

Тема: Химическая связь

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.

Виды химической связи

1. Ковалентная
2. Ионная
3. Металлическая
4. Водородная
5. Межмолекулярные силы (силы Ван-дер-Ваальса)

Характеристики химической связи:

1. **Длина химической связи ($l_{св}$)** – это межъядерное расстояние в молекулах или кристаллах.
2. **Энергия связи ($E_{св}$)** – это энергия, которая выделяется при образовании химической связи или затрачивается на её разрыв. Чем больше длина связи, тем меньше её энергия.
3. **Валентный угол** – это угол между связями, которые образует атом в молекуле.
4. **Полярность связи** – это смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому. Полярность связи характеризуется дипольным моментом, эффективным зарядом и степенью ионности.
Дипольный момент:

$$\mu = l \cdot q,$$

где l - длина диполя, м

q – абсолютная величина заряда, Кл.

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

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

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

Ковалентная связь

Ковалентная связь определяется силой электростатического притяжения двух соседних ядер к локализованной паре электронов, расположенной между ними (такая пара называется разделенной).

Ковалентная связь – химическая связь, которая осуществляется за счет образования общих электронных пар, одновременно принадлежащих двум атомам. Эту идею в 1916г. высказал амер. ученый Г.Н. Льюис и она легла в основу теории ковалентной связи.

Механизмы образования ковалентной связи:

1. Обменный
2. Донорно-акцепторный

Механизм образования ковалентной связи, при котором каждый из атомов предоставляет для создания общей электронной пары (ОЭП) один неспаренный электрон, называется **обменным механизмом**.

При образовании связи по **донорно-акцепторному** механизму один атом (**донор**) предоставляет неподделенную электронную пару (НЭП), которая становится общей электронной парой между ним и другим атомом (**акцептором**).

Ковалентная связь бывает:

1. Неполярная
2. Полярная

Ковалентная неполярная связь

Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента как например, молекулы H_2 , N_2 , Cl_2 и т.д., то каждое электронное облако, образованное общей парой электронов и осуществляющее ковалентную связь, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В подобном случае ковалентная связь называется **неполярной**.

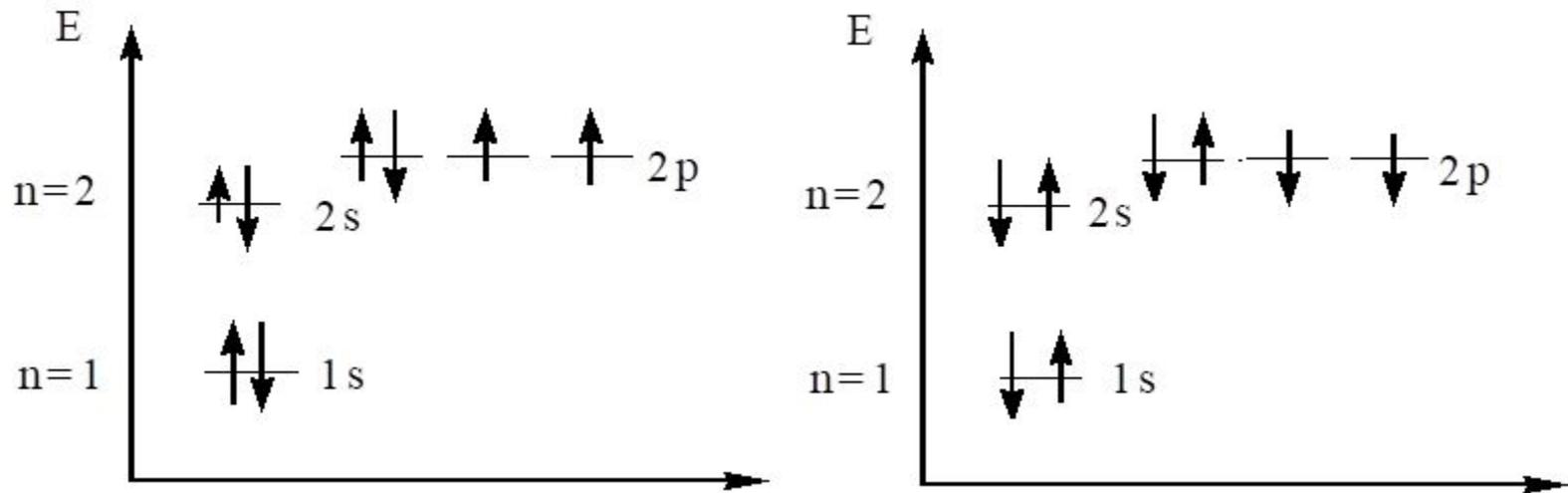
Образование химической связи между атомами водорода является результатом взаимопроникновения («перекрывания») электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов. Химическая связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Если между двумя атомами образуется только одна общая электронная пара, то такая ковалентная связь называется **одинарной (простой) связью**.

