

Химическая связь

Химическая связь есть результат взаимодействия двух или большего числа атомов, обуславливающего образование химически устойчивой многоатомной системы за счет возникновения между атомами сил притяжения.

Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

В зависимости от того, как происходит перераспределение электронной плотности при образовании химической связи, различают несколько ее типов:

Химическая связь

- Ионная связь- происходит полный переход электрона от одного атома к другому, электроотрицательность атомов сильно различается
- Ковалентная неполярная связь - происходит образование общей электронной пары, пара в общей степени принадлежит обоим атомам(молекула образуется из одинаковых атомов), электроотрицательность атомов одинакова
- Ковалентная полярная связь - происходит образование общей электронной пары, пара в разной степени принадлежит обоим атомам(молекула образуется из разных атомов), электроотрицательность атомов различаются

Параметры химической связи

Химическая связь характеризуется некоторыми параметрами: длиной, углом, энергией.

Длина химической связи. При образовании химической связи всегда происходит сближение атомов. Расстояние между ними меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов:

$$r(\text{A-B}) < r(\text{A}) + r(\text{B}).$$

Межъядерное расстояние между химически связанными атомами называется длиной химической связи.

Параметры химической связи

Связь	Длина (пм)	Связь	Длина (пм)
C-C	154	C-O	143
C=C	133	C=O	123
C≡C	131	C≡O	113

