

# **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.

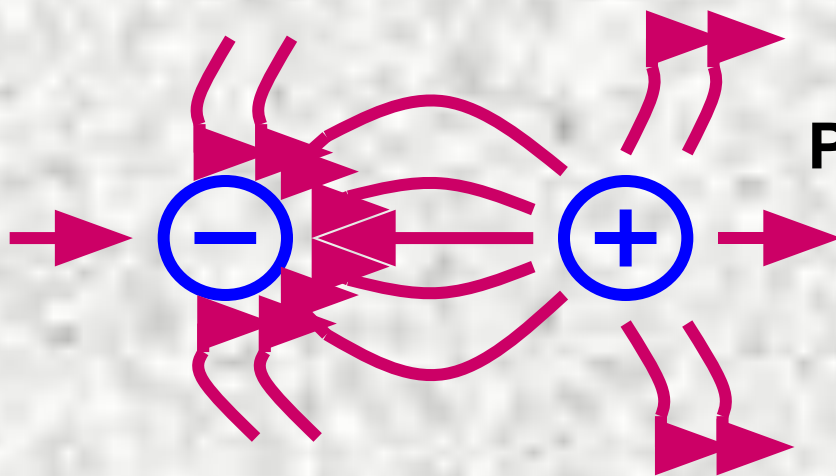
***С уменьшением длины связи обычно увеличивается энергия связи и соответственно устойчивость молекул.***

# 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, K<sub>2</sub>O 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 ( $\Delta$ 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

<b>H</b> 2,1						
<b>Li</b> 0,98	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,07	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0
<b>Na</b> 0,93	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,6	<b>Si</b> 1,9	<b>P</b> 2,2	<b>S</b> 2,6	<b>Cl</b> 3,0
<b>K</b> 0,91	<b>Ca</b> 1,04	<b>Ga</b> 1,8	<b>Ge</b> 2,0	<b>As</b> 2,1	<b>Se</b> 2,5	<b>Br</b> 2,8
<b>Rb</b> 0,89	<b>Sr</b> 0,99	<b>In</b> 1,5	<b>Sn</b> 1,7	<b>Sb</b> 1,8	<b>Te</b> 2,1	<b>I</b> 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  $\delta$  на длину диполя  $l_{д}$  связи:

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

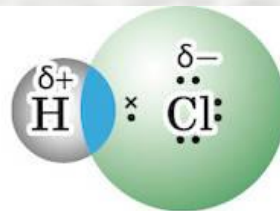
Электрический момент диполя растет с увеличением разности **ЭО** атомов, образующих связь.

# примеры



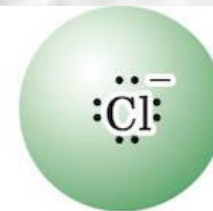
$$\Delta \text{ЭО} = 0$$

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  $\mu_m$ , который равен векторной сумме электрических моментов диполей связей, имеющих в молекуле.*

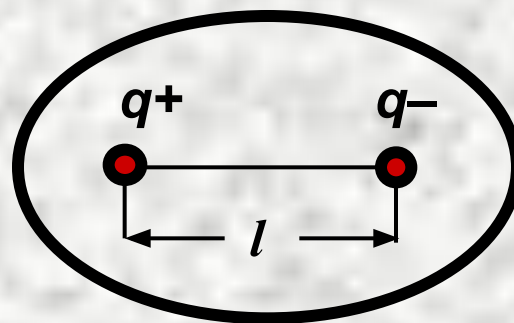
В двухатомных молекулах, если связь неполярная, то и молекула неполярна. В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов диполей связей более сложная.

# ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ.

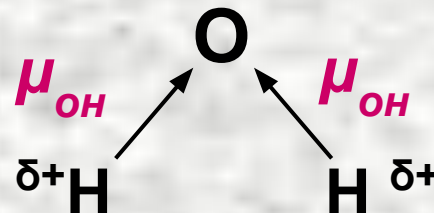
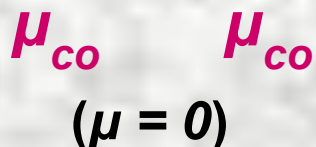
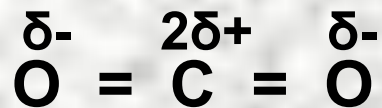
Полярность молекулы, как полярность связи, оценивают величиной электрического момента диполя  $\mu$ :

$$\mu = q \cdot l$$

$\mu$  – 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.



