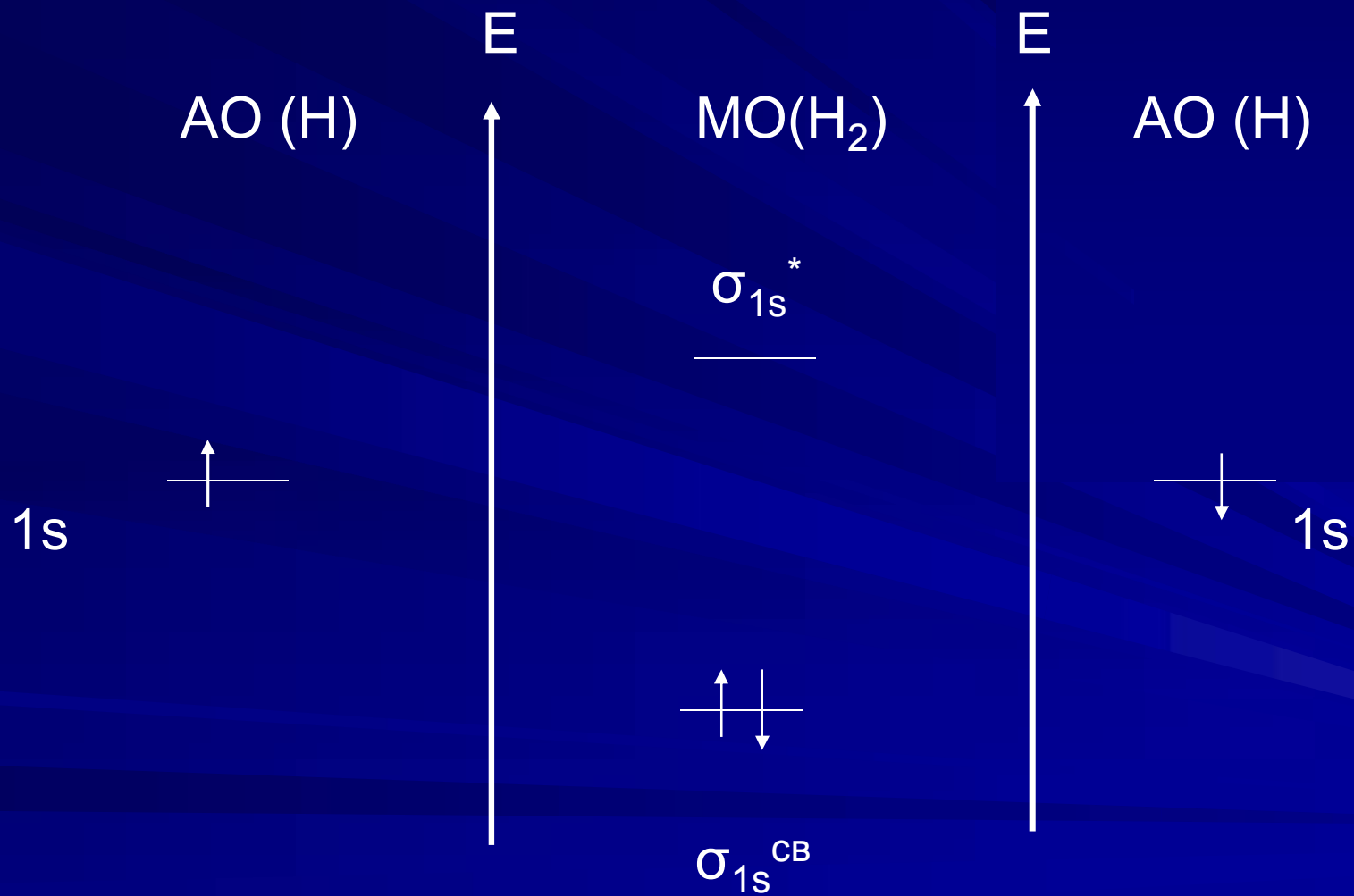


$$\psi_{\pi\text{-MO}}^{\text{связывающая}} = \psi_{\text{P}}^{(1)} + \psi_{\text{P}}^{(2)}$$

Вычитание атомных ψ_{p_y} функций



Энергетическая диаграмма МО молекулы водорода



Выводы из диаграммы МО

■ Кратность связи:

$$КС = \frac{n_e(\text{на связывающих МО}) - n_e(\text{на разрыхляющих МО})}{2}$$

■ Магнитные свойства:

парамагнитны молекулы, имеющие **неспаренные электроны** на МО;

в **диамагнитных** молекулах **неспаренные электроны отсутствуют**.

■ **Энергия ионизации** атомов и молекулы.

