

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ:

- 1. Ионная**
- 2. Ковалентная**
- 3. Металлическая.**

КРОМЕ ТОГО, МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВОЗНИКАЮТ:

- 1. Водородная химическая связь и**
- 2. Вандерваальсовы взаимодействия.**

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь — это взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи:

ковалентную, ионную и металлическую.

Кроме того, между молекулами возникают **водородная химическая связь и вандерваальсовы взаимодействия.**

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ЭНЕРГИЯ И ДЛИНА СВЯЗИ.

Энергией химической связи $E_{св}$ кДж/моль называется количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи. *Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекулы.*

Длиной связи называется межъядерное расстояние взаимодействующих атомов. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания.

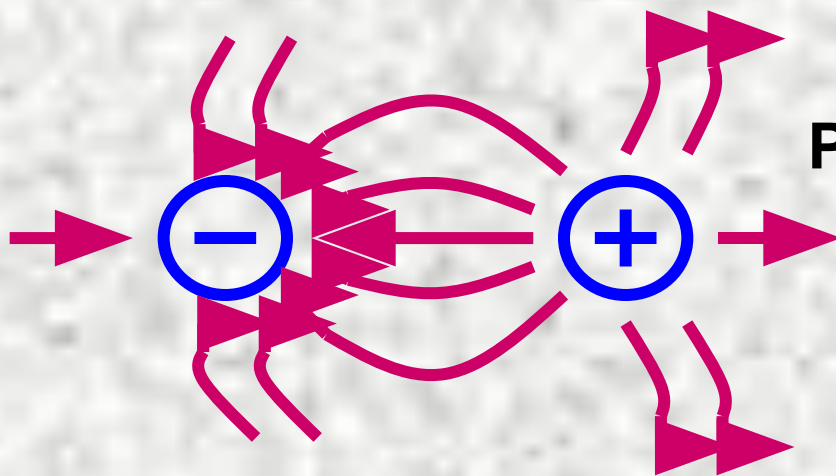
С уменьшением длины связи обычно увеличивается энергия связи и соответственно устойчивость молекул.

ИОННАЯ СВЯЗЬ.

Ионная химическая связь *представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении.*

Такая связь возникает лишь в случае большой разности ЭО атомов, например между катионами **s-металлов** I и II групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K₂O и др.).

НЕНАПРАВЛЕННОСТЬ И НЕНАСЫЩАЕМОСТЬ ИОННОЙ СВЯЗИ.



**Распределение силовых
полей двух
разноименных ионов**

Каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении, т.е. ионная связь в отличие от ковалентной характеризуется ненаправленностью. Кроме того при взаимодействии двух ионов полной взаимной компенсации их силовых полей не достигается, поэтому ионная связь характеризуется также ненасыщаемостью.

СТЕПЕНЬ (ДОЛЯ) ИОННОСТИ СВЯЗИ

Чисто ионной связи не существует. Можно лишь говорить о ***степени (доле) ионности связи***.

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе электроны, осуществляющие связь, пользуются значением *относительной электроотрицательности* (ЭО)

Под ЭО атома понимают его способность притягивает к себе обобществленные электроны. Поэтому, чем больше разность электроотрицательностей (Δ ЭО) взаимодействующих атомов, тем выше степень ионности связи.

РАЗНОСТЬ ЭО АТОМОВ И СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ СВЯЗИ

Разность ОЭО	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,3
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

ВЫВОД. Связи ионными на 100% практически
не бывают.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ АТОМОВ

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

ТЕОРИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.

*Химическая связь, образованная за счет обобществления пары электронов двумя атомами, называется **ковалентной**.*

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ.

Особенностями ковалентной химической связи являются ее *направленность и насыщенность*.

Направленность ковалентной связи обуславливается тем, что атомные орбитали пространственной ориентацией, поэтому перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям,.

Насыщенность обусловлена невозможностью использования одной и той же орбитали дважды для образования ковалентной связи (принцип Паули).

ПОЛЯРНОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.

Из-за различия **электроотрицательностей (ЭО)** взаимодействующих атомов общая электронная пара почти всегда смещена в сторону атома с большей ЭО, возникает полярная ковалентная связь.

Мерой полярности связи служит **электрический момент диполя $\mu_{св}$** , равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя $l_{д}$ связи:

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

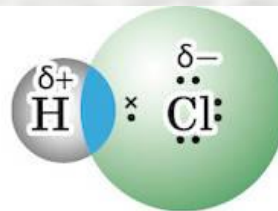
Электрический момент диполя растет с увеличением разности **ЭО** атомов, образующих связь.

примеры



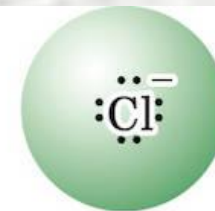
$$\Delta \text{ЭО} = 0$$

Ковалентная
неполярная связь



$$\Delta \text{ЭО} = 0,96$$

Ковалентная
полярная связь



$$\Delta \text{ЭО} = 2,23$$

Ионная связь

ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ.

Полярность молекул характеризуется значением *электрического момента диполя μ_m , который равен векторной сумме электрических моментов диполей связей, имеющих в молекуле.*

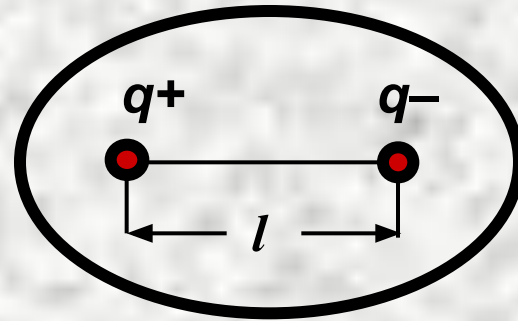
В двухатомных молекулах, если связь неполярная, то и молекула неполярна. В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов диполей связей более сложная.

ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ.

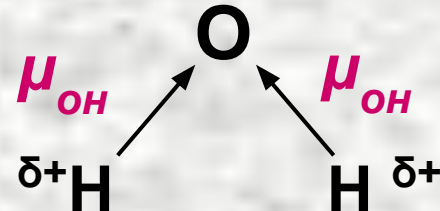
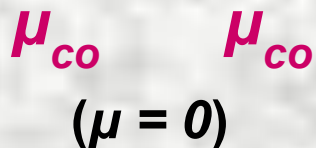
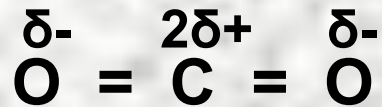
Полярность молекулы, как полярность связи, оценивают величиной электрического момента диполя μ :

$$\mu = q \cdot l$$

μ – векторная величина;
единица измерения – Кл · м



Следует различать полярность молекулы в целом и полярности связей:



$$\mu = 0,61 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛАХ

Для квантово-механического описания ковалентной связи и строения молекул используют два метода:

1. Метод валентных связей (МВС).
2. Метод молекулярных орбиталей (ММО).