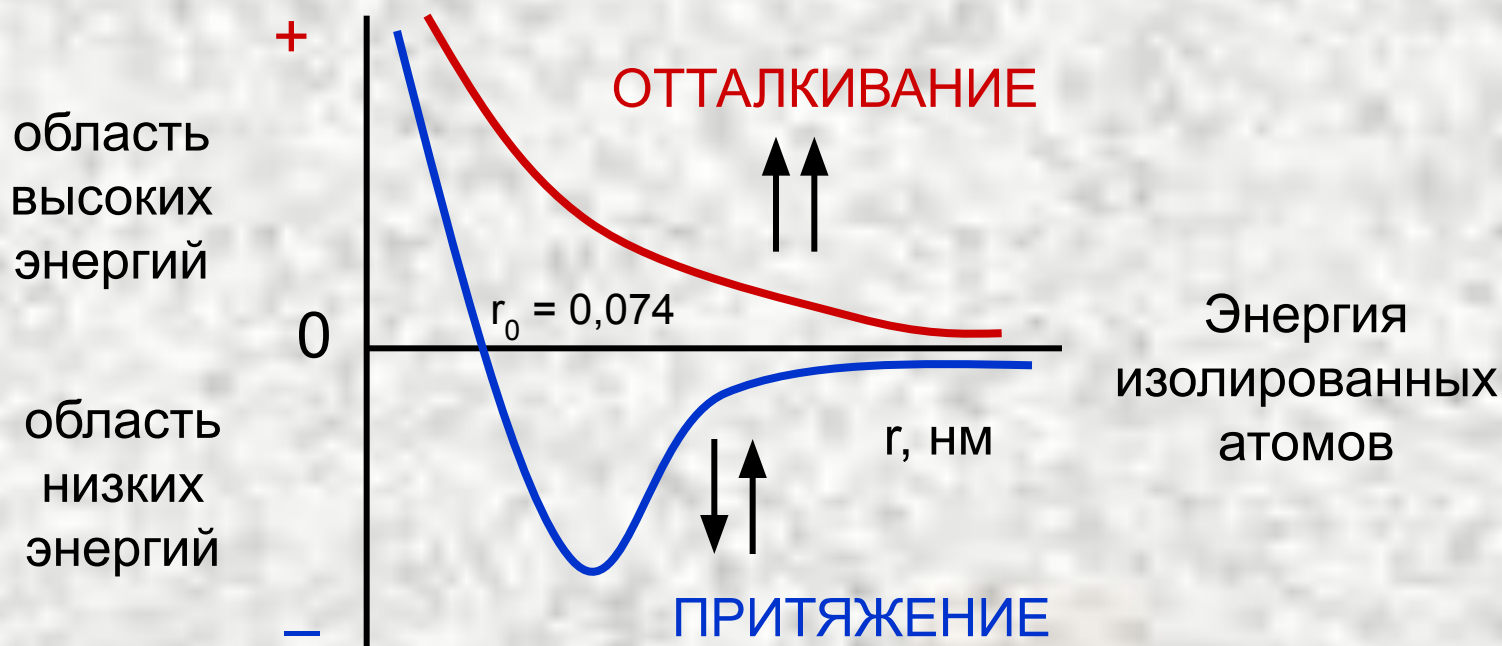
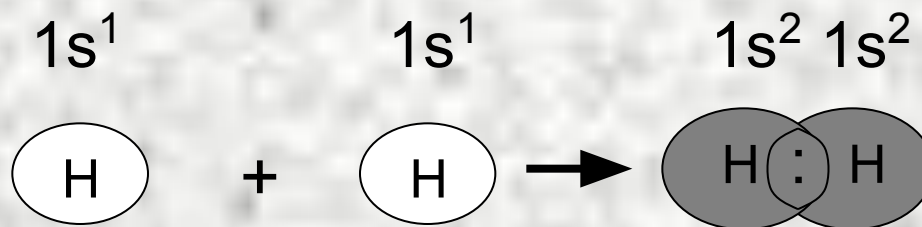
# МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.

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.

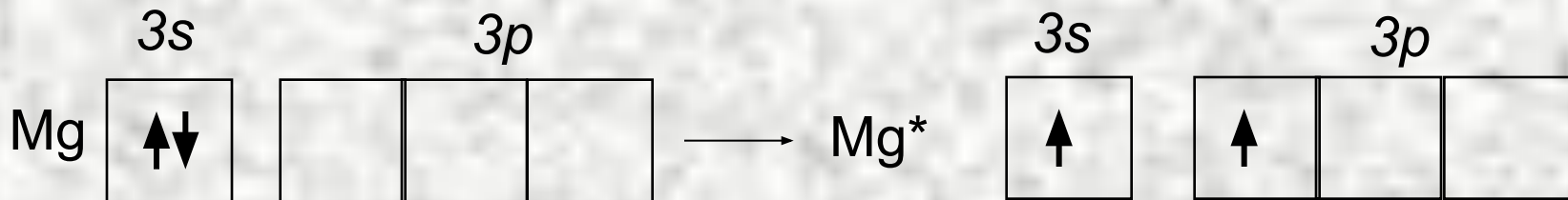
*Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется **валентностью**.*

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

# ВАЛЕНТНОСТЬ.

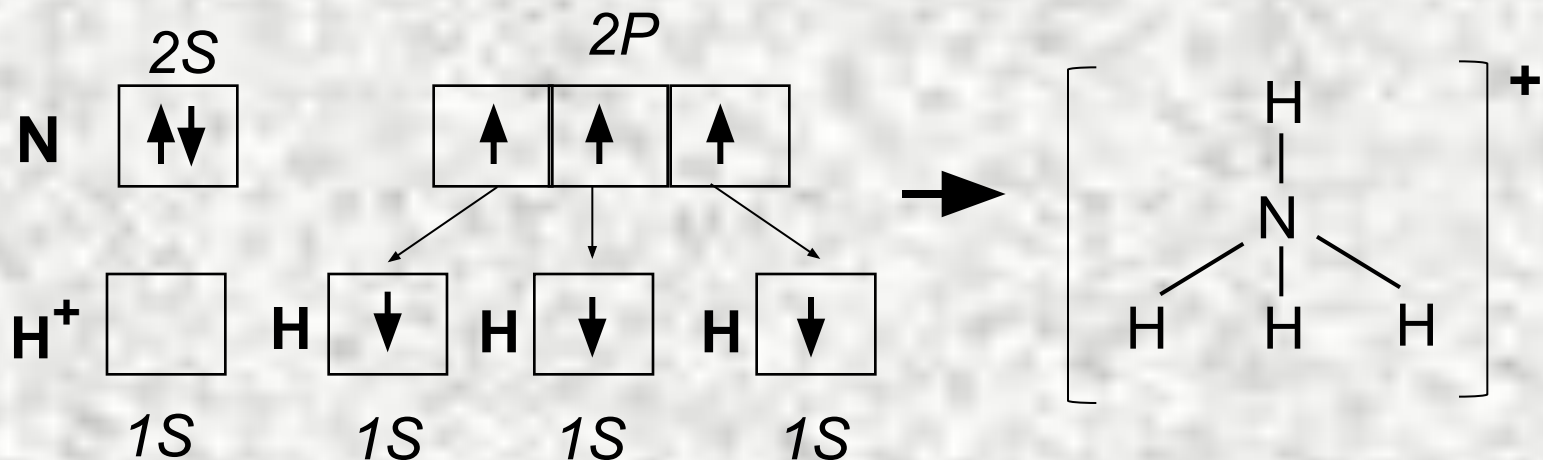
**Возбужденное состояние** атома — это **р а с с п а-р и в а н и е** пары (или пар) электронов и переход одного электрона (или нескольких электронов, равных числу разъединенных пар) на свободную орбиталь того же энергетического уровня.