Диаграмма МО молекулы азота

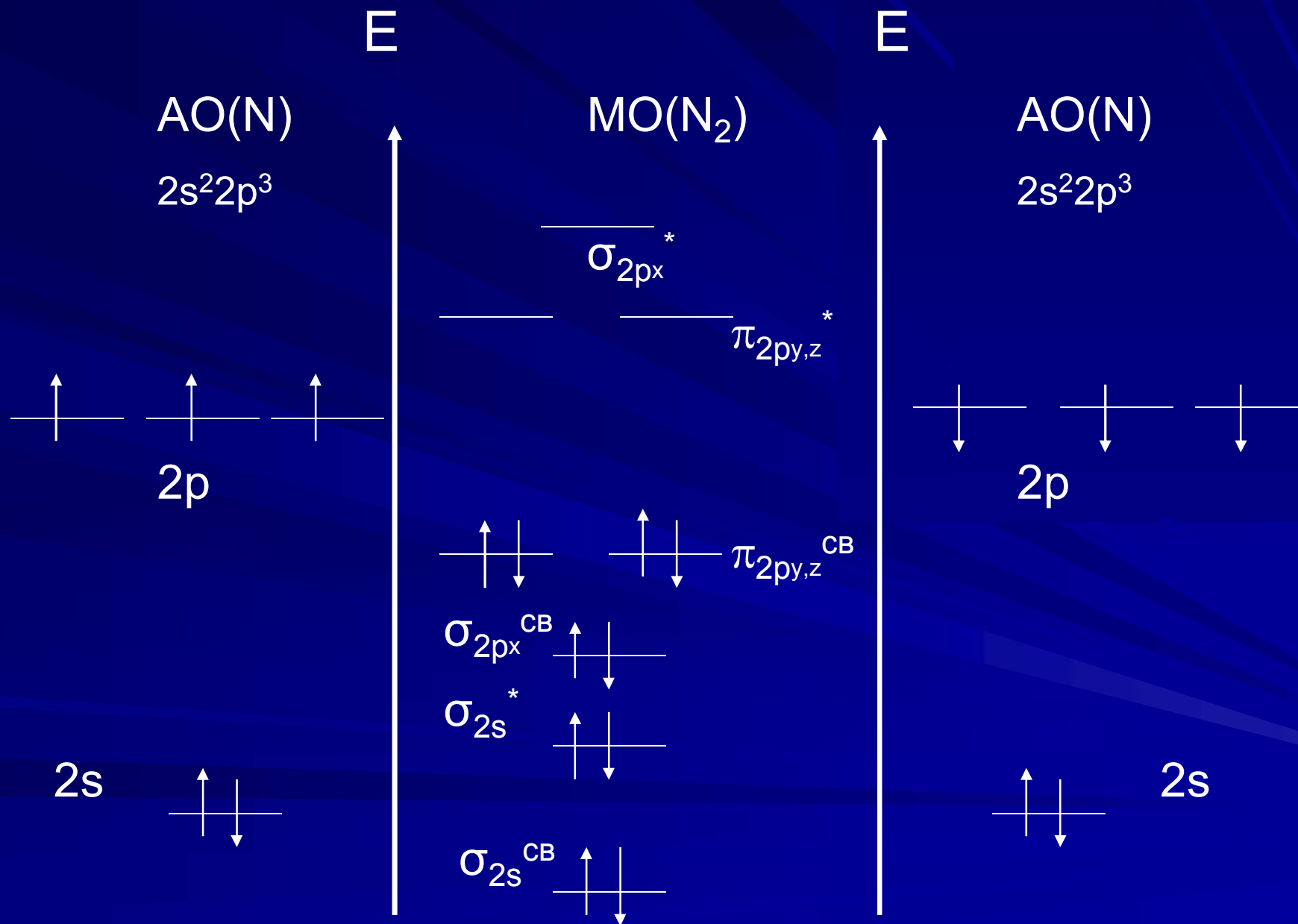


Диаграмма МО молекулы азота

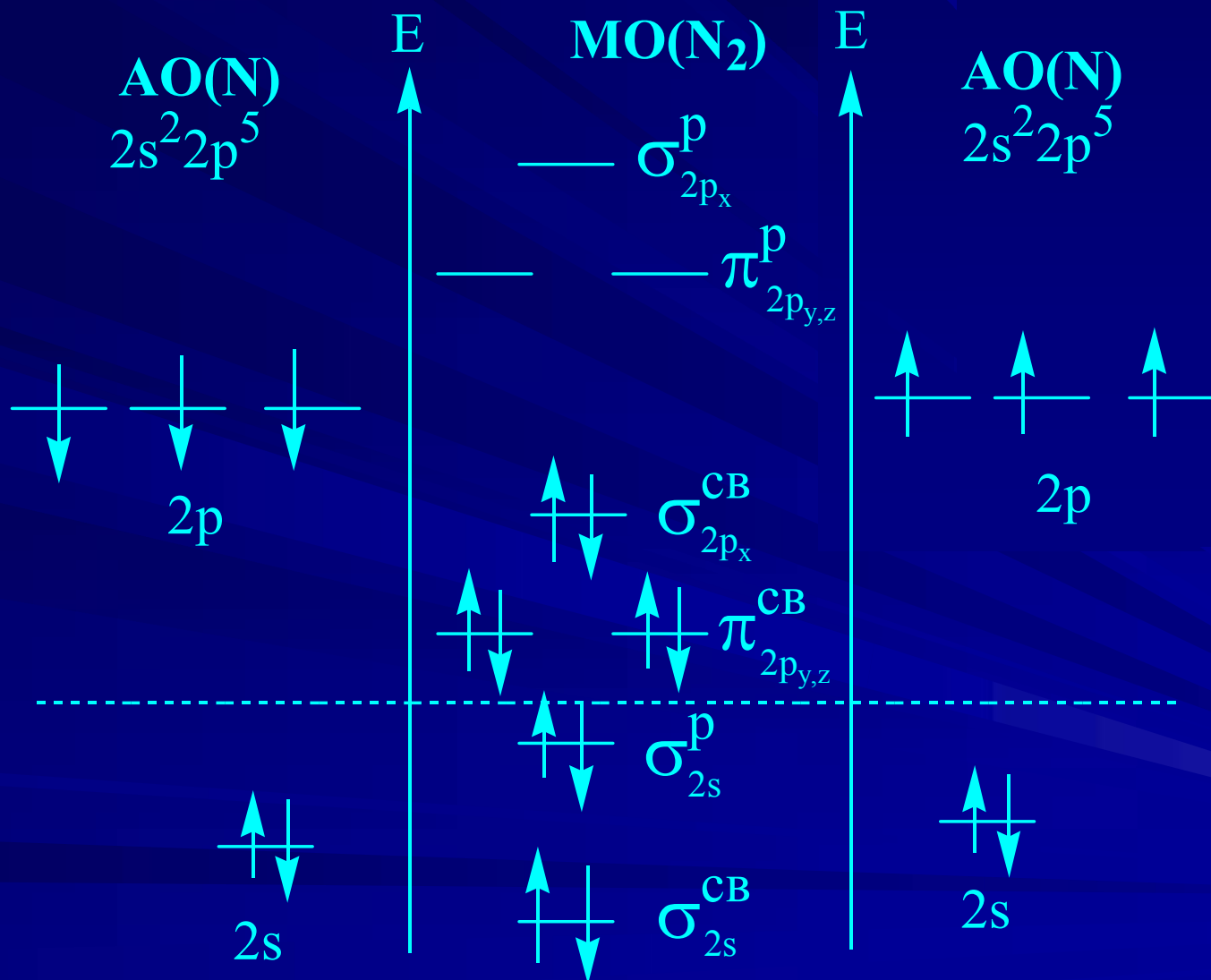