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.

В основе *метода валентных связей* (ВС) лежат следующие положения:

а) химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания **АО** (электронных облаков) с образованием общих электронных пар (обобществление двух электронов);

б) Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака. Поэтому ковалентная связь образуется в таком направлении, при котором это перекрывание максимально.

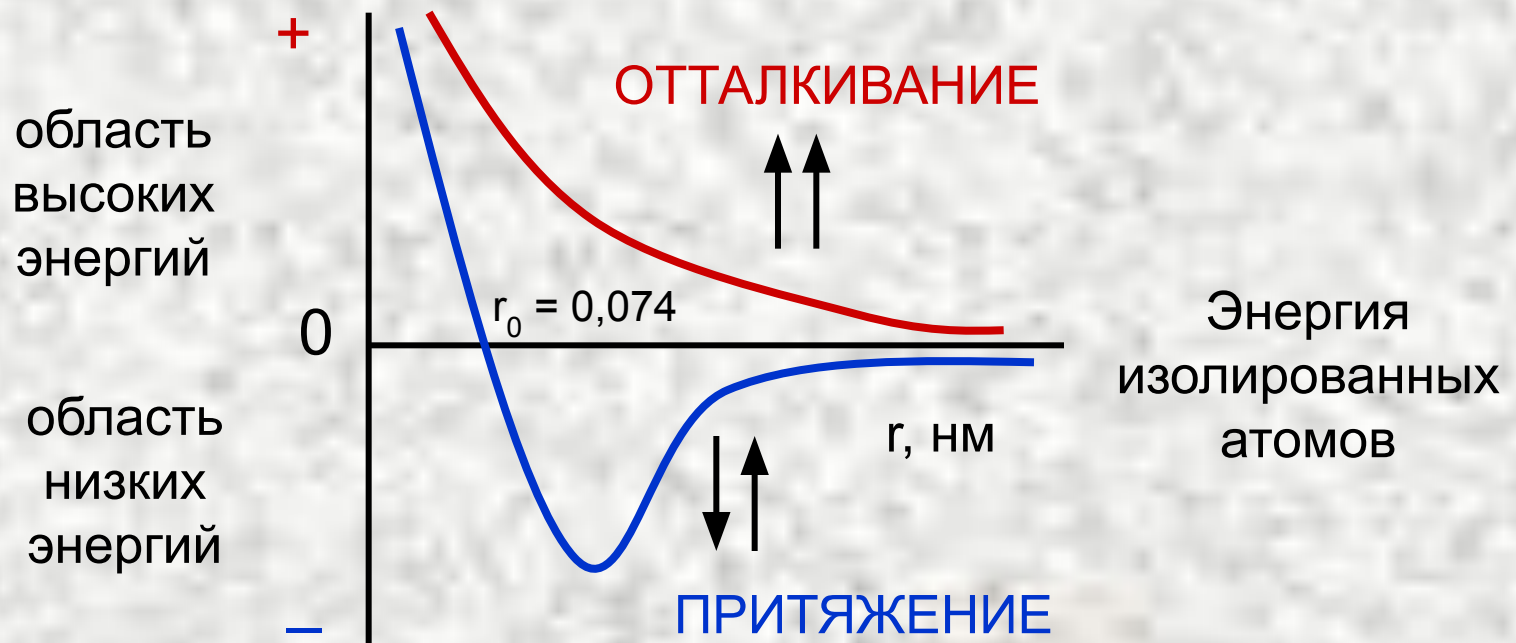
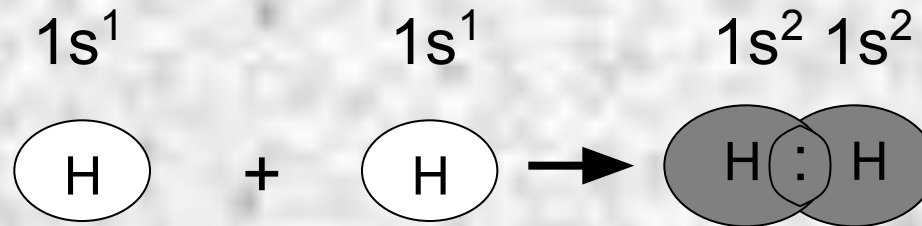
МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.

в) Согласно методу ВС атомы, вступающие в химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют связывающие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит основной вклад в энергию химической связи.

Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Перекрывание $1s$ – орбиталей двух атомов водорода схематически изображают так:



ВАЛЕНТНОСТЬ.

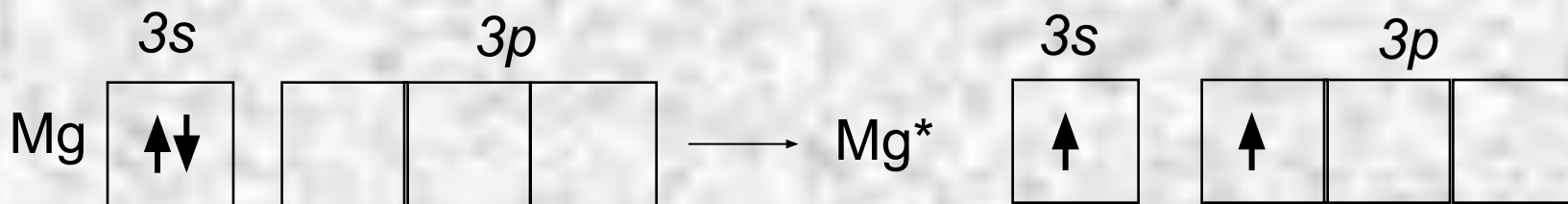
*Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется **валентностью**.*

Количественной мерой валентности считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии.

ВАЛЕНТНОСТЬ.