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  $\text{NH}_4^+$  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*)

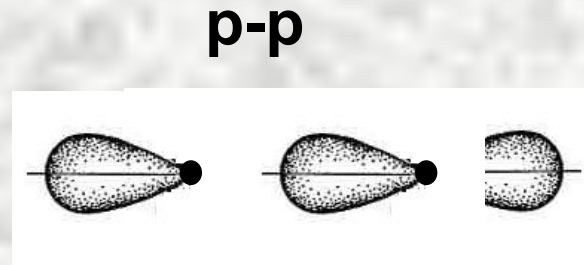
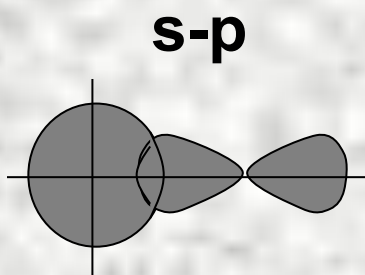
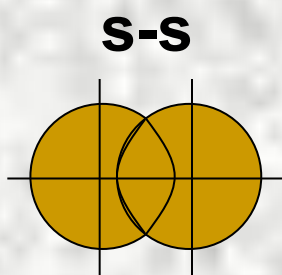
б) Связь, образованная перекрыванием **АО** по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется **π-связью**.

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

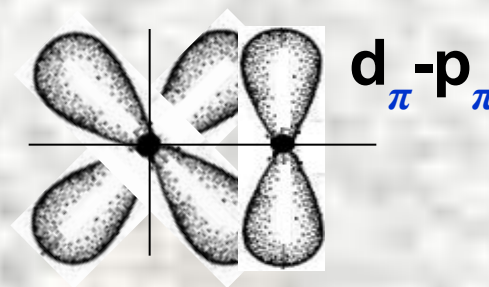
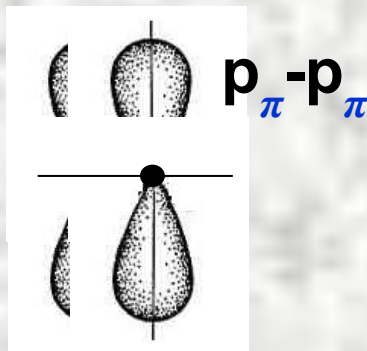
# КЛАССИФИКАЦИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ по способу перекрывания ЭО

В зависимости от способа перекрывания электронных орбиталей (ЭО) различают  $\sigma$ - и  $\pi$ - связи.

$\sigma$ -связи – возникают при перекрывании АО вдоль линии, соединяющей атомные центры:



$\pi$ -связи – перекрывание по обе стороны от линии связи



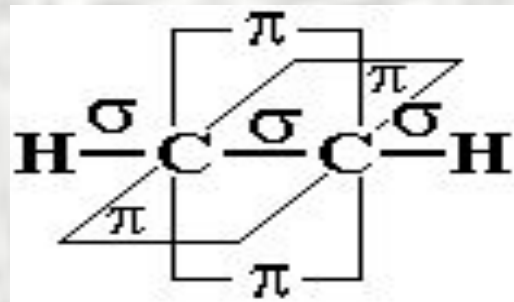
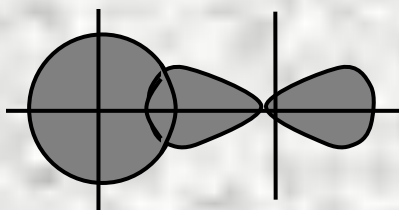


## ТИПЫ СВЯЗИ.

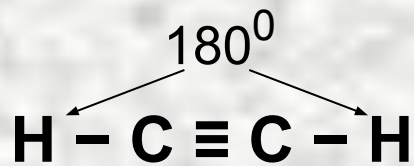
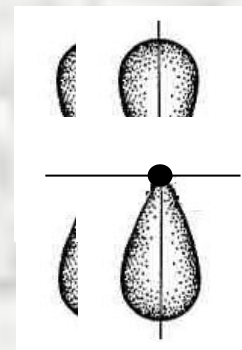
$\pi$ -Связи в молекулах или ионах, у которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называются *делокализованными связями*. В связи с меньшим перекрыванием **АО** прочность  $\pi$  - и  $\delta$  - связей ниже, чем  $\sigma$  - связей.

# ТИПЫ СВЯЗИ.

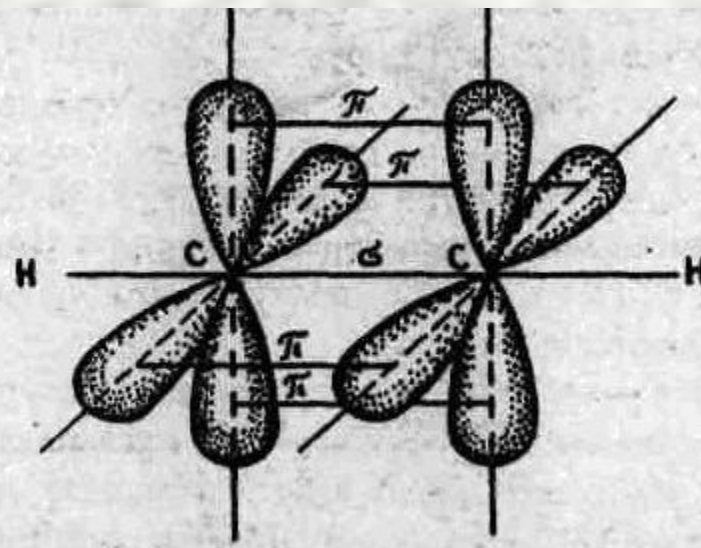
## б- СВЯЗЬ



## π-СВЯЗЬ



Молекула ацетилена линейна!