Диаграмма МО молекулы азота

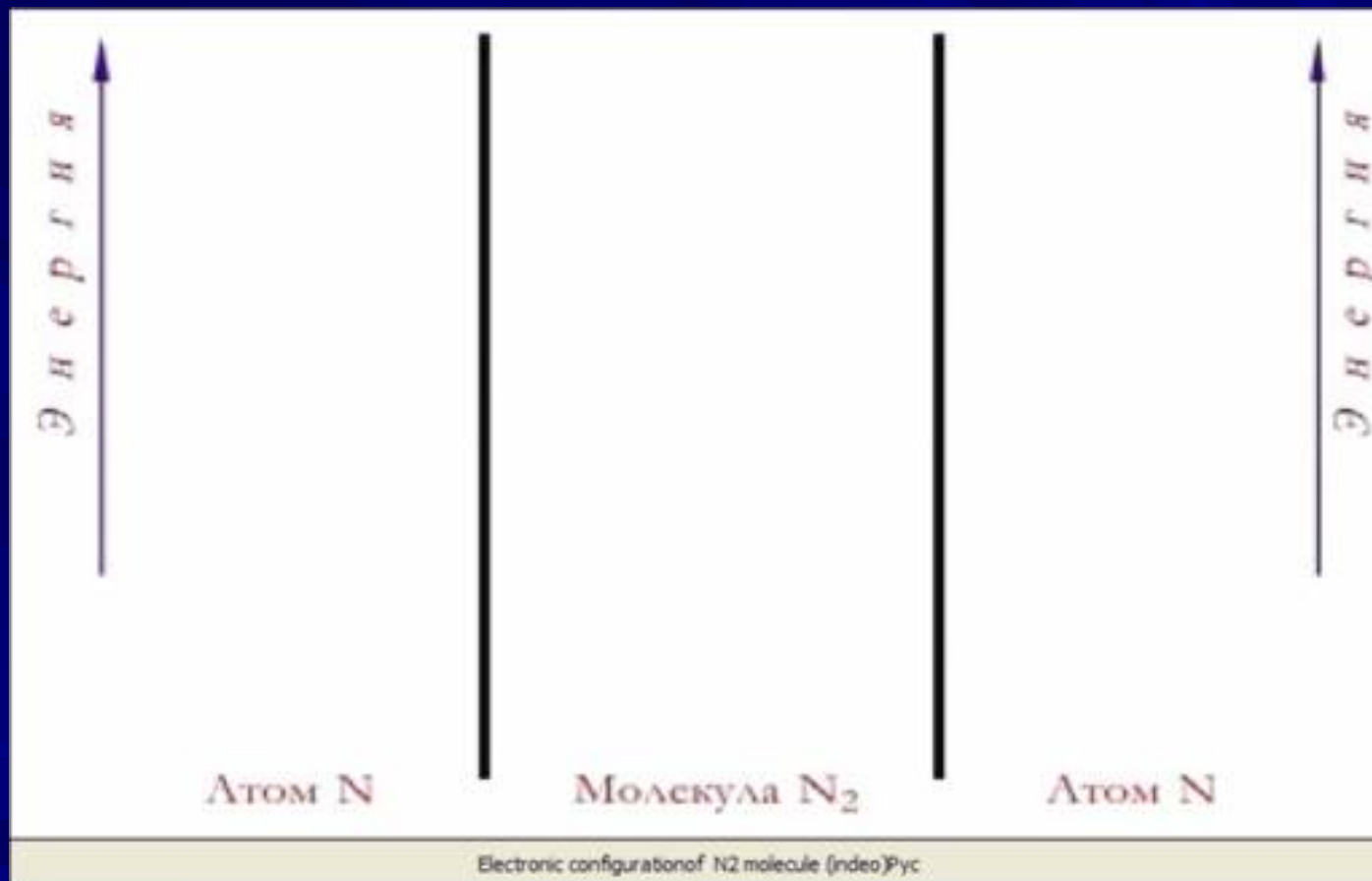
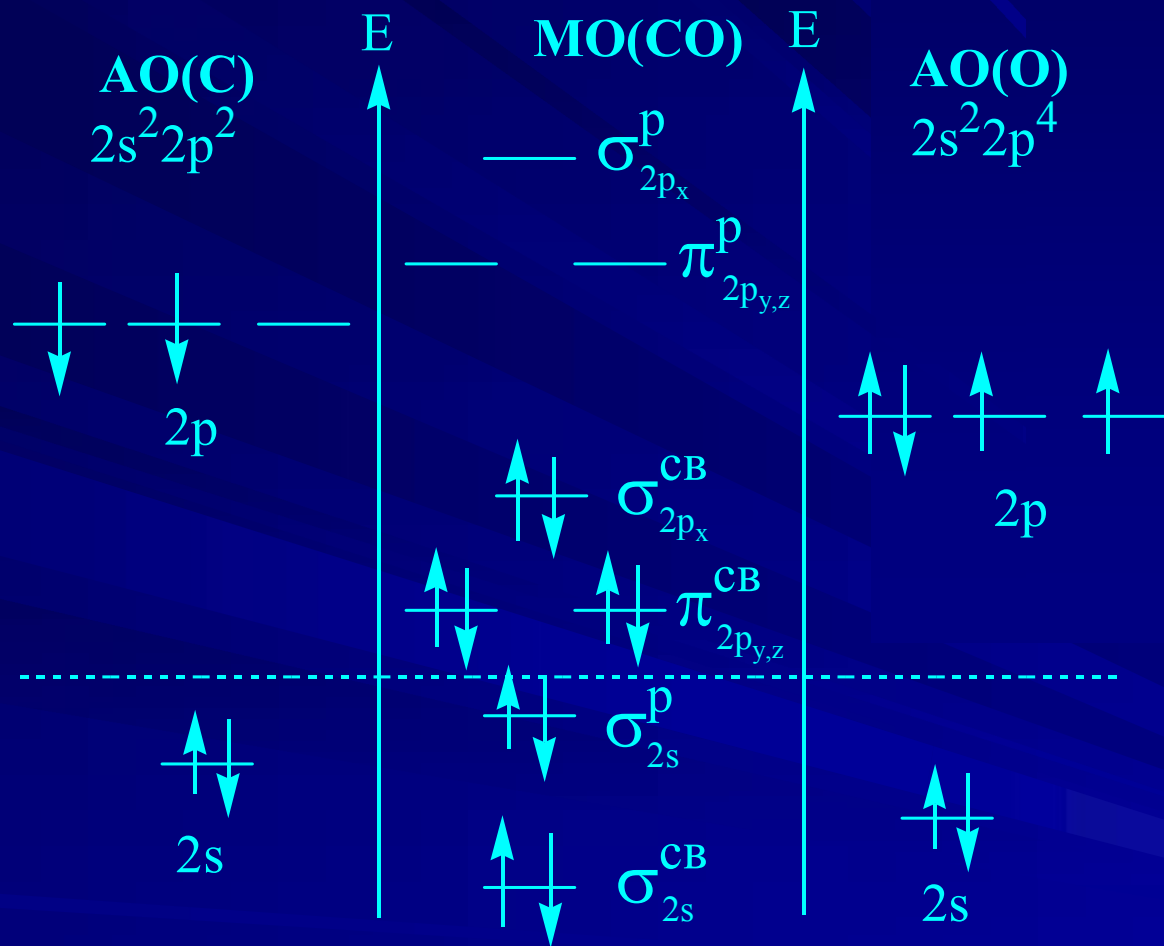