Ковалентные связи, при которых область перекрывания электронных облаков находится на линии, соединяющей ядра атомов, называются **σ -связями (сигма-связями)**. Одинарные связи всегда являются σ -связями.

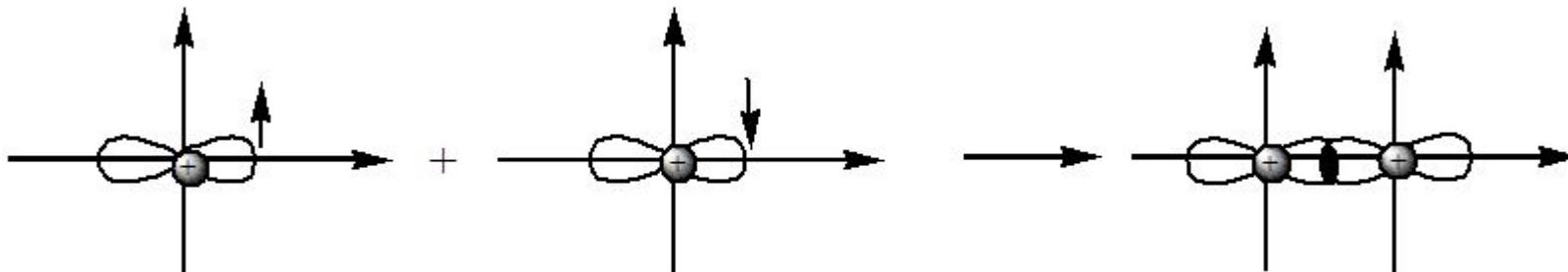
π -Связи – это ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов.

Образование молекулы кислорода

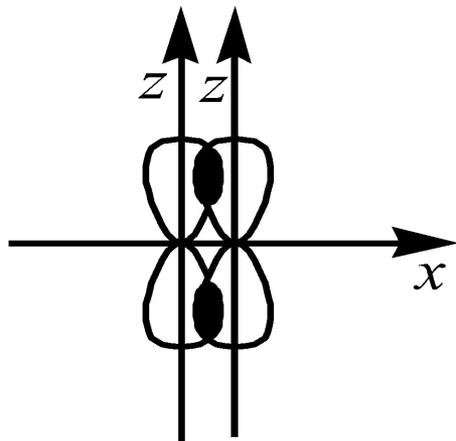


Энергетические диаграммы состояния электронов в атомах кислорода

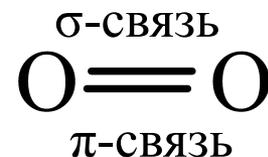
р-орбитали



Образование σ -связи в молекуле кислорода



Образование π -связи
в молекуле кислорода

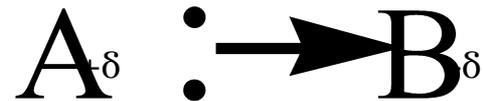


Структурная
формула молекулы
кислорода

Если связь между двумя атомами образована двумя общими электронными парами, то такая связь называется **двойной связью**.

Ковалентная полярная связь

Если двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов, так что возникает асимметрия в распределении заряда. В данном случае ОЭП смещается в сторону атома с большей ЭО:

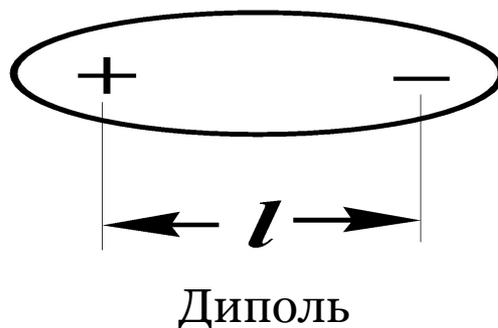


$$\text{ЭО}_A < \text{ЭО}_B$$

В результате смещения электронной плотности на атоме с большей ЭО возникает избыточный отрицательный заряд, а на атоме с меньшей ЭО – положительный. Ковалентная связь с неравномерным распределением электронной плотности между взаимодействующими атомами называется **полярной связью** (HCl, H₂O и т.д.).

Если молекула состоит из двух атомов, которые связаны полярной связью, то такая молекула является полярной молекулой, т.е. представляет собой диполь.