## δ-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.

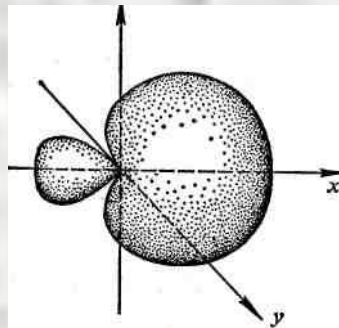
б) В гибридной **АО** электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с **АО** другого атома происходит максимальное перекрывание.

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!

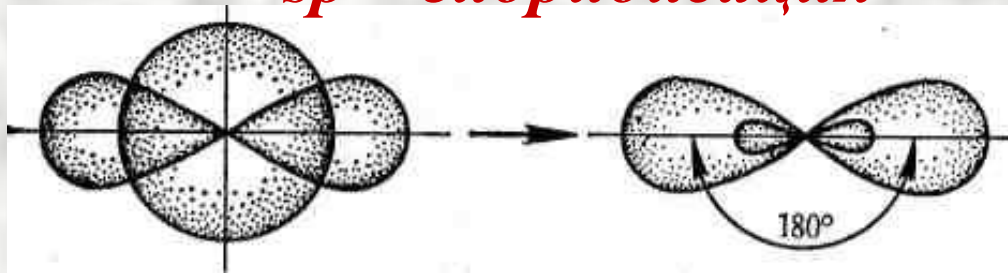
# ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ.

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  $120^\circ$ .
- 3) в случае  $sp^3$ -гибридизации имеют место тетраэдрические структуры с валентными углами  $109^\circ$ .

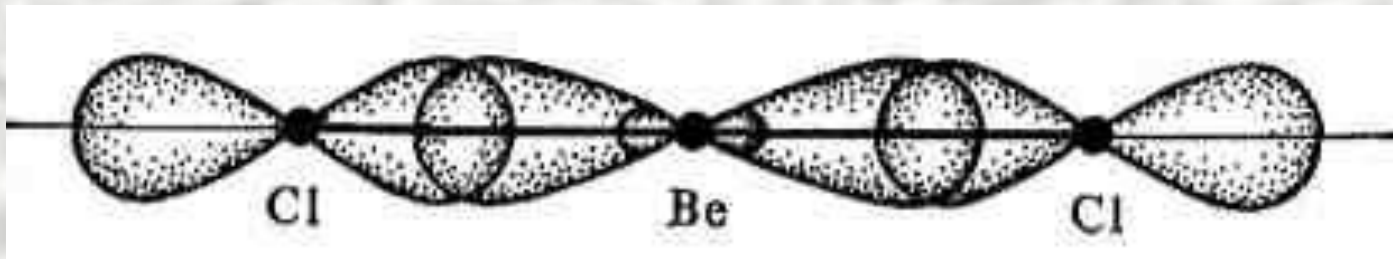
# ГИБРИДИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

## *sp* – гибридизация



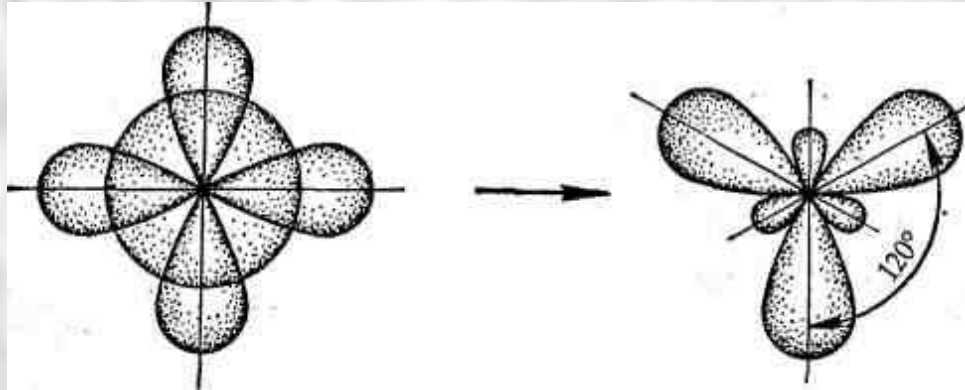
(*s* + *p*)-орбитали      две *sp*-орбитали

***sp* -гибридизация** валентных орбиталей наблюдается у ц. а. таких молекул как  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  и др. Такие молекулы имеют линейную форму