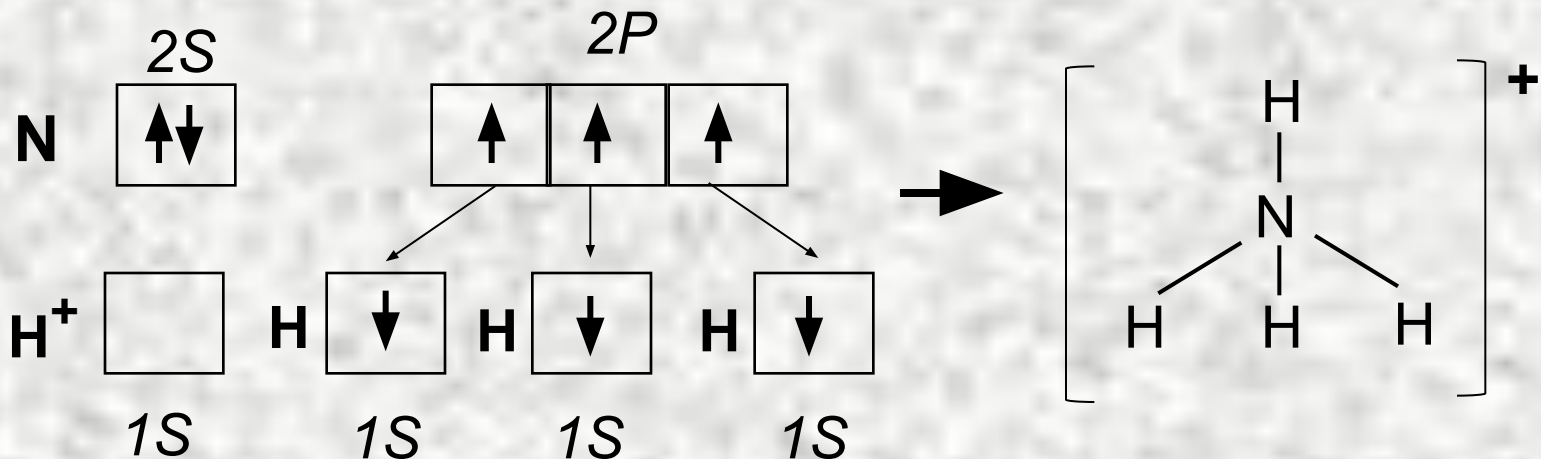
Возбужденное состояние атома — это **р а с с п а-р и в а н и е** пары (или пар) электронов и переход одного электрона (или нескольких электронов, равных числу разъединенных пар) на свободную орбиталь того же энергетического уровня.

Например, электронная конфигурация и валентность магния в основном и возбужденном состояниях следующие:



ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

Некоторые атомы повышают свою валентность за счет связей, образованных по донорно-акцепторному механизму. Например, атом азота в ионе аммония NH_4^+ четырехвалентен:



ВАЛЕНТНОСТЬ.

Таким образом, суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

ТИПЫ СВЯЗИ.

а) Связь, образованная перекрыванием **АО** по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется **σ-связью** (*сигма-связью*)

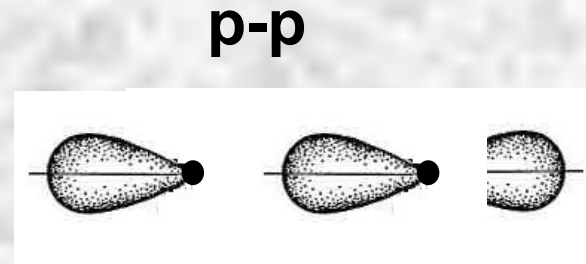
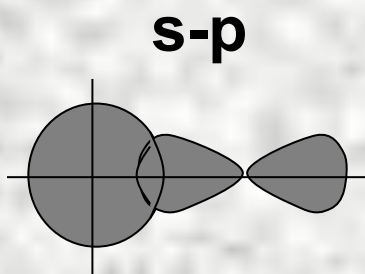
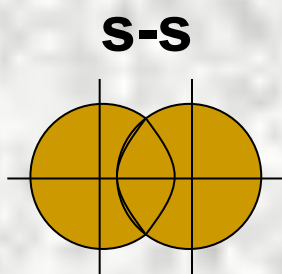
б) Связь, образованная перекрыванием **АО** по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется **π-связью**.

в) Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется **δ-связью** (*дельта-связью*).

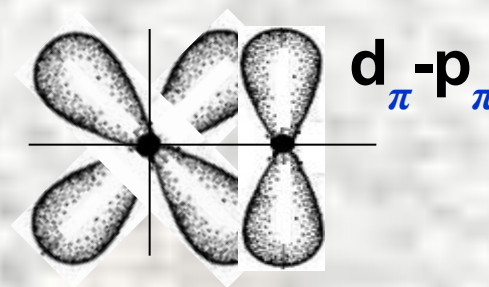
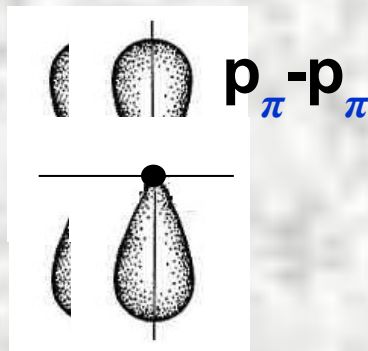
КЛАССИФИКАЦИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ по способу перекрывания ЭО

В зависимости от способа перекрывания электронных орбиталей (ЭО) различают σ - и π - связи.

σ -связи – возникают при перекрывании АО вдоль линии, соединяющей атомные центры:



π -связи – перекрывание по обе стороны от линии связи

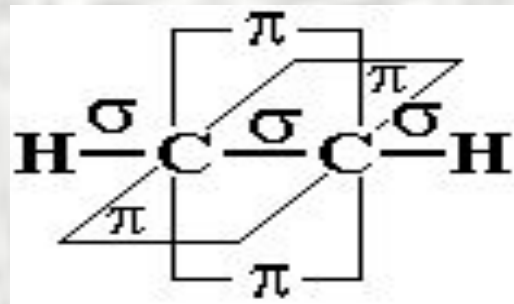
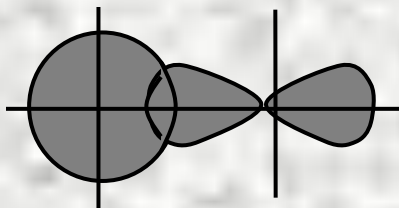


ТИПЫ СВЯЗИ.

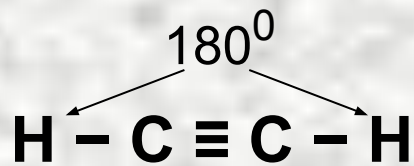
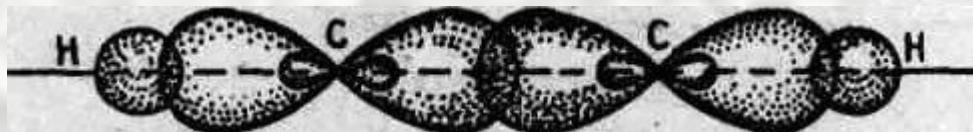
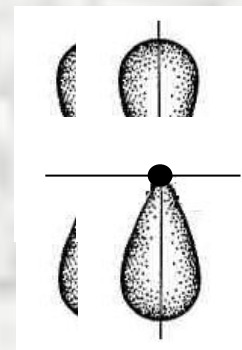
π -Связи в молекулах или ионах, у которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называются *делокализованными связями*. В связи с меньшим перекрыванием **АО** прочность π - и δ - связей ниже, чем σ - связей.