Диаграмма МО гетероядерной молекулы CO



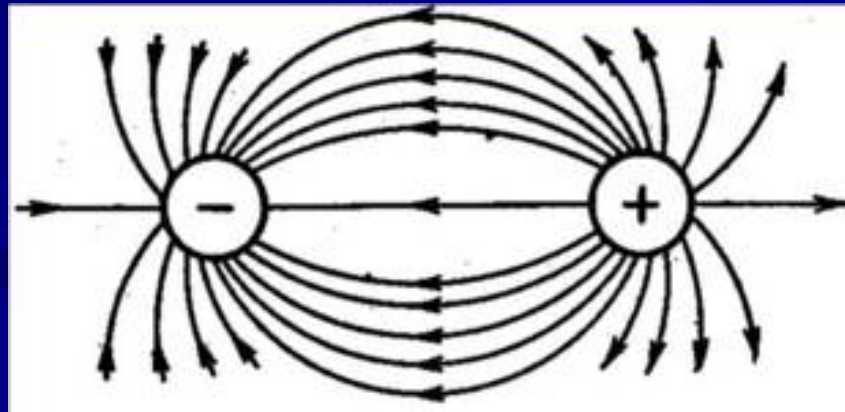
В диаграмме МО гетероядерной молекулы атомные орбитали более электроотрицательного атома расположены ниже.

Ионная связь

Ионная связь образуется за счёт электростатического взаимодействия между ионами противоположного знака.

В отличие от ковалентной связи ионная связь **ненаправлена** и **ненасыщаема**.