## *sp<sup>2</sup>*-Гибридизация

*(s+p+p)* –орбитал и  $\rightarrow$  три *sp<sup>2</sup>*-орбитали

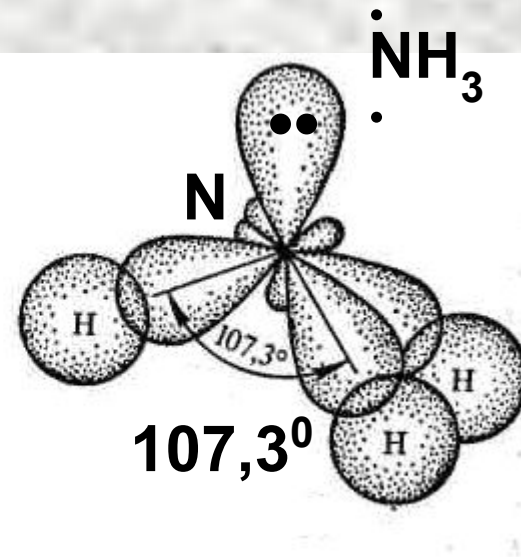
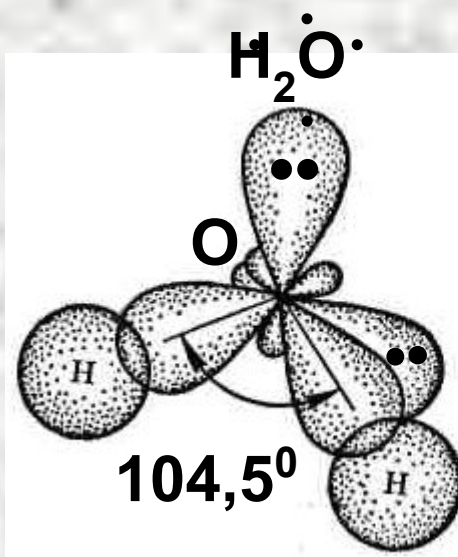
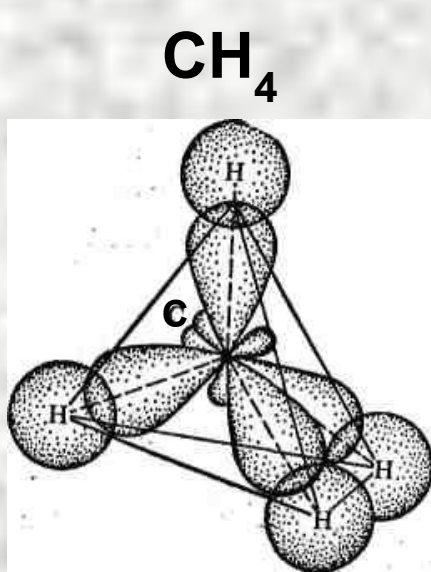


*sp<sup>2</sup>*-Гибридизация валентных орбиталей имеет место, например, в плоских молекулах

**$\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и др.**

# *sp<sup>3</sup>-гибридизация*

## Структура молекул CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub>



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

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

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

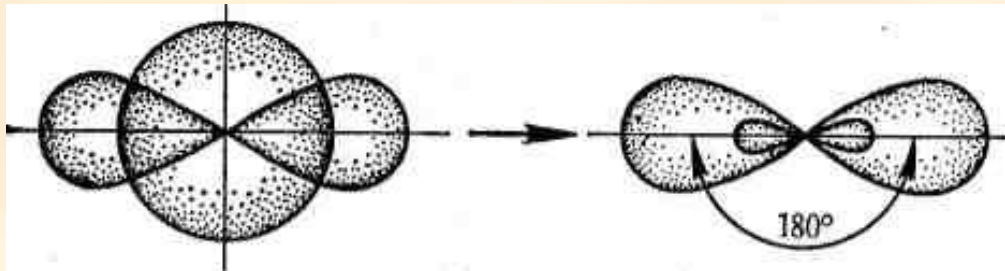


# ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО И ФОРМА МОЛЕКУЛ

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

# ГИБРИДИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

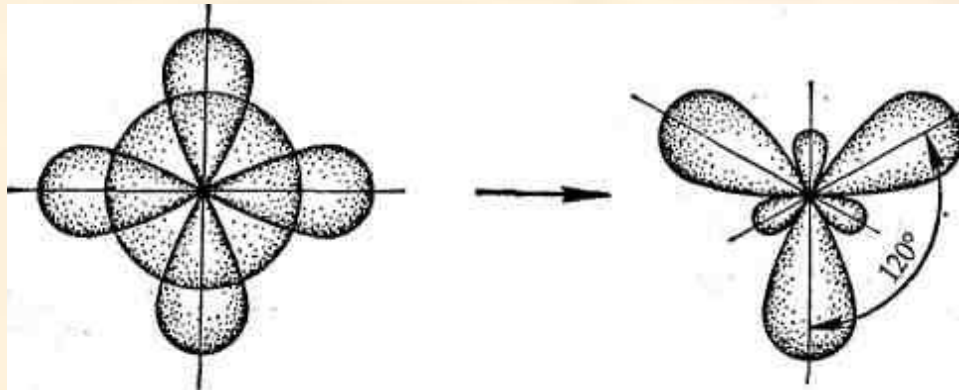
## $sp$ – гибридизация



$(s + p)$ -орбитали

две  $sp$ -орбитали

## $sp^2$ – гибридизация



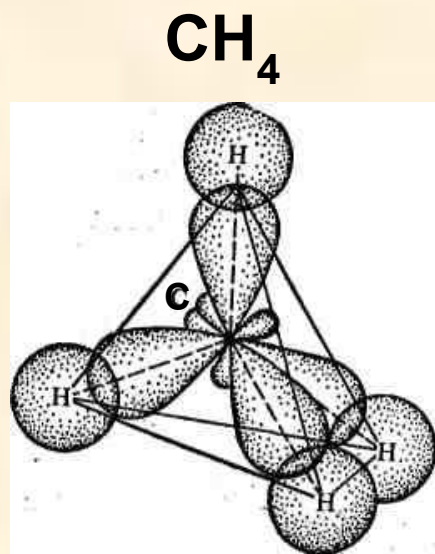
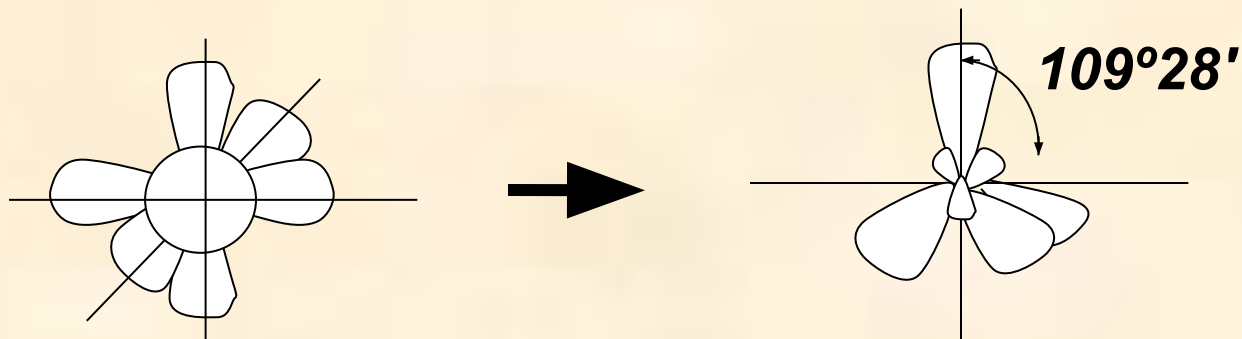
$(s+p+p)$ -орбитали