ТИПЫ СВЯЗИ.

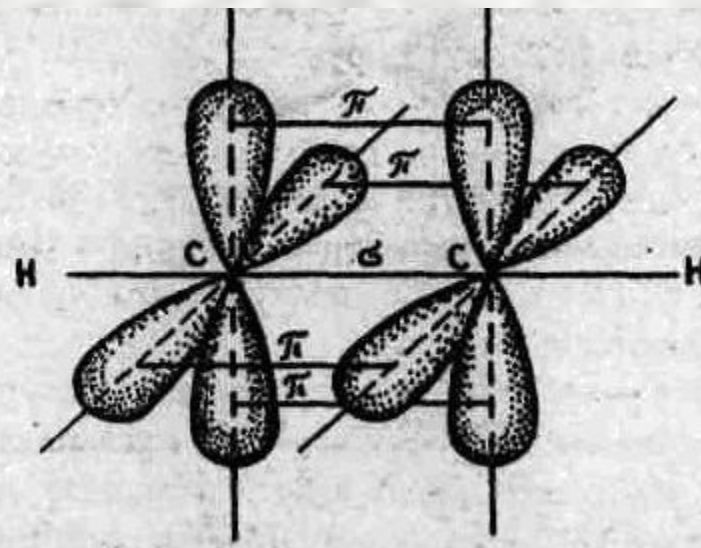
б- СВЯЗЬ



π-СВЯЗЬ



Молекула ацетилена линейна!



б-СВЯЗЬ

ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Гибридизация – смешение в процессе образования химической связи разных по форме и энергии АО с образованием новых, но уже одинаковых по форме и энергии орбиталей.

а) Гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии.

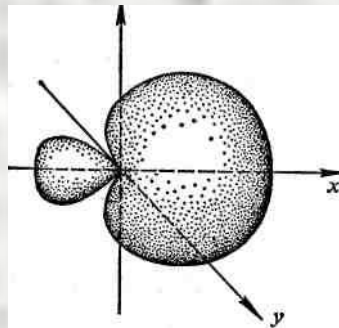
б) В гибридной **АО** электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с **АО** другого атома происходит максимальное перекрывание.

в) Как итог химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

АРХИТЕКТУРА МОЛЕКУЛ

МЕТОД ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Гибридная ***sp*** - ***орбиталь*** асимметрична и сильно вытянута, по одну сторону от ядра, т. е. электронная плотность в ней сконцентрирована по одну сторону в большей степени, чем по другую.



гибридная
sp - ***орбиталь***

Благодаря гибридизации достигается бо́льшая прочность химических связей!

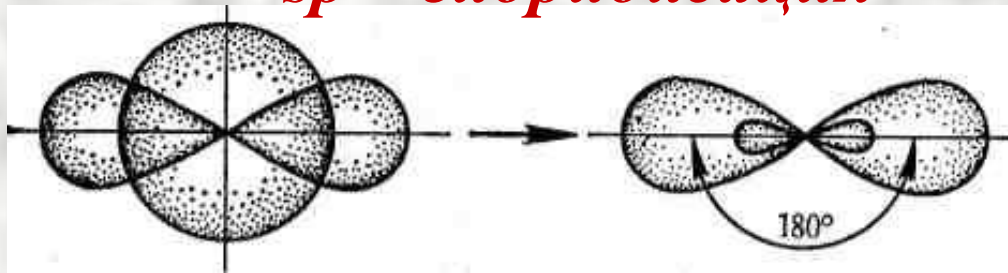
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ.

Гибридизация **АО** определяет пространственную конфигурацию молекул:

- 1) например, при sp -гибридизации образуются линейные молекулы;
- 2) при sp^2 -гибридизации образуются плоские треугольные молекулы с валентными углами 120° .
- 3) в случае sp^3 -гибридизации имеют место тетраэдрические структуры с валентными углами 109° .

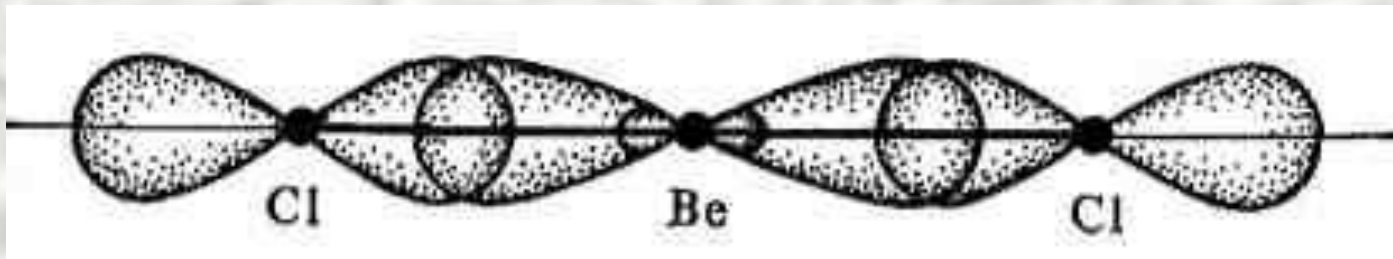
ГИБРИДИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

sp – гибридизация



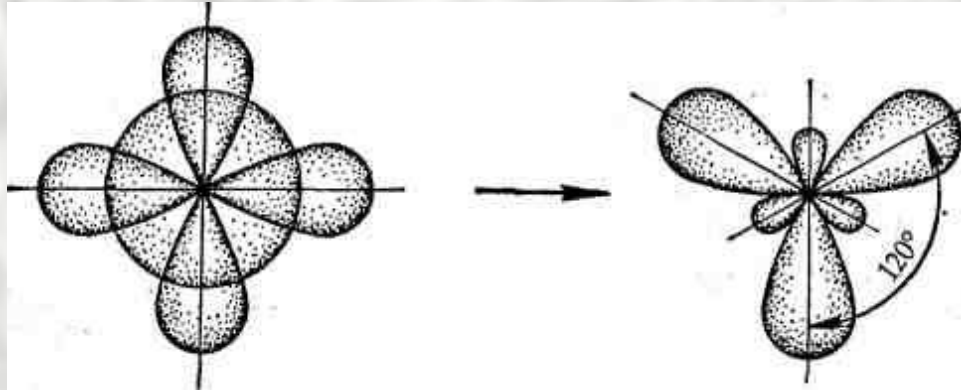
(*s* + *p*)-орбитали две *sp*-орбитали

***sp* -гибридизация** валентных орбиталей наблюдается у ц. а. таких молекул как BeCl_2 , $\text{CH}\equiv\text{CH}$ и др. Такие молекулы имеют линейную форму