Диполь – это электронейтральная система, в которой центры отрицательного и положительного зарядов находятся на определенном расстоянии друг от друга.



$$\vec{\mu} = \delta \cdot l$$

$\vec{\mu}$ - дипольный момент, l – длина диполя, δ - заряд

Примеры: HCl, H₂O и т.д. Нужно различать дипольный момент отдельной связи и молекулы, т.к. существуют молекулы, которые содержат полярные связи, но сами являются неполярными.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

При образовании связи по донорно-акцепторному механизму один атом (**донор**) предоставляет неподеленную электронную пару, которая становится общей электронной парой между ним и другим атомом (**акцептором**):

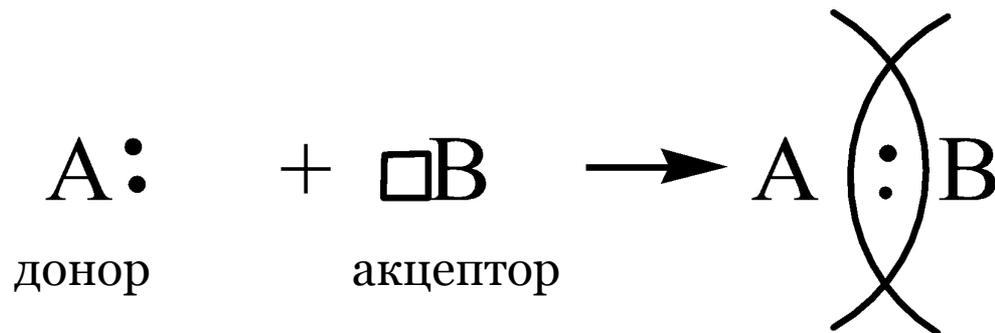
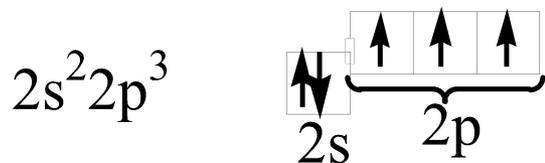


Схема образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму

Ковалентная связь, образованная по этому механизму, обычно обозначается стрелкой, которая направлена от атома-донора к атому-акцептору: $\text{A} \rightarrow \text{B}$.



Образование иона аммония

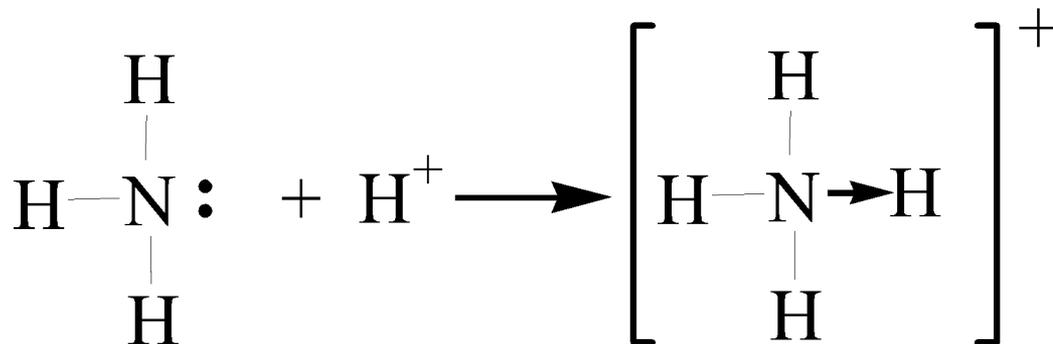


Строение внешнего
электронного
слоя атома азота



Электронная конфигурация
иона водорода

Атом азота в молекуле аммиака может быть донором электронной пары. Ион водорода вообще ни имеет электронов, но имеет свободную s-орбиталь, поэтому он может быть акцептом электронов:

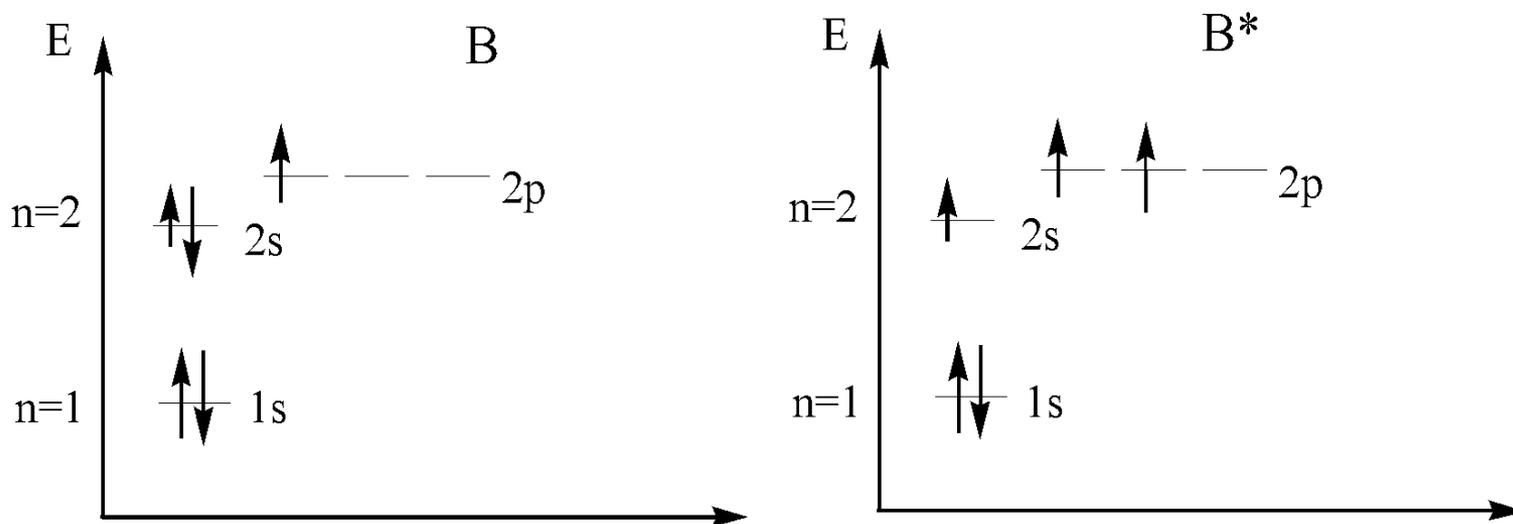


Донорно-акцепторный механизм образования иона аммония

Все четыре связи в ионе аммония являются равноценными, это связано с тем, что возникают 4 одинаковых гибридных орбитали.

Гибридизация

Двухатомные молекулы имеют линейное строение. Строение трех-, четырехатомных молекул имеют как линейное, так и угловое строение. Чтобы разобраться с этим вопросом необходимо познакомиться с понятием «гибридизация АО». Рассмотрим молекулу BH_3 .



Электронная конфигурация атома бора в основном и возбужденном состояниях

Атом бора в
основном состоянии

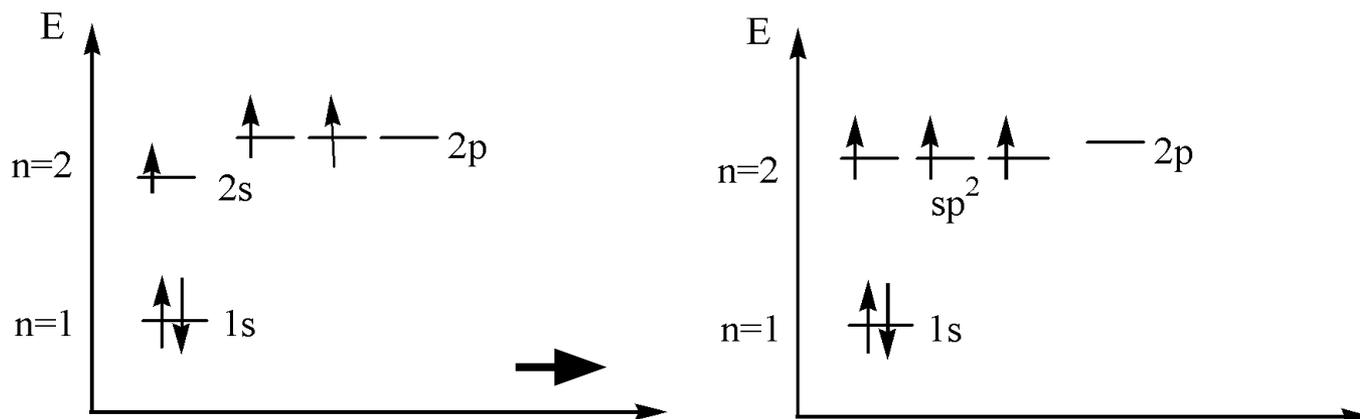
Атом бора в
возбужденном состоянии

Зная строение атома бора, можем сказать, что бор в возбужденном состоянии имеет 3 неспаренных электрона, которые и участвуют в образовании трех ковалентных связей с атомами водорода. В образовании связи участвуют два типа АО бора – s- и p-АО. Отсюда следует, что эти связи должны быть неравноценными. Однако экспериментально и на основании многочисленных теоретических предпосылок установлено, что в молекуле борана все 3 связи B-H энергетически равноценны, и эта молекула не имеет дипольного момента.