три  $sp^2$ -орбитали

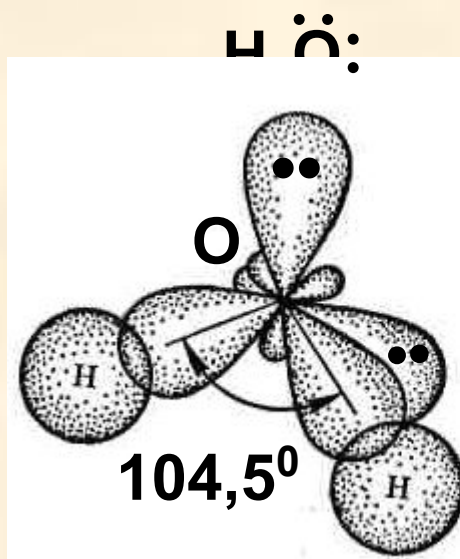
$120^\circ$

# ГИБРИДИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

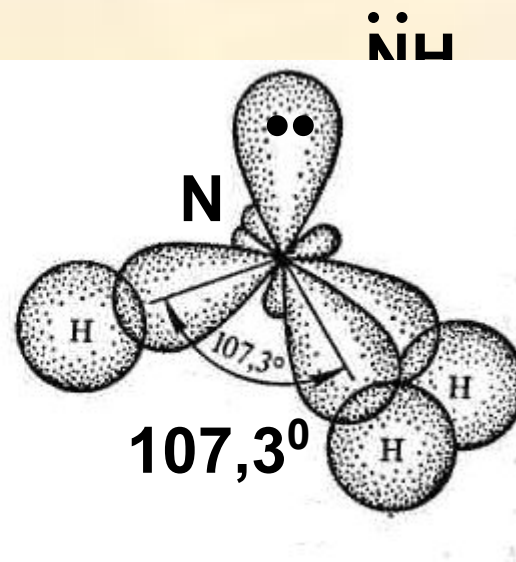
## $sp^3$ – гибридизация



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



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



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

# 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  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$ .
2. Бо́льшую прочность связи в ионе  $\text{F}_2^+$  (320 кДж/моль), чем в молекуле  $\text{F}_2$  (155 кДж/моль).
3. Парамагнитные свойства кислорода: жидкий кислород притягивается магнитом.
4. Несоблюдение правила октета в целом ряде молекул, например в  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$  и др.

# ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ТМО)

*Основана на следующих представлениях:*

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

Обозначение:  $s$   $p$   $d$   $f$  – атомные  
 $\sigma$   $\pi$   $\delta$   $\varphi$  – 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  $\psi_{MO}$  – связывающая МО;  $\psi_{MO}^*$  – 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.