sp²-Гибридизация

(s+p+p) –орбитал и \rightarrow три *sp²*-орбитали

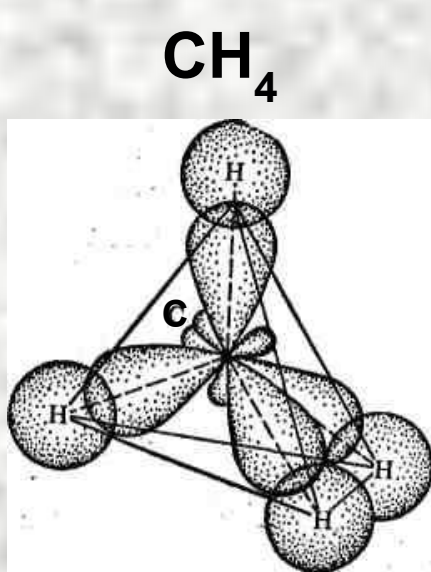


sp²-Гибридизация валентных орбиталей имеет место, например, в плоских молекулах

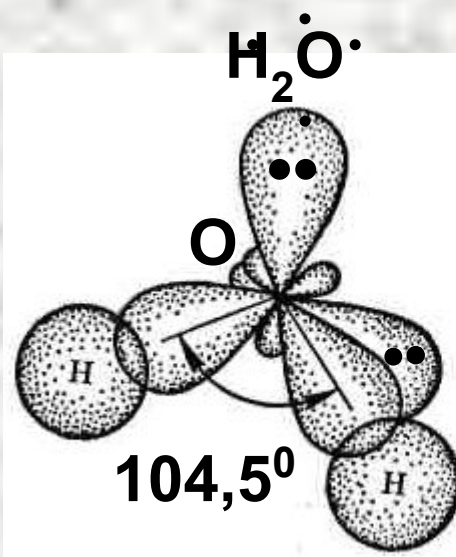
BCl_3 , AlCl_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6 и др.

sp³-гибридизация

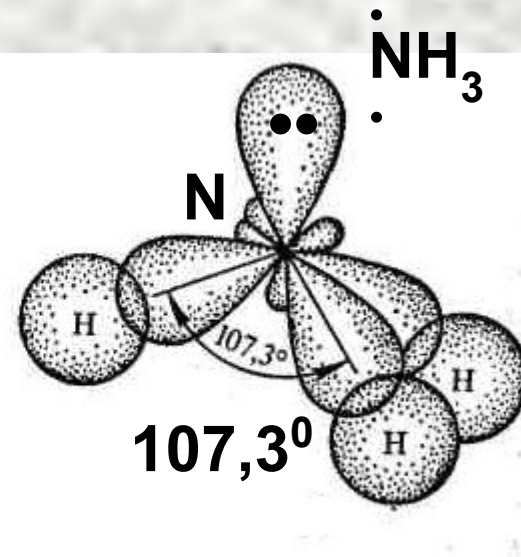
Структура молекул CH₄, H₂O и NH₃



$$\angle \text{H-C-H} = 109,5^\circ$$



$$\angle \text{H-O-H} = 104,5^\circ$$



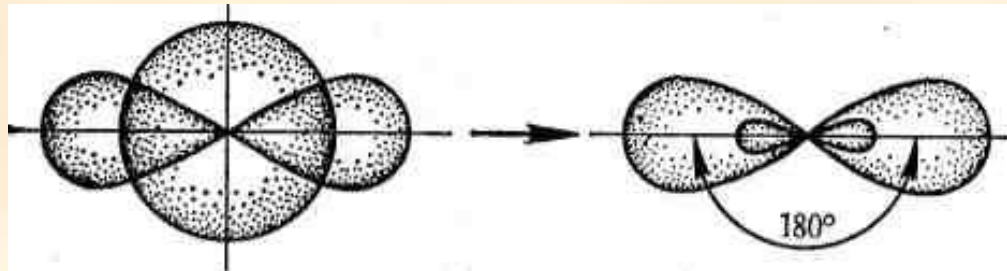
$$\angle \text{H-N-H} = 107,3^\circ$$

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО И ФОРМА МОЛЕКУЛ

№	Тип гибридизации орбиталей центрального атома	Форма молекулы	Примеры
I	sp	линейная	HCl
II	sp^2	треугольная	SO ₃
III	sp^3	тетраэдрическая	CH ₄
IV	sp^3d	Тригонально-бипирамидальная	PCl ₅
V	sp^3d^2	октаэдрическая	SF ₆

ГИБРИДИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

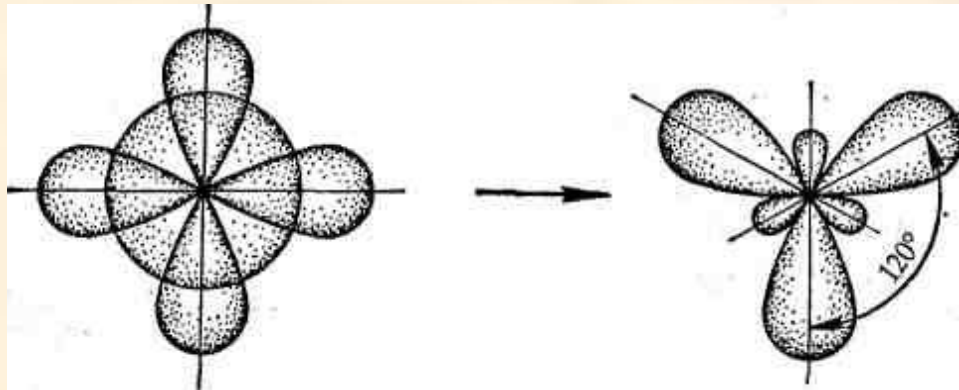
sp – гибридизация



$(s + p)$ -орбитали

две sp -орбитали

sp^2 – гибридизация



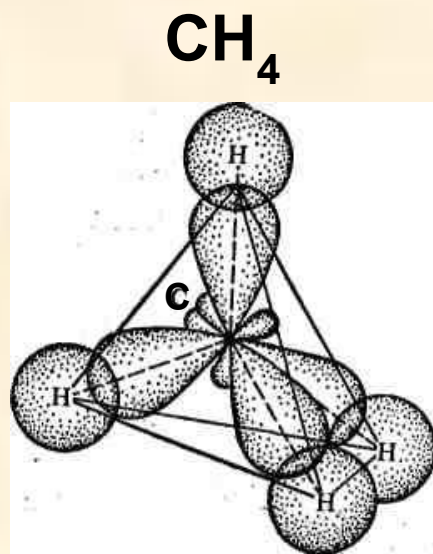
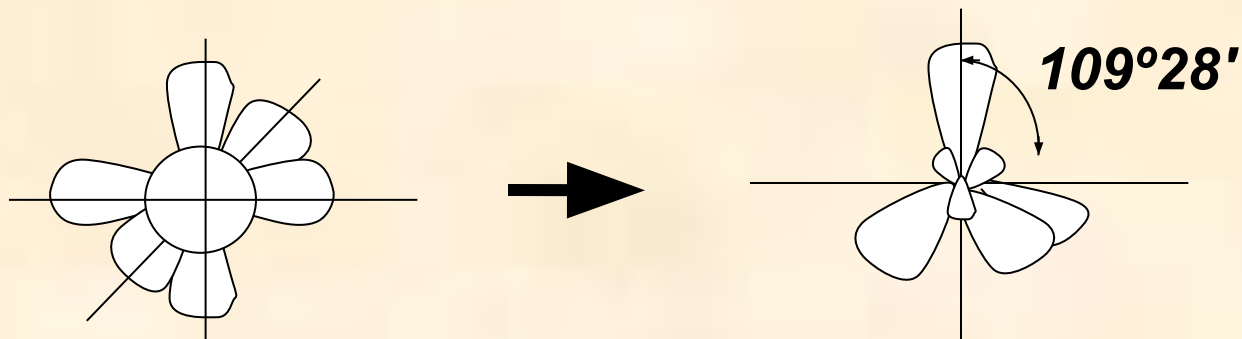
$(s+p+p)$ -орбитали

три sp^2 -орбитали

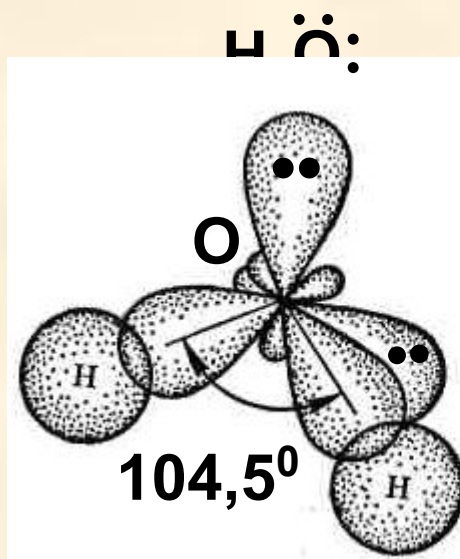
120°

ГИБРИДИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

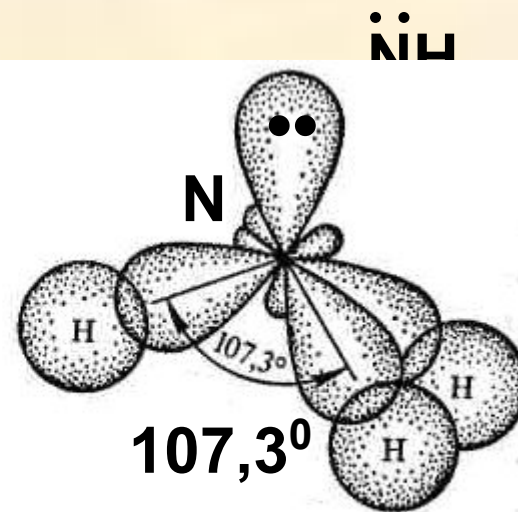
sp^3 – гибридизация



$$\angle \text{H-C-H} = 109,5^\circ$$



$$\angle \text{H-O-H} = 104,5^\circ$$



$$\angle \text{H-N-H} = 107,3^\circ$$

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Обладает хорошей наглядностью: позволяет представить схему ковалентных связей в молекуле с помощью черточек. Однако он не может объяснить целый ряд факторов:

1. Существование молекулярных ионов H_2^+ , He_2^+ , O_2^- .
2. Бо́льшую прочность связи в ионе F_2^+ (320 кДж/моль), чем в молекуле F_2 (155 кДж/моль).
3. Парамагнитные свойства кислорода: жидкий кислород притягивается магнитом.
4. Несоблюдение правила октета в целом ряде молекул, например в PCl_5 , SF_6 и др.

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ТМО)

Основана на следующих представлениях:

1. Молекула, как атом, имеет «орбитальное» строение

Обозначение: s p d f – атомные
 σ π δ φ – молекулярные

2. Молекулярные орбитали – многоцентровые орбитали (общие для двух и большего числа атомных ядер).

3. Распределение электронов по молекулярным орбиталям подчиняется принципу наименьшей энергии и принципу Паули.

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ТМО)

4. Молекулярные орбитали находят в результате линейной комбинации (сложения и вычитания) исходных атомных орбиталей (ЛКАО ММО):

$$\begin{array}{c} A \quad + \quad B \quad = \quad AB \\ \psi_A \quad \quad \psi_B \quad \quad \psi_{MO} \end{array}$$

$$\psi_{MO} = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B ;$$

$$\psi_{MO}^* = C_3 \psi_A - C_4 \psi_B ;$$

Где ψ_{MO} – связывающая МО; ψ_{MO}^* – разрыхляющая МО

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

Основные положения метода МО:

- а) образование химических связей является результатом перехода электронов с **АО** на новые, называемые **МО**;
- б) каждой **МО** соответствует определенная энергия, приближенно характеризующаяся энергией ионизации молекулы;
- в) электроны в молекуле не локализованы в межядерных пространствах, они могут перемещаться в электрическом поле нескольких ее ядер;

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

Основные положения метода МО:

г) распределение электронов по новым **МО** или энергетическим уровням производится в соответствии с принципом наименьшей энергии, правилами Паули и Гунда;

д) если переход электронов на **МО** энергетически выгоден, т. е. приводит к понижению энергии молекулы по сравнению с суммарной полной энергией взаимодействующих атомов, то химическая связь возникает.

Если же переход электронов на **МО** связан с затратой энергии, то молекула не образуется;

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

Образование молекулярных орбиталей можно представлять в виде энергетических диаграмм.