Ненаправленность ионной связи связана с тем, что электростатическое поле иона обладает **сферической симметрией** и способно притягивать ионы противоположного знака в любом направлении:

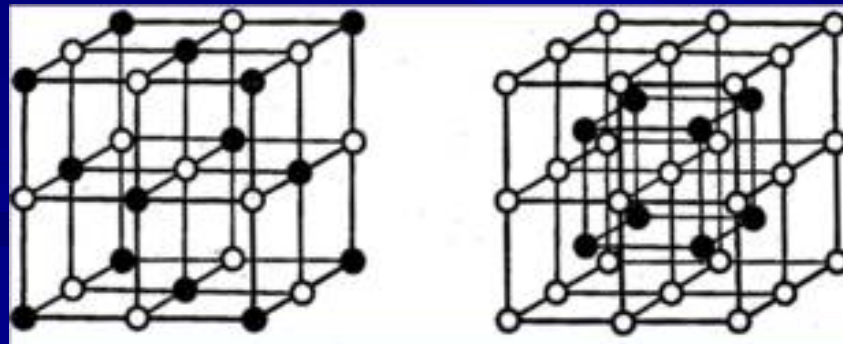


Ионная связь

Ненасыщаемость ионной связи – это способность иона данного знака притягивать к себе переменное количество ионов противоположного знака.

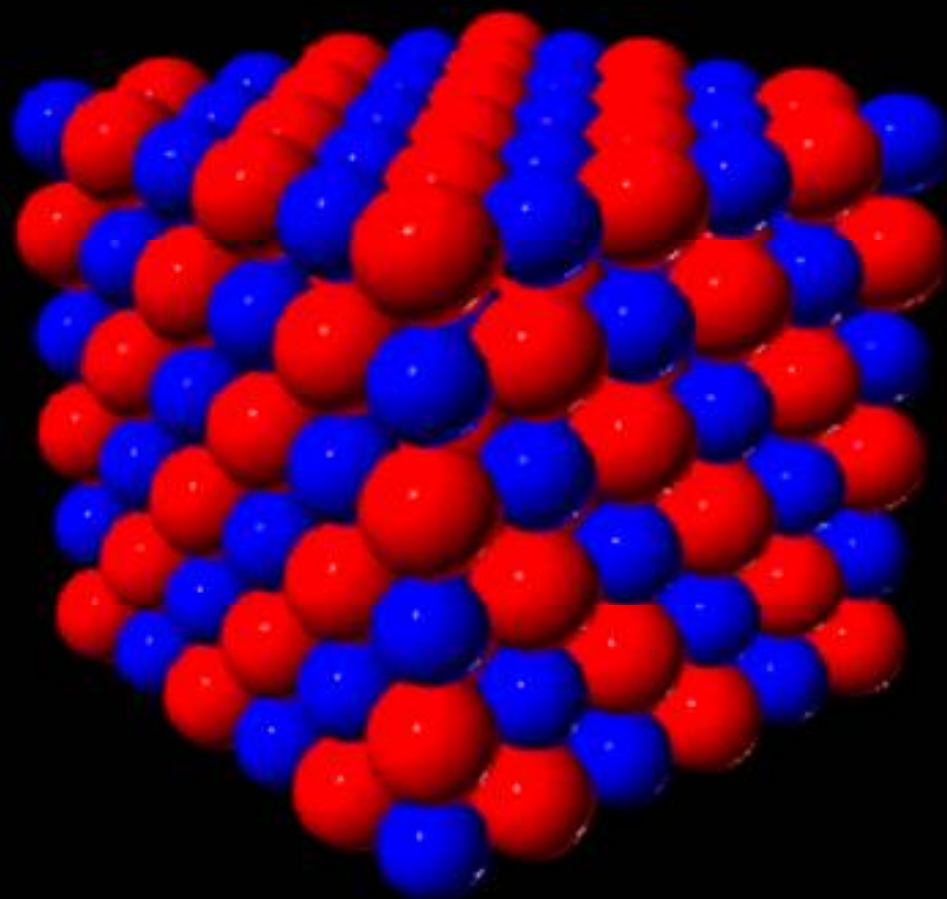
Эти свойства приводят к тому, что соединения с ионной связью имеют **трёхмерные кристаллические решетки**, в узлах которых находятся ионы.

Весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов:



NaCl

CsCl



Ионы

Свойства соединений с ионной связью

- При обычной температуре соединения с ионной связью существуют в твёрдом состоянии.
- Ионные кристаллы – изоляторы.
- Ионные кристаллы имеют высокие температуры плавления и кипения.
- Ионные кристаллы плавятся с увеличением объёма.
- Соединения с ионной связью хорошо растворимы в воде, их растворы электропроводны.

Явление поляризации

Поляризация – смещение электронной плотности в результате электростатического воздействия на частицу.

Процесс поляризации является двусторонним: атомы, ионы и молекулы обладают поляризующей способностью и поляризуемостью.

■ **Поляризуемость** тем больше, чем больше радиус частицы и меньше её заряд.

Большой поляризуемостью обладают анионы.

■ **Поляризующая способность** тем больше, чем меньше радиус частицы и больше её заряд.

Большой поляризующей способностью обладают катионы (максимальной – катион водорода).

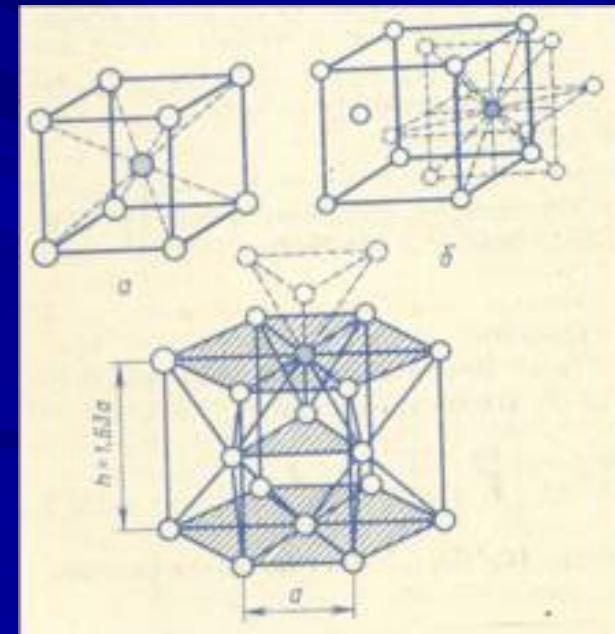
Влияние поляризации на свойства веществ

- 1) Растворимость веществ
- 2) Окраска соединений.
- 3) Термическая стабильность.
- 4) Меньшая устойчивость некоторых кислородсодержащих кислот по сравнению с соответствующими солями (H_2CO_3 , H_2SO_3 , HMnO_4 , H_2CrO_4 ...).