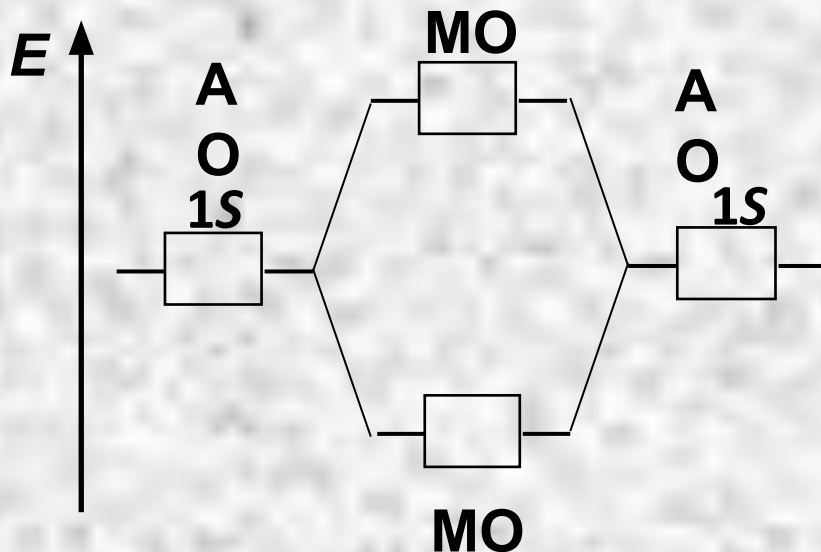
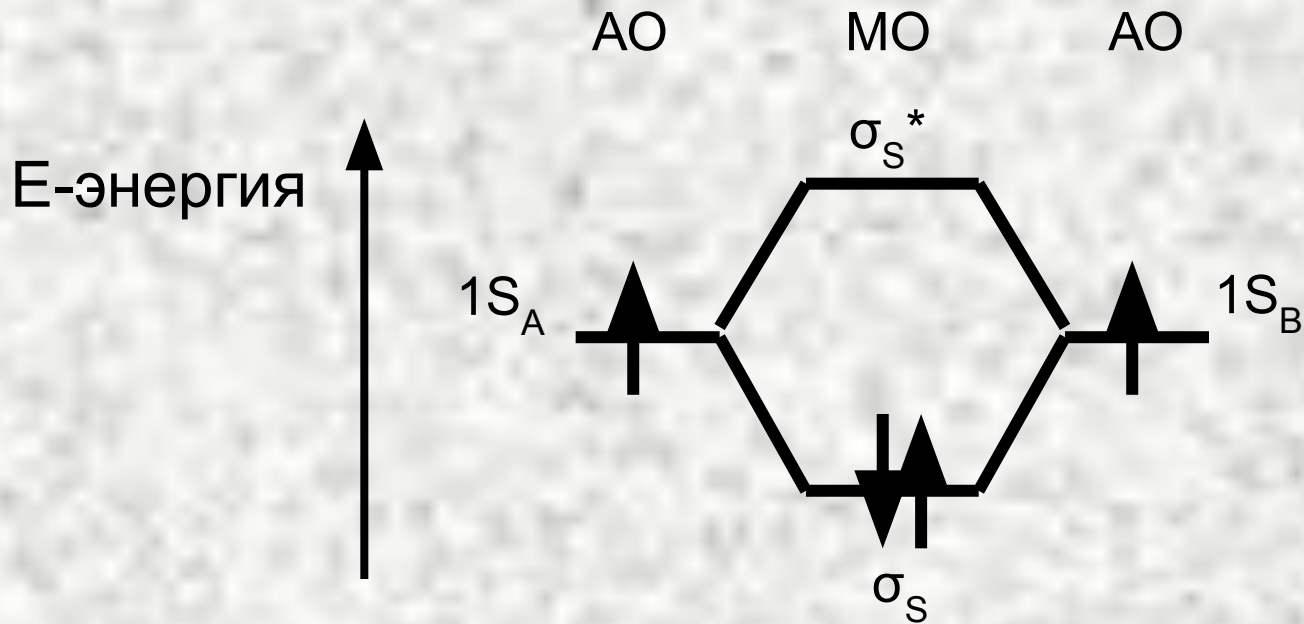


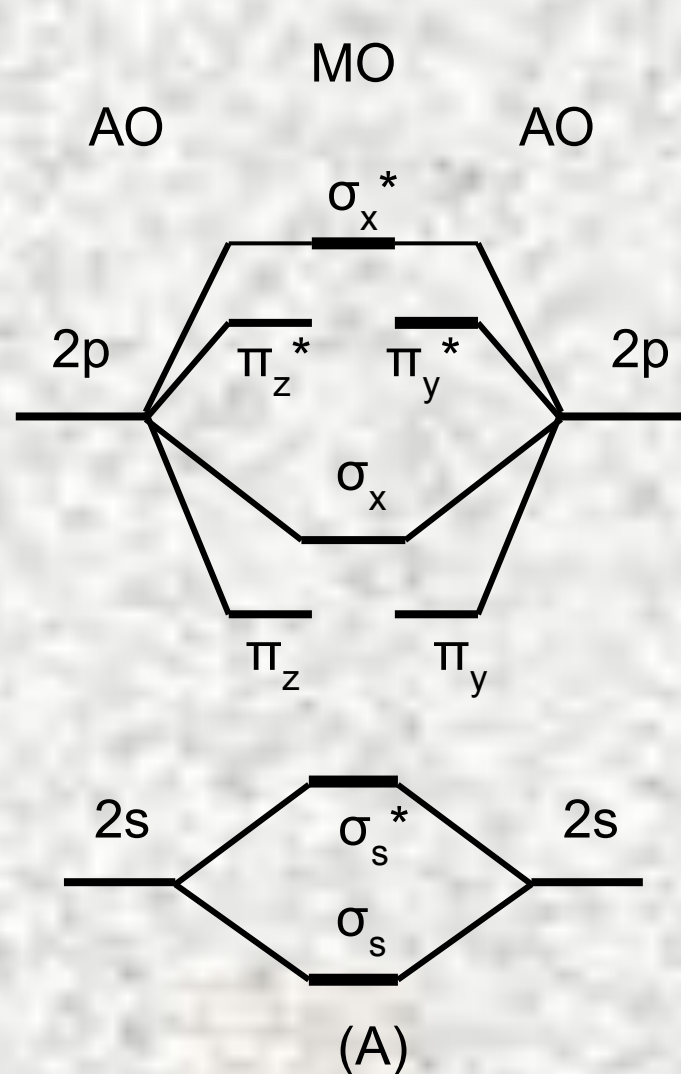
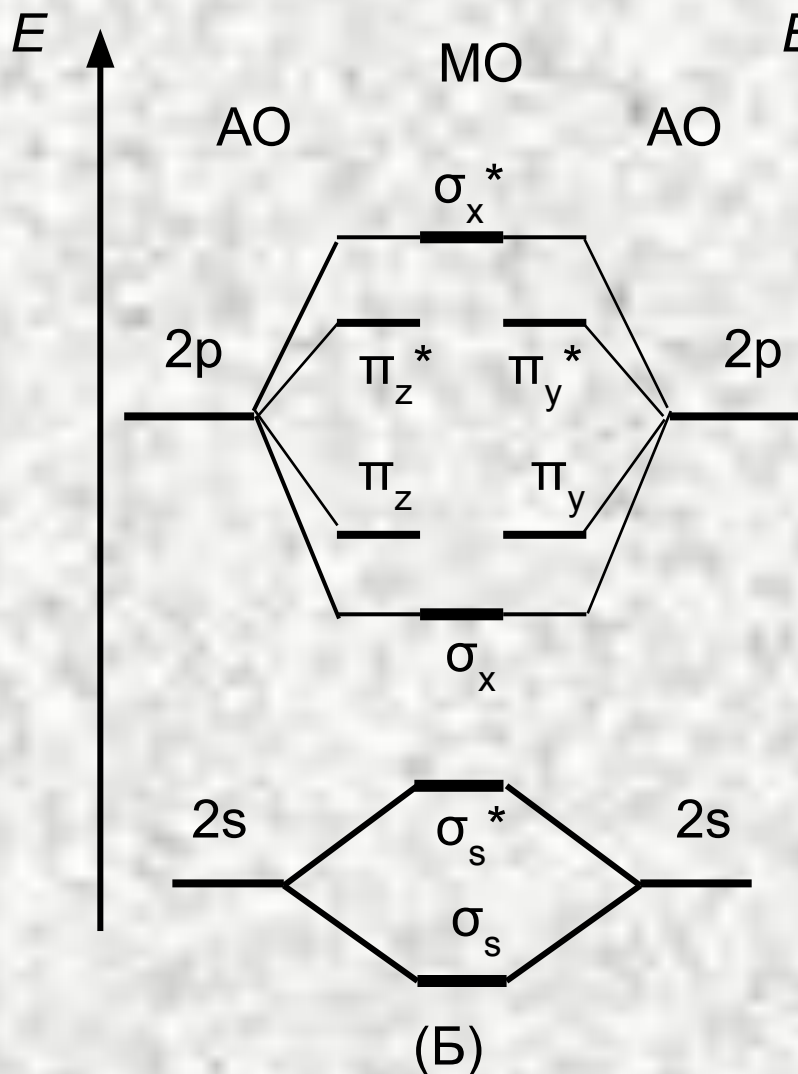
Диаграмма энергетических уровней **АО** атомов и **МО** двухатомных молекул 1-го периода