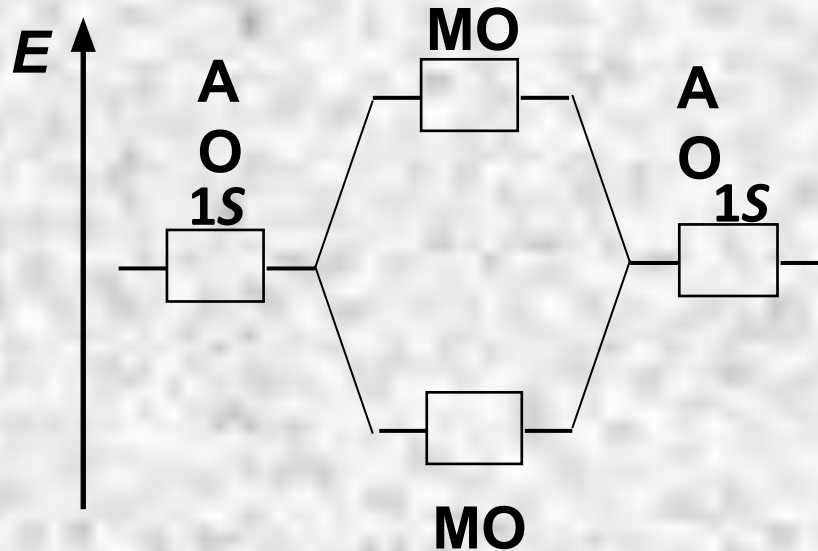
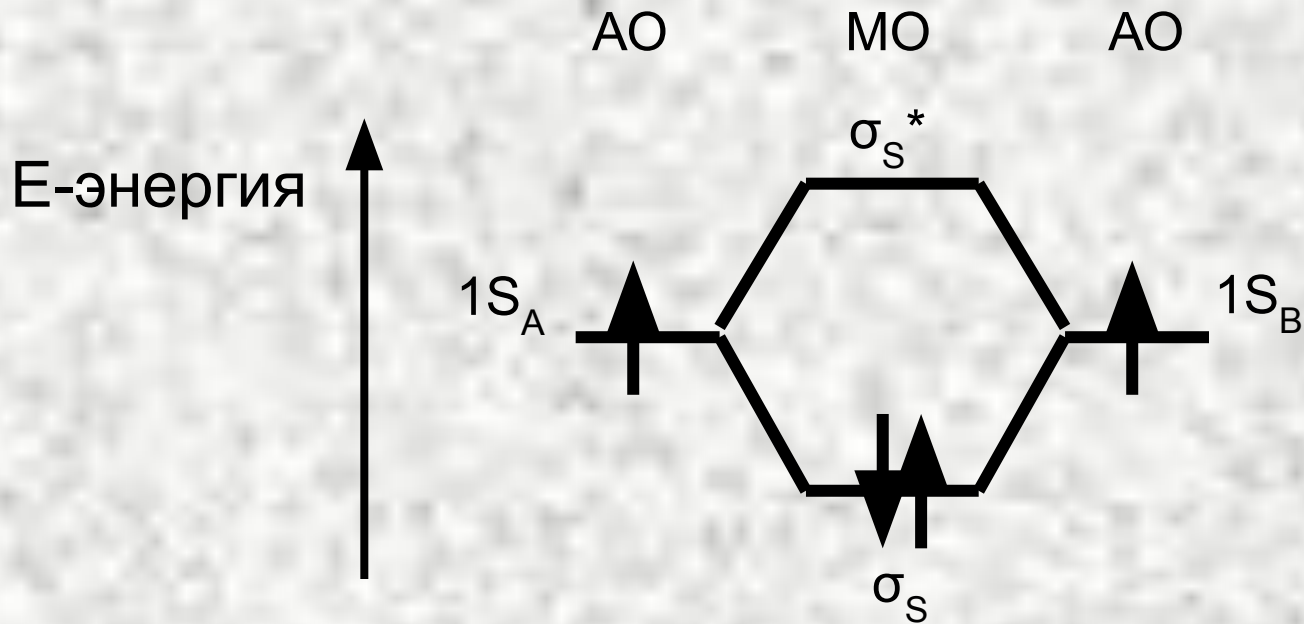


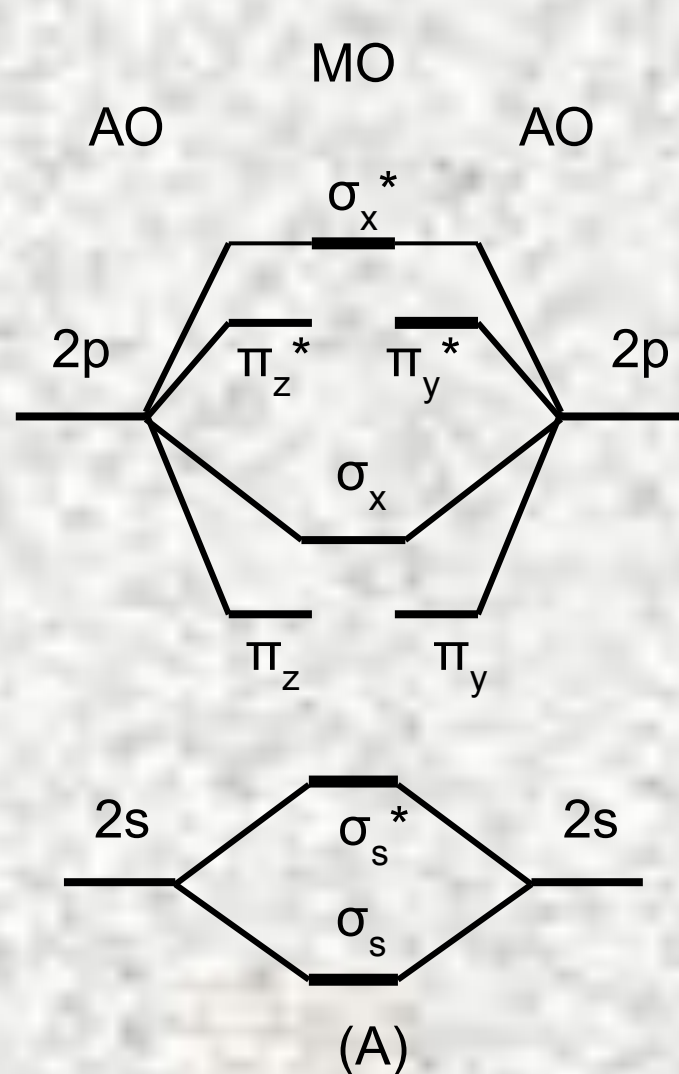
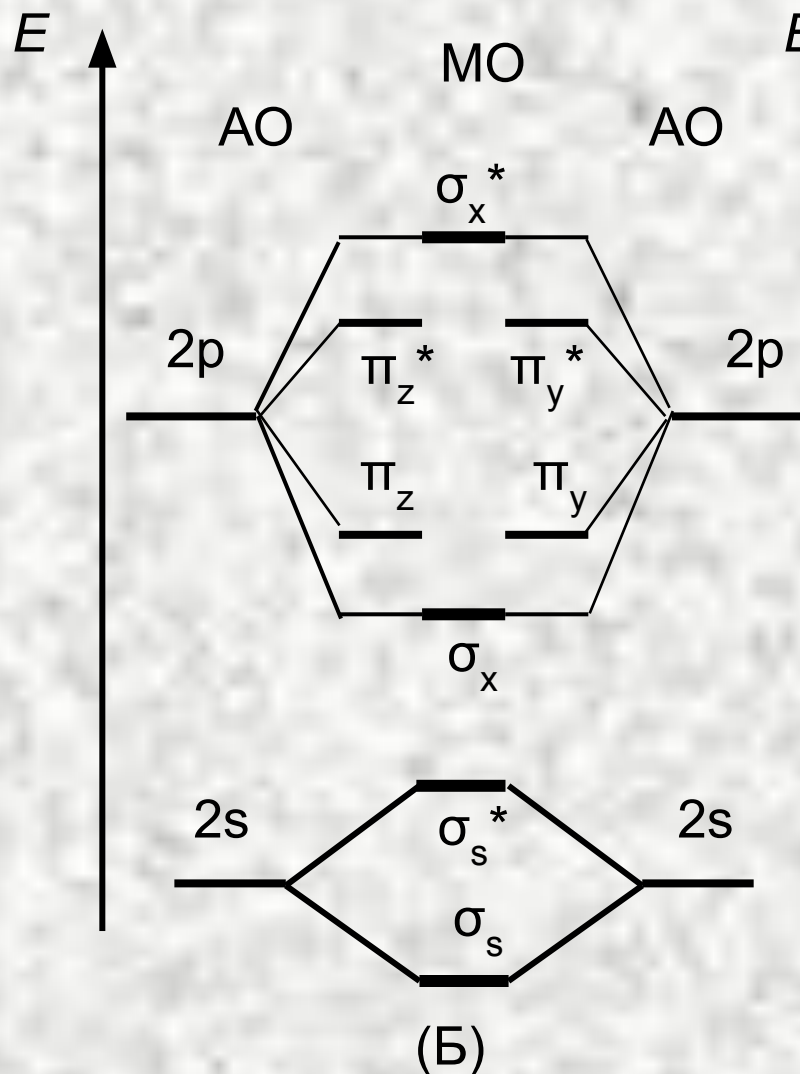
Диаграмма энергетических уровней **АО** атомов и **МО** двухатомных молекул 1-го периода