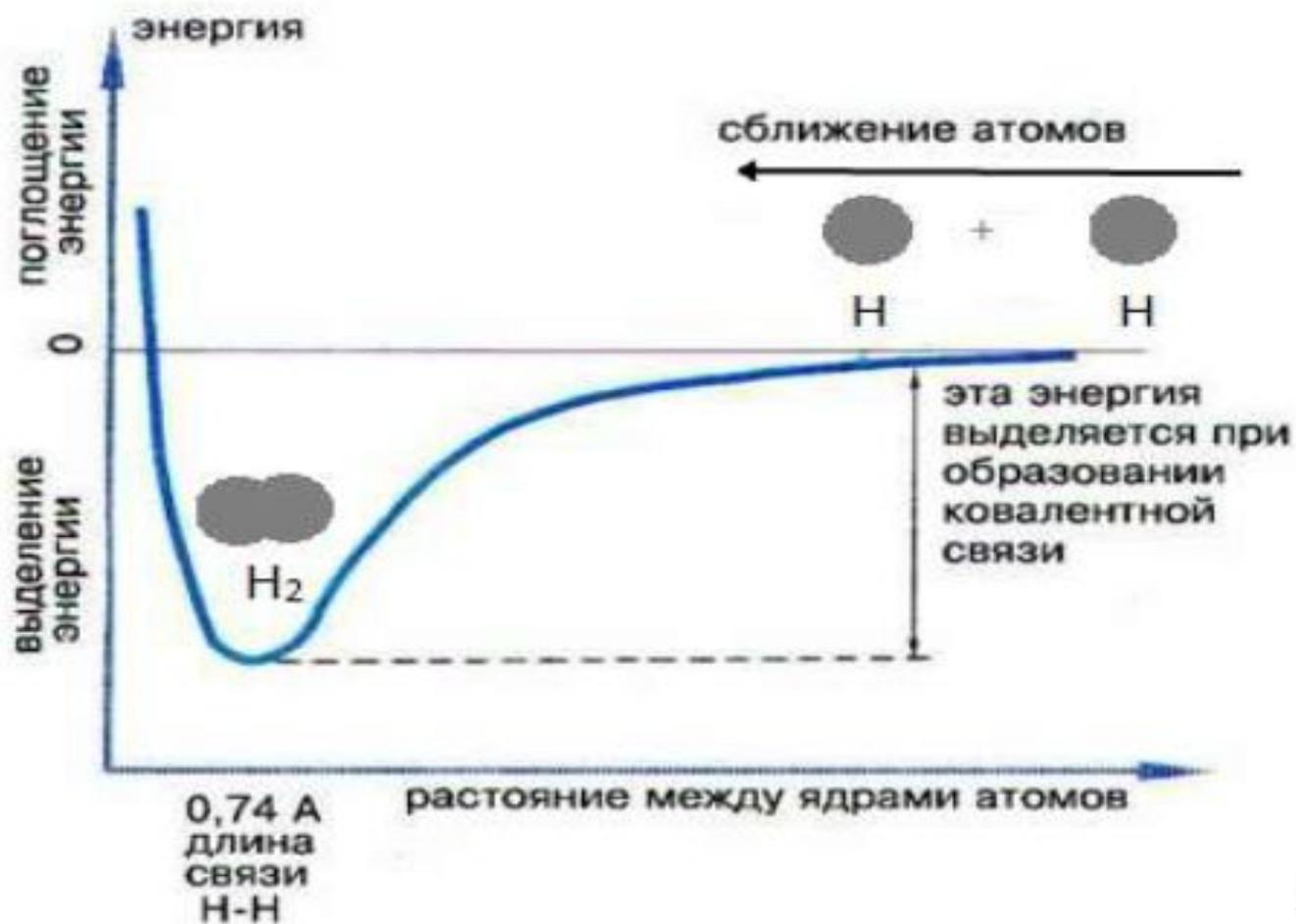
Параметры химической связи

Валентные углы. Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами – углами между воображаемыми линиями, соединяющими связываемые атомы. Совокупность длин связей и валентных углов в химической частице определяет ее пространственное строение. Для определения валентных углов используют экспериментальные методы изучения структуры химических соединений. Оценить значения валентных углов можно теоретически, исходя из электронного строения химической частицы.

Параметры химической связи

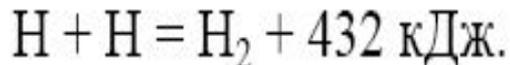
- химическое соединение образуется только в том случае, когда это выгодно энергетически. Силы притяжения преобладают над силами отталкивания, потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается.
- *энергия связи*- это та энергия, которая необходима для разъединения атомов в молекуле и для удаления их друг от друга на расстояние, на котором их взаимодействие невозможно

Энергия связи

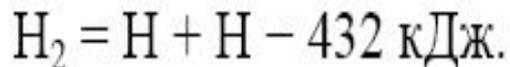


Энергия связи

В молекуле водорода энергия связи численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы H_2 из атомов H :



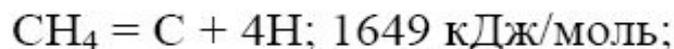
Эту же энергию нужно затратить, чтобы разорвать связь $H-H$:



Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения.

Энергия связи

В молекулах состава AB_n последовательный отрыв атомов B сопровождается определенными (не всегда одинаковыми) затратами энергии. Например, значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана существенно различаются. Энергия связи $A-B$ определяется как средняя величина затраченной энергии на всех стадиях:



$$E(\text{C-H}) = 1649 / 4 = 412 \text{ кДж/моль}.$$

Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль (например, 942 кДж/моль для N_2), слабой – если ее энергия меньше 100 кДж/моль (например, 69 кДж/моль для NO_2). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие. Прочность связи обычно уменьшается с увеличением ее длины.

Энергия связи

Связь	Энергия (кДж/моль)	Связь	Энергия (кДж/моль)
HF	565	C-C	343
HCl	431	C=C	615
HBr	364	C≡C	812
HI	217	C=O	711
C-O	351	C≡O	1096

Ионная связь

При образовании химической связи между атомами, сильно различающимися по энергии ионизации и электроотрицательности, может произойти существенное перераспределение электронной плотности. В случае полной передачи электронов образуются заряженные частицы – ионы.

Ионная связь

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион – катион. Так образуются катионы водорода H^+ , лития Li^+ , бария Ba^{2+} . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы – анионы, например, фторид ион F^- , хлорид-ионы Cl^- .

Ионная связь

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому. Электроны двух атомов частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80 % ионная, а на 20 % – ковалентная. Поэтому правильнее говорить о *степени ионности* (полярности) ковалентной химической связи. При разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50 % ионной. При большей разности соединение можно считать ионным.

Характеристики ионной связи

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, ионная связь **ненаправленна**. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является **ненасыщенной**. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами ионов. Поэтому ионные соединения в твердом состоянии не имеют молекулярной структуры. Они образуют ионные кристаллы.

Характеристики ионной связи

Энергия связи для ионного соединения – это энергия, которая выделяется при его образовании из бесконечно удаленных друг от друга газообразных противоположно заряженных ионов.