# 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.

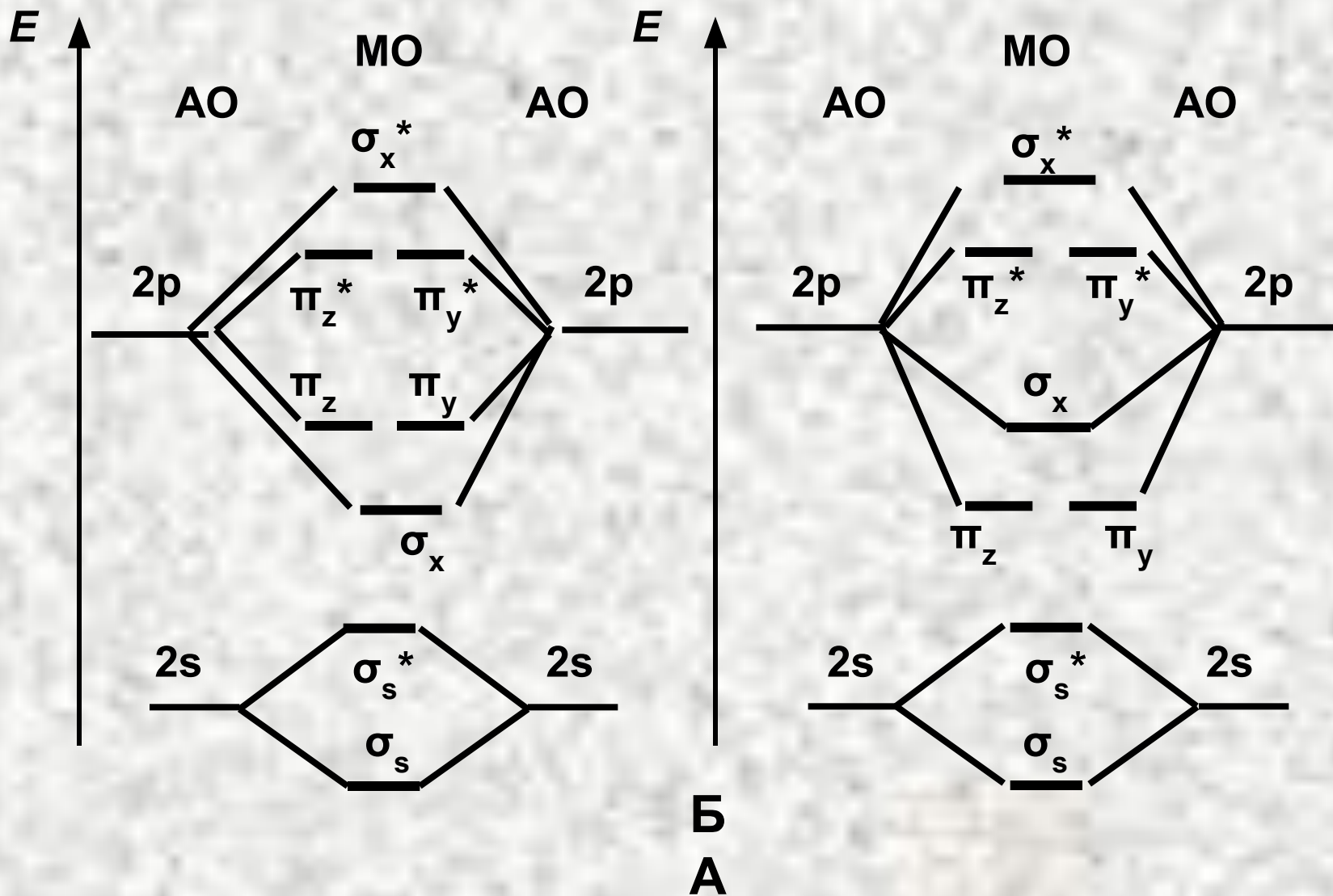
По возрастанию энергии **МО** орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до  $N_2$ ) можно расположить в следующий ряд:

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

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