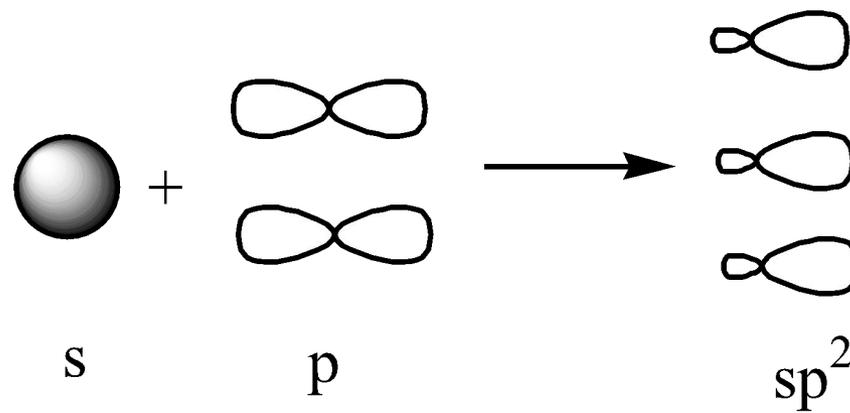
Ответы на возникшие противоречия дает теория гибридизации орбиталей.

Гибридизация – это смешение АО (электронных облаков) различного типа (например, s- и p-орбиталей), в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали. (Гибридизация – это перераспределение электронной плотности близких по энергии орбиталей, которое приводит к их энергетической равноценности)

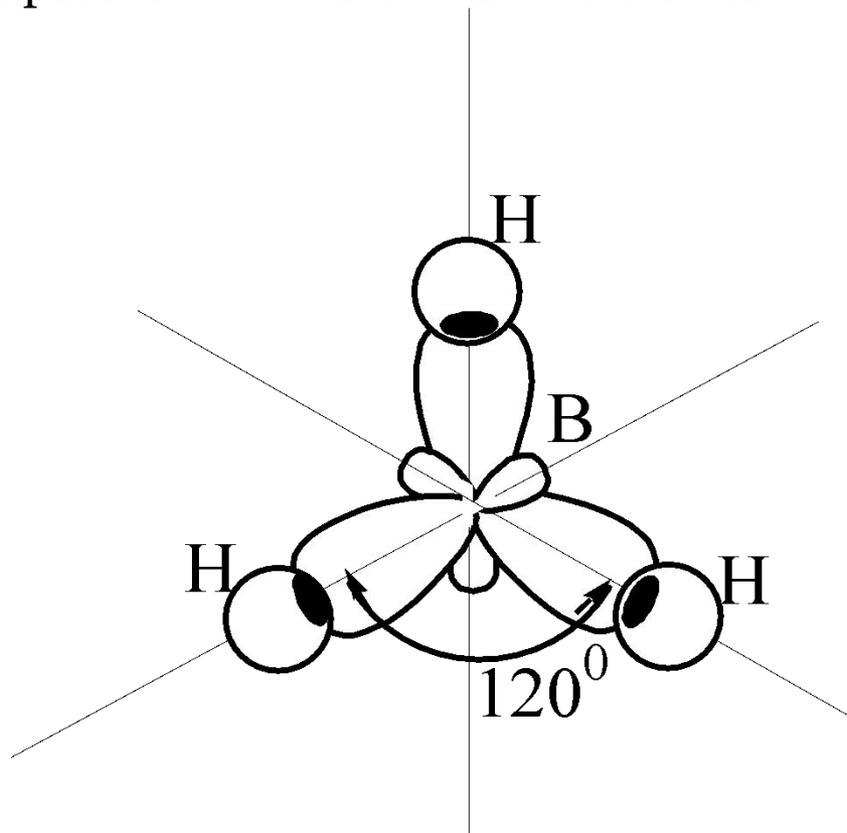
Число образующихся гибридных орбиталей равно числу орбиталей, которые участвуют в гибридизации.



Гибридизация атомных орбиталей бора



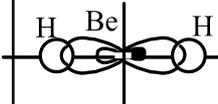
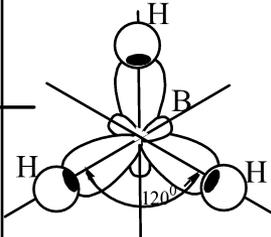
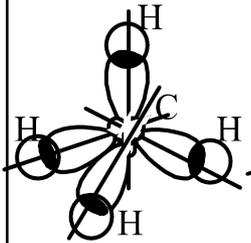
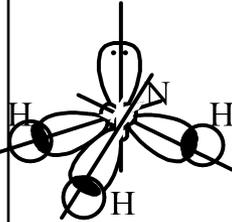
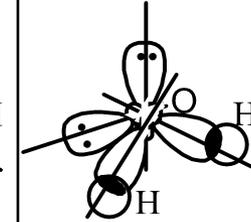
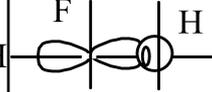
Новые образованные гибридные АО должны располагаться в пространстве на расстоянии максимального отталкивания друг от друга:



Пространственное расположение молекулы NH_3

Самостоятельно разобрать типы гибридизации sp и sp^3 .