Металлическая связь

Характерные свойства металлов:

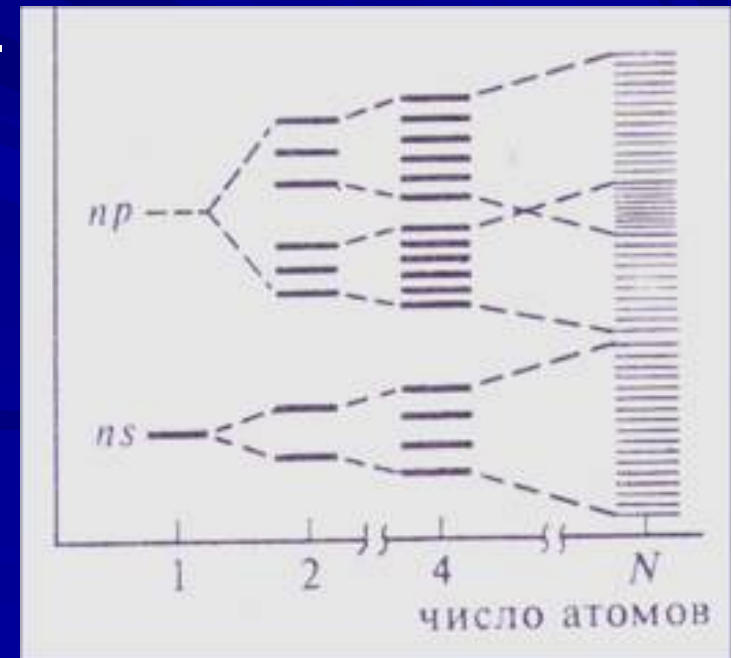
- электро- и теплопроводность
- пластичность
- металлический блеск
- ковкость
- образование кристаллических структур с высокими координационными числами (8-12)



Химическая связь в металлах. Зонная теория.

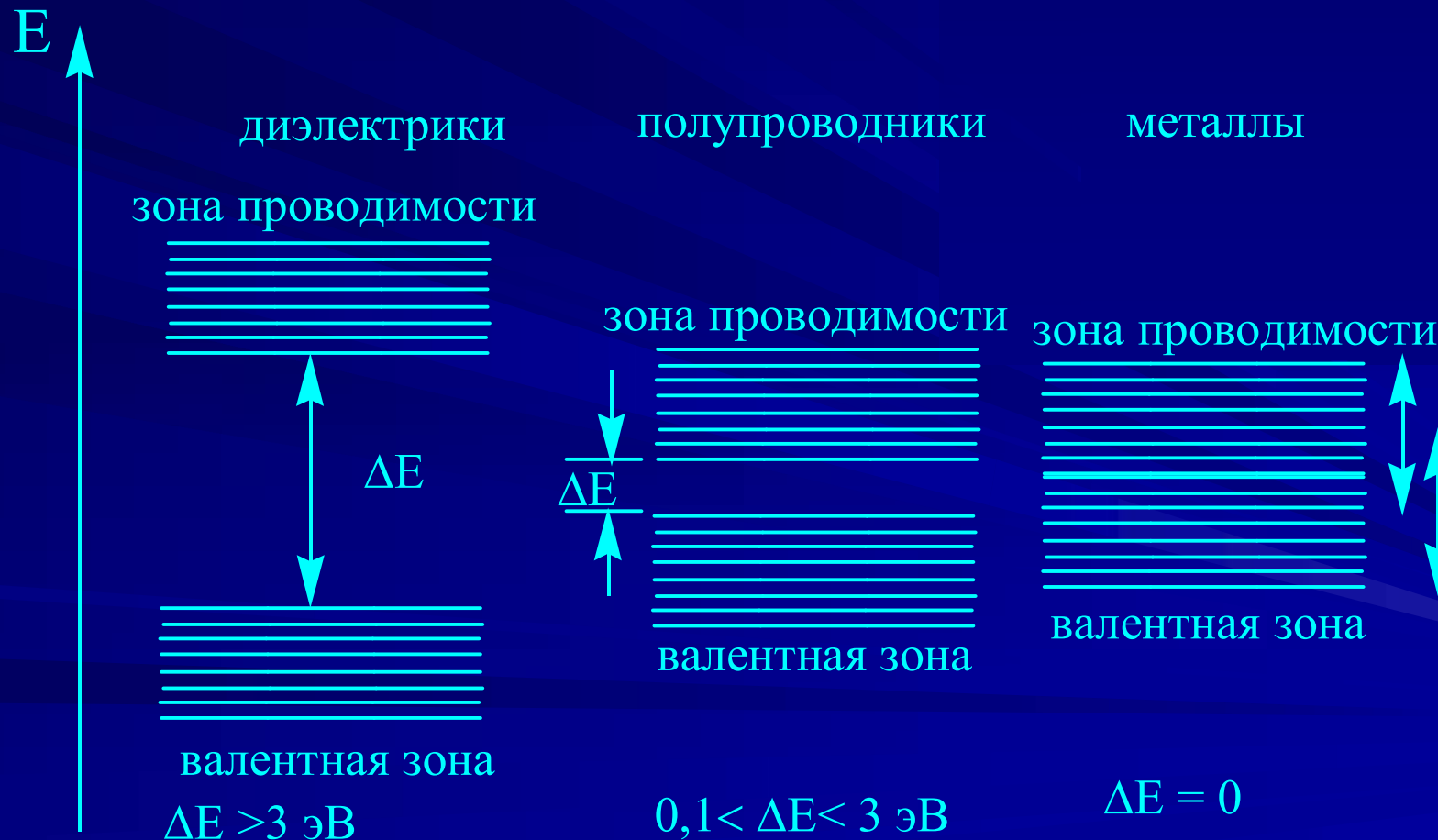
Химическую связь и свойства металлов хорошо объясняет метод МО:

- При образовании химической связи образуются МО, охватывающие всю структуру металла.
- В кристалле, как в многоатомной частице, число МО равно общему числу АО отдельных атомов.
- Разность в энергии МО очень мала из-за большого числа МО.



Зонная теория.

Зона заполненная электронами называется **валентной**. Зона свободная от электронов называется **зоной проводимости**.



Объяснение свойств металлов

1. Электро- и теплопроводность.

У металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются. Энергии МО близки, поэтому при небольшом возбуждении электроны легко переходят с одной МО на другую.

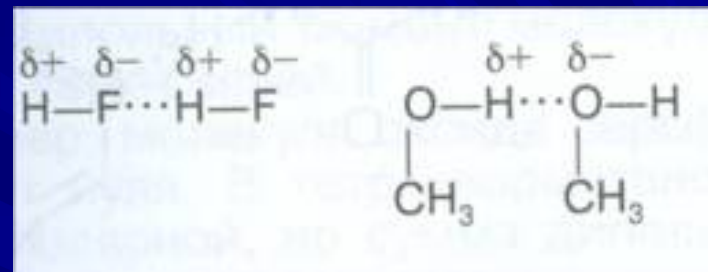
2. Уменьшение электропроводности при повышении температуры.

С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. Вследствие этого, увеличивается частота столкновений электронов проводимости с атомами, из-за чего длина свободного пробега электронов падает и, соответственно, уменьшается их подвижность.

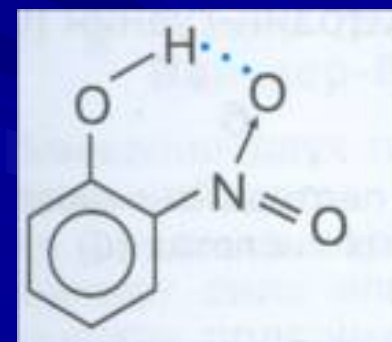
Водородная связь

Водородная связь возникает в молекулах или между молекулами, в состав которых входит **атом водорода** и наиболее электроотрицательный атом (**F, O, N**).

Межмолекулярная водородная связь — это химическая связь между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и наиболее электроотрицательным атомом другой молекулы.



Внутримолекулярная водородная связь возникает между функциональными группами внутри одной молекулы.



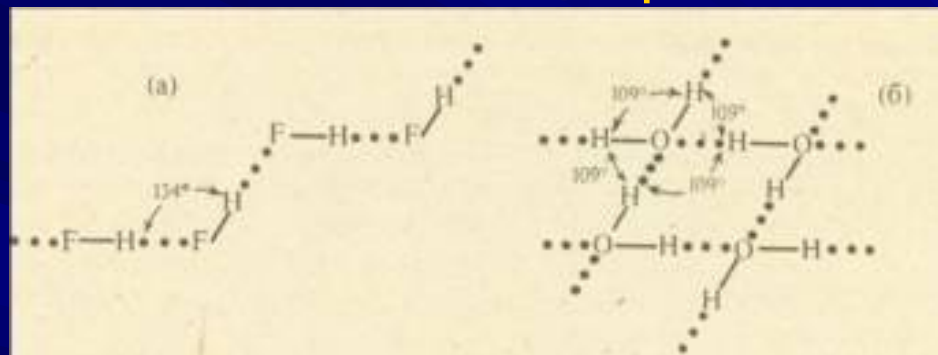
Энергия водородной связи в среднем составляет 20 кДж/моль.

Водородная связь

Энергия водородной связи в среднем составляет 20 кДж/моль.

Наличие водородных связей влияет на свойства веществ:

- Вещества состоят из **ассоциированных молекул**.