ТЕОРИЯ МО

Энергетическая схема АО и МО в системе из двух атомов водорода



Энергетическая схема образования двухатомных гомонуклеарных молекул элементов начала (А) и конца второго периода (Б).



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

Взаимодействовать с образованием **МО** будут только те **АО**, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- а) энергии комбинируемых **АО** должны быть близки;
- б) **АО** должны возможно полнее перекрываться;
- в) **АО** должны иметь одинаковую симметрию относительно межядерной оси.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

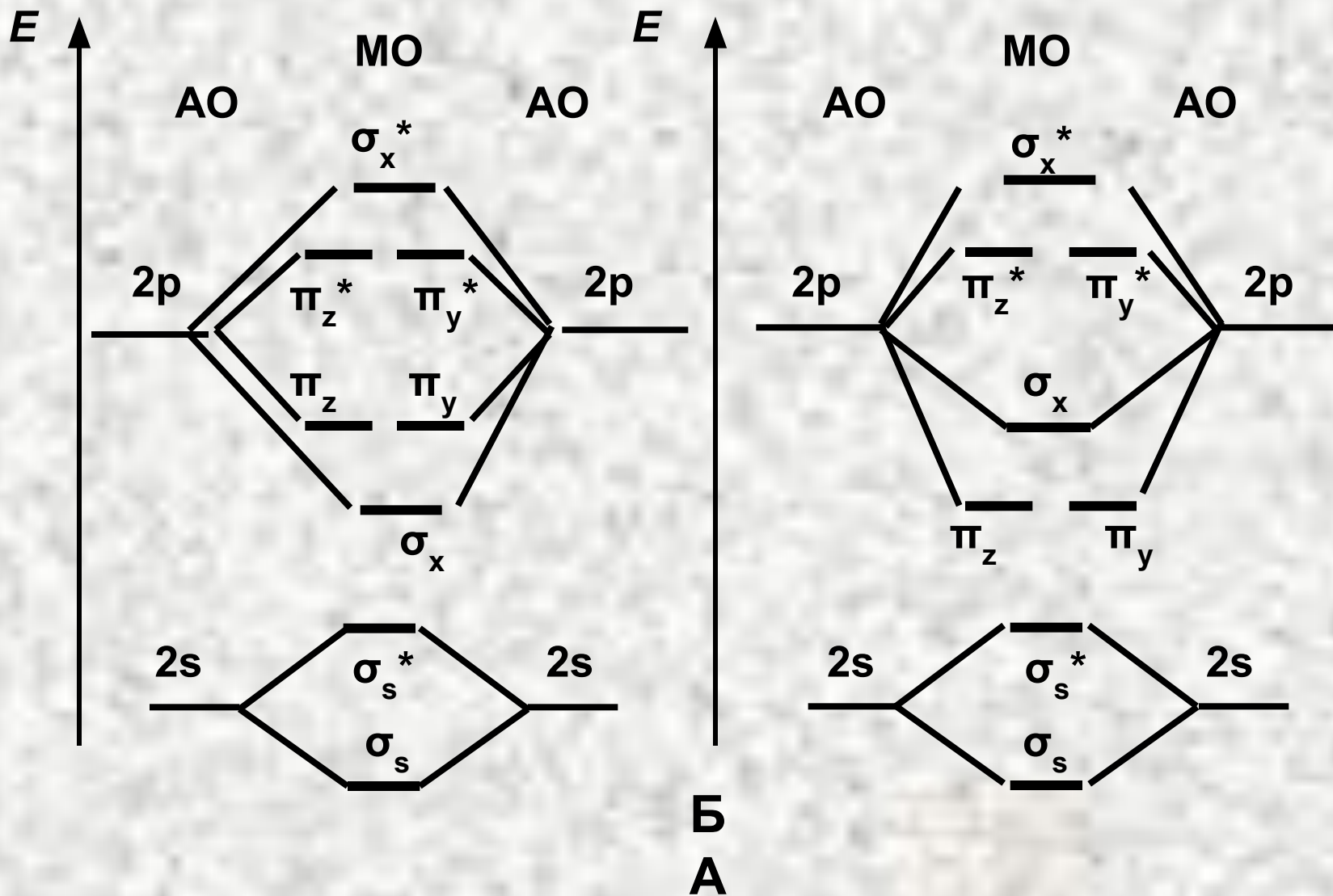
По возрастанию энергии **МО** орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до N_2) можно расположить в следующий ряд:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \\ = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x. \end{aligned}$$

Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \\ = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x. \end{aligned}$$

Энергетическая схема образования двухатомных гомонуклеарных молекул элементов начала (А) и конца второго периода (Б).



ПОРЯДОК СВЯЗИ

ПОРЯДОК СВЯЗИ = $\frac{\text{число связ. эл-ов} - \text{число разр. эл-ов}}{2}$