Типы гибридизации атомов и пространственное строение молекул

| | Водородные соединения элементов | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|--|--|---|--|--|--|
| | LiH | BeH ₂ | BH ₃ | CH ₄ | NH ₃ | H ₂ O | HF |
| Электроны, участв. в обр. связи | s | s, p | s, p | s, p | p | p | p |
| Тип гибридизации | - | sp | sp ² | sp ³ | sp ³ | sp ³ | - |
| Простр. стр-е мол-л | - |  |  |  |  |  |  |
| Тип связи | линейн. | линейн. | плос. треугольник | тетраэдр | тетраэдр | тетраэдр | линейн. |

Пространственное строение молекул различного типа

| Тип молекулы | Пространственное строение | Примеры молекул |
|--------------|------------------------------|--|
| AB_2 | Угловое Линейное | H_2O, H_2S, OF_2 $BeCl_2, MgBr_2, CO_2$ |
| AB_3 | Пирамидальное Треугольное | NH_3, PCl_3, AsH_3 $BCl_3, AlBr_3$ |
| AB_4 | Тетраэдрическое | CH_4, CCl_4, SiH_4 |

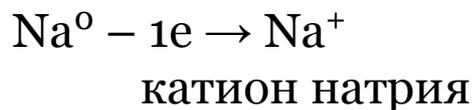
Свойства ковалентной связи:

- **Насыщаемость** – способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей.
- **Направленность** – определенная взаимная ориентация электронных облаков в пространстве, область перекрывания располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам.
- **Поляризуемость** – способность ионов к деформированию под действием одного и того же электрического поля. Чем слабее связаны электроны с ядром, тем легче поляризуется ион, тем сильнее он деформируется в электрическом поле. Поляризуемость увеличивается с увеличением радиуса ионов.

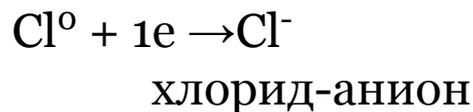
Ионная связь

Большой вклад в изучение ионной связи внес Коссель. Если связь образуется между атомами, которые имеют очень большую разницу электроотрицательностей ($\Delta \text{ЭО} > 1,7$), то ОЭП полностью переходит к атому с большей ЭО. Результатом этого является образование частиц, имеющих электрические заряды. Эти частицы называются ионами. Между образовавшимися ионами возникает электростатическое притяжение, которое называется **ионной связью**. Ионная связь образуется между атомами типичных металлов и атомами типичных неметаллов.

При отдаче электронов атомы металлов превращаются в положительно заряженные ионы, которые называются **катионами**:



При присоединении электронов атомы неметаллов превращаются в отрицательно заряженные ионы – **анионы**:

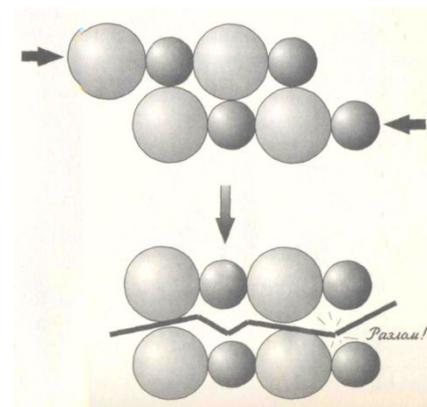
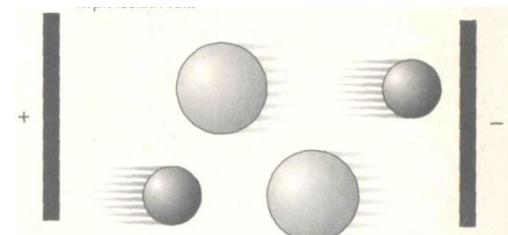


По свойствам ионная связь отличается от ковалентной связи. Силы электростатического взаимодействия направлены от данного иона во все стороны. Поэтому данный ион может притягивать ионы противоположного знака во всех направлениях. Этим обусловлены **ненаправленность** и **ненасыщаемость ионной связи**.