Энергия ионной кристаллической решетки

При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется *законом Кулона*:

$$E_{(\text{прит.})} = q^+ q^- / (4\pi r \epsilon),$$

где q^+ и q^- – заряды взаимодействующих ионов; r – расстояние между ними; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Энергия ионной кристаллической решетки

Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения должна стать бесконечно большой. Однако этого не происходит, так как ионы не являются точечными зарядами. При сближении ионов между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. Энергия отталкивания ионов описывается уравнением Борна:

$$E_{(\text{отт.})} = B / r^n,$$

где B – некоторая константа; n может принимать значения от 5 до 12 (зависит от размера ионов). Общая энергия определяется суммой энергий притяжения и отталкивания:

$$E = E_{(\text{прит.})} + E_{(\text{отт.})}.$$

Энергия ионной кристаллической решетки

В кристаллической решетке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Это число определяется типом кристаллической решетки. Для учета всех взаимодействий в выражение для энергии ионной кристаллической решетки вводят константу Маделунга (A):

$$E_{(\text{прит.})} = Aq^+q^- / (4\pi\epsilon).$$

Значение константы Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от радиуса и заряда ионов.

Поляризация ионов

Разноименно заряженные ионы оказывают друг на друга воздействие. Электростатическое воздействие на частицу вызывает в ней смещение электронного облака относительно ядра – *поляризацию*. Величина этого смещения пропорциональна поляризуемости частицы. Поляризация ионов сочетает их поляризуемость и поляризующее действие.

И поляризуемость, и поляризующее действие ионов зависит от электронной структуры, заряда и размера иона. Поляризуемость иона обусловлена преимущественно деформацией внешней электронной оболочки. Она усиливается с ростом числа внешних электронов. Максимальная поляризуемость у ионов, имеющих 18-электронные внешние оболочки. Для ионов элементов с одинаковым числом внешних электронов поляризуемость ионов растет с увеличением порядкового номера. Это связано с удалением внешних электронов от ядра и увеличением экранирования ядра внутренними электронами.

Поляризация ионов

Если элемент образует несколько разных ионов, то поляризуемость иона уменьшается с ростом его заряда.

В ряду ионов, имеющих одинаковую электронную конфигурацию, поляризуемость растет с уменьшением заряда (например, в ряду $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F}^- - \text{O}^{2-}$).

Поляризующее действие, напротив, тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются, и наоборот.

Поляризация ионов

Поэтому обычно рассматривают лишь поляризацию аниона катионом. Если электронная оболочка катиона легко деформируется, то возникающий в нем диполь усиливает его поляризующее действие на анион, а анион начинает оказывать дополнительное действие на катион. Этот эффект для одновременно поляризующихся катионов и анионов приводит к появлению дополнительного поляризационного эффекта. Он особенно силен для катионов с 18-электронной внешней оболочкой.

Деформация электронной оболочки

Деформация электронной оболочки в результате поляризации приводит к уменьшению межъядерного расстояния, превращая ионную связь в полярную ковалентную. Чем выше поляризуемость электронной оболочки аниона, тем больше вклад ковалентной составляющей. Наоборот, чем ниже поляризация аниона, тем ближе соединение к ионному типу.

Зависимость свойств веществ от поляризация ИОНОВ

Представления о поляризации ионов помогают объяснить различия в свойствах многих одноподобных веществ. Например, сравнение хлоридов натрия и калия с хлоридом серебра показывает, что при близких ионных радиусах поляризуемость катиона Ag^+ , имеющего 18-электронную внешнюю оболочку, выше, что приводит к увеличению прочности связи металл-хлор и меньшей растворимости хлорида серебра в воде.

Зависимость свойств веществ от поляризация ИОНОВ

Деформируемость электронных оболочек сказывается и на оптических свойствах веществ. Чем более поляризована частица, тем ниже энергия электронных переходов. Если поляризация мала, возбуждение электронов требует более высокой энергии, что отвечает ультрафиолетовой части спектра. Такие вещества обычно бесцветны. В случае сильной поляризации ионов возбуждение электронов происходит при поглощении электромагнитного излучения видимой области спектра. Поэтому некоторые вещества, образованные бесцветными ионами, окрашены.

Ковалентная связь

В большинстве случаев при образовании связи происходит обобществление электронов связываемых атомов. Такой тип химической связи называют ковалентной связью. Связывающие электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счет притяжения ядер атомов к этим электронам образуется химическая связь. *Ковалентная связь – это химическая связь, возникающая за счет увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.*

Характеристики ковалентная связь

Одно из существенных свойств ковалентной связи – ее **насыщаемость**. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома (и, следовательно, ограниченное число химических связей). Другое важное свойство ковалентной связи – ее **направленность** в пространстве.