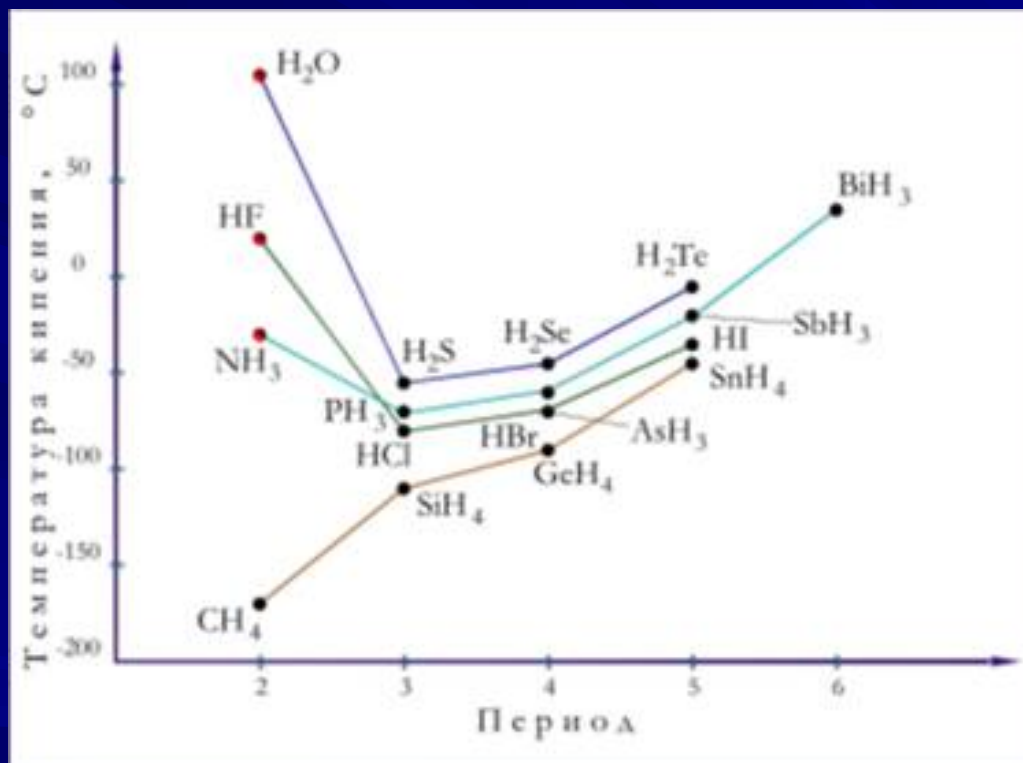


- **Увеличивается плотность** вещества при переходе из твёрдого состояния в жидкое.

Лёд имеет меньшую плотность, чем жидкая вода при 0°C, и, замерзая, вода увеличивает свой объём на 9%. Это связано с упорядоченным расположением молекул воды по всему кристаллу, ассоциированных за счёт водородных связей.

Водородная связь

- Вещества обладают более высокими температурами кипения и плавления.



Водородная связь

● Особые свойства HF:

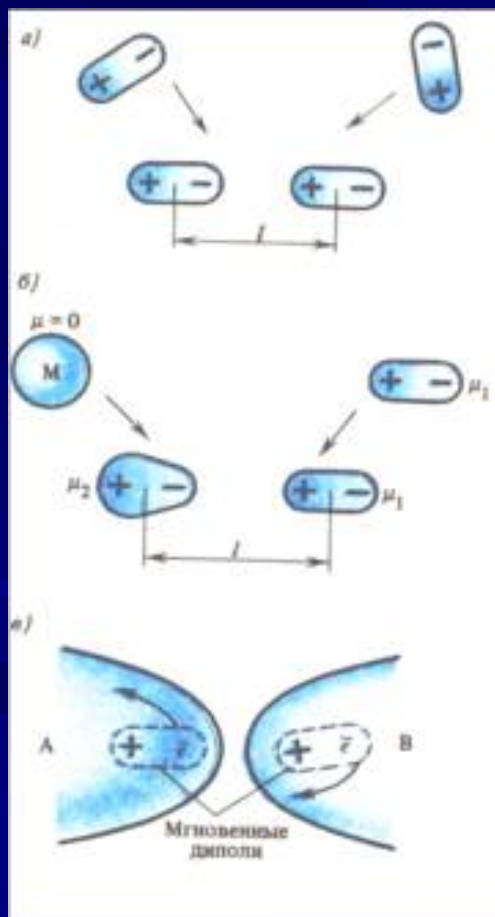
- 1) Энергия водородной связи $[F-H \cdots F]$ равна 120 кДж/моль
- 2) Молекулы HF даже в газообразном состоянии состоят из **ассоциатов**:



- 1) **Неограниченная** растворимость в воде.
- 2) Плавиковая кислота – **слабая кислота**.
- 3) Образование в водных растворах устойчивых гидрид-ионов: $(HF_2)^-$, $(H_2F_3)^-$, $(H_3F_4)^-$.
- 4) Образование кислых солей: KHF_2 , $KH_2F_3 \dots$
- 5) Фтороводород легко конденсируется в жидкость с $t_{\text{кип.}} = 19,5^\circ$.

Силы Ван-дер-Ваальса

Связи между молекулами, обусловленные электростатическим взаимодействием, называются силами Ван-дер-Ваальса.



Различают 3 типа сил:

- **Ориентационное** взаимодействие возникает между полярными молекулами (а).
- **Индукционное** взаимодействие возникает между полярными и неполярными молекулами.
- **Дисперсионное** взаимодействие возникает между неполярными молекулами.

Влияние сил Ван-дер-Ваальса на свойства веществ

- Способность всех газов при соответствующих условиях **конденсироваться**.
- Закономерное изменение **температуры кипения** газообразных однотипных веществ:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
-269	-246	-186	-153	-108	-62

- Усиление **агрегации** веществ:

F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
газ	газ	жид.	ТВ.

Уравнение состояния реального газа

Учитывая силы межмолекулярного взаимодействия, Ван-дер-Ваальс предложил ввести поправочные коэффициенты в уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$(p + a/V^2) \cdot (V - b) = RT,$$

где:

a/V^2 – поправочный коэффициент, учитывающий силы Ван-дер-Ваальса или внутреннее давление газа;

b – собственный объём молекул газа.