Свойства ионных соединений:

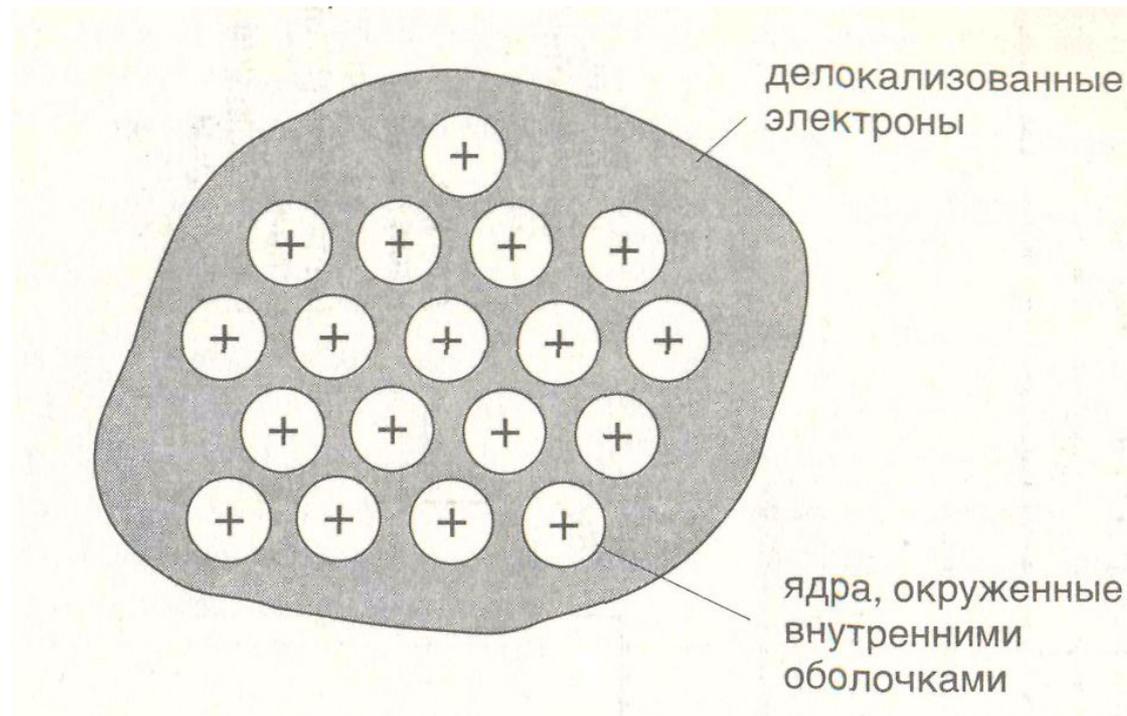
1. Электропроводность - в твердом состоянии ионы прочно связаны в решетке и не могут двигаться и переносить заряд, т.е. проводить электрический ток; таким образом в твердом состоянии ионные соединения являются изоляторами. Но, если ионы расплавлены или растворены, они могут двигаться и переносить в жидкости электрический ток.

2. Хрупкость - если пытаться деформировать ионную решетку, один из слоев будет двигаться относительно другого, пока одинаково заряженные ионы не окажутся друг против друга. Они будут отталкиваться и решетка разрушится.



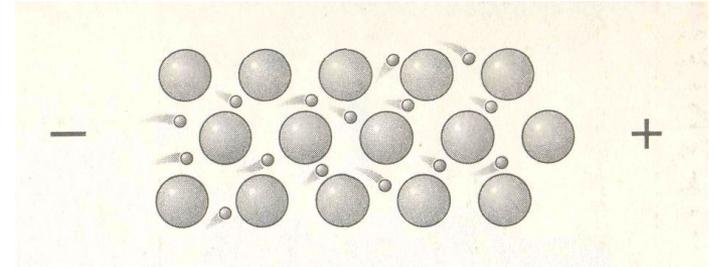
Металлическая связь

Металлическая связь – это электростатическая сила притяжения двух соседних ядер к делокализованным электронам, находящимся между ними. Оба иона притягивают делокализованные электроны – это и обуславливает возникновение металлической связи.

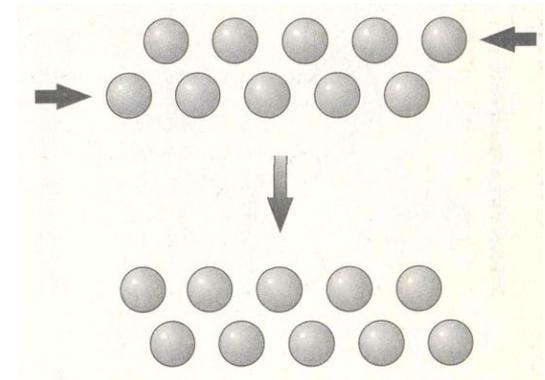


Свойства металлов:

1. **Электропроводность** – в металлической решетке существует большое количество делокализованных электронов. Если к металлу приложить разность потенциалов, эти электроны могут двигаться к положительному контакту, перенося при этом заряд, т.е. создавая электрический ток.



2. **Пластичность** – способность удлиняться при растяжении; способность менять форму при сжатии – ковкость. Металлы обладают этими свойствами, потому что только плотно уложенные слои могут скользить относительно друг друга, не разрушая объединяющих их связей.



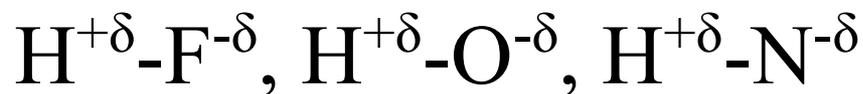
Водородная связь

Водородная связь носит промежуточный характер между ковалентным и межмолекулярным взаимодействием. Она осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода, химически связанным в одной молекуле, и отрицательно поляризованным атомом фтора или кислорода или азота (реже хлора, серы), принадлежащим другой молекуле (межмолекулярная водородная связь) или другой функциональной группе этой же молекулы (внутримолекулярная водородная связь). Единого мнения на механизм образования водородной связи пока не существует.

Водородная связь носит в некоторой степени характер донорно-акцепторной связи и характеризуется **насыщаемостью** и **направленностью**. Энергия водородной связи лежит в пределах между 8-40 кДж. Различают сильные и слабые водородные связи. Слабые водородные связи имеют энергию образования менее 15 кДж/моль. Энергия образования сильных водородных связей 15–40 кДж/моль.

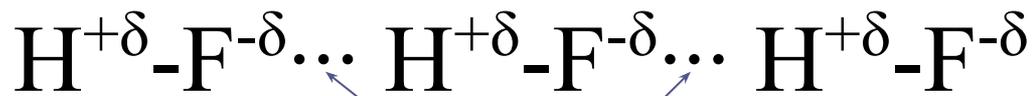
К ним относят связи O-H.....O в воде, спиртах, карбоновых кислотах; связи N-H...N, N-H...O и O-H...N в молекулах амидов, белков и другие.

В образовании водородной связи участвует атом водорода, который в данной молекуле уже связан обычной ковалентной связью с атомом какого-либо элемента, имеющего большую электроотрицательность (фтор, кислород, азот). Ковалентные связи H-F, H-O, H-N являются сильно полярными. Поэтому атом водорода имеет избыточный положительный заряд $+δ$, а на атомах фтора, кислорода, азота находятся избыточные отрицательные заряды:



Распределение зарядов между атомами

В результате электростатического взаимодействия происходит притяжение положительно заряженного атома водорода одной молекулы к электроотрицательному атому другой молекулы:



Водородные связи

Силы Ван-дер-Ваальса

Очень слабые силы притяжения между нейтральными атомами или молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, называют **межмолекулярным притяжением** или **силами Ван-дер-Ваальса**.

Они действуют в веществах, находящихся в газообразном и жидком состояниях, между молекулами в молекулярных кристаллах.

Они играют важную роль в процессах адсорбции, катализа, а также в процессах растворения и сольватации. Ван-дер-Ваальсово притяжение имеет электрическую природу и рассматривается как результат действия трех эффектов – ориентационного, индукционного, дисперсионного:

$$E = E_{\text{ор.}} + E_{\text{инд.}} + E_{\text{дисп.}}$$

Энергия всех трех слагаемых связана с дипольным взаимодействием различного происхождения:

1. **Ориентационное** взаимодействие (диполь-дипольное взаимодействие) возникает только в полярных веществах, молекулы которых представляют собой диполи. При сближении полярные молекулы ориентируются противоположно заряженными сторонами диполей.
2. **Индукционное** взаимодействие связано с процессами поляризации неполярных молекул диполями окружающей среды. Образуется наведенный или индуцированный диполь. Подобное взаимодействие может наблюдаться и для полярных частиц.
3. **Дисперсионное** взаимодействие возникает при взаимодействии любых атомов и молекул независимо от их строения и полярности. Силы дисперсионного взаимодействия универсальны. Основа такого взаимодействия - в представлении о синхронизации движения мгновенных диполей взаимодействующих частиц. Длина вандерваальсовой связи больше, а прочность меньше, чем те же параметры для ковалентной связи. Специфичность сил Ван-дер-Ваальса – быстрое ослабление их с расстоянием, так как все составляющие эффекты обратно пропорциональны расстоянию между молекулами в шестой степени.

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия имеют электростатическую природу, они **ненасыщаемы** и **ненаправлены**.

Вопросы по лекции

В день лекции до 20:00 свои листочки с решениями загрузить в личный кабинет. Листы подписать (Фамилия И.О., группа).

Задание № 1. Дайте определение ковалентной полярной связи.

Задание № 2. Дайте определение двойной связи.

Задание № 3. Написать подробно образование сигма- и пи-связи на примере молекулы азота.