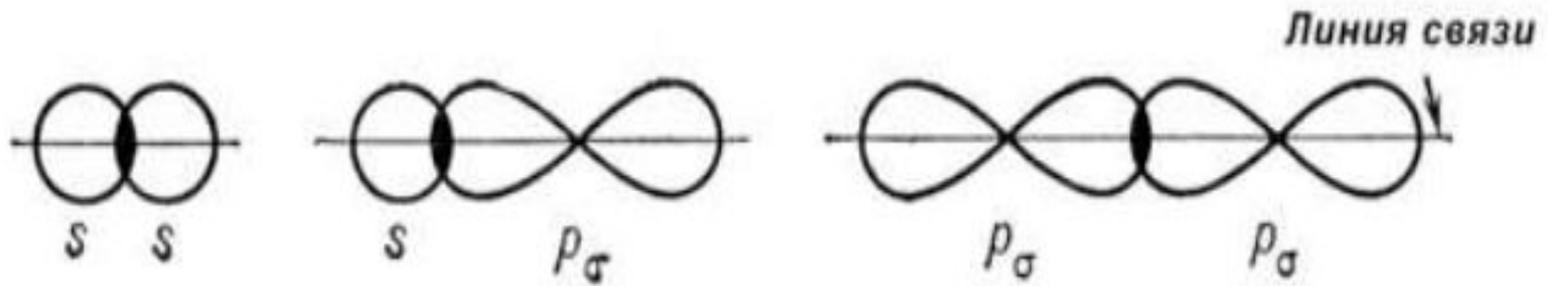
Метод валентных связей (МВС)

Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

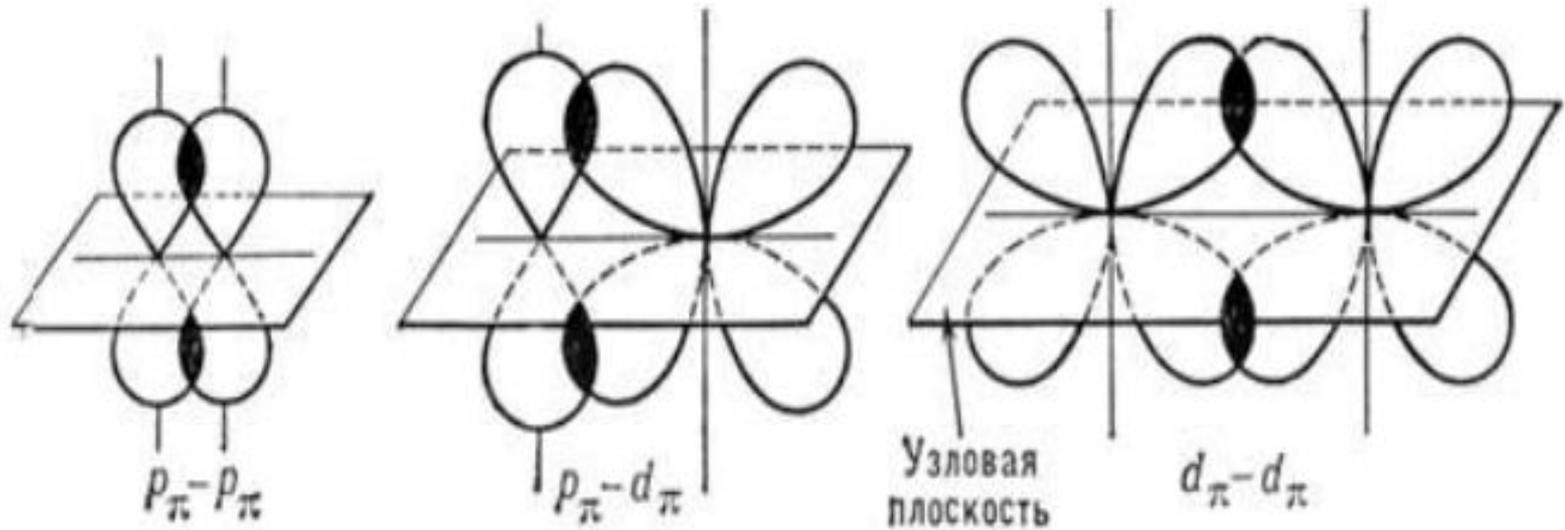
Метод валентных связей (МВС)

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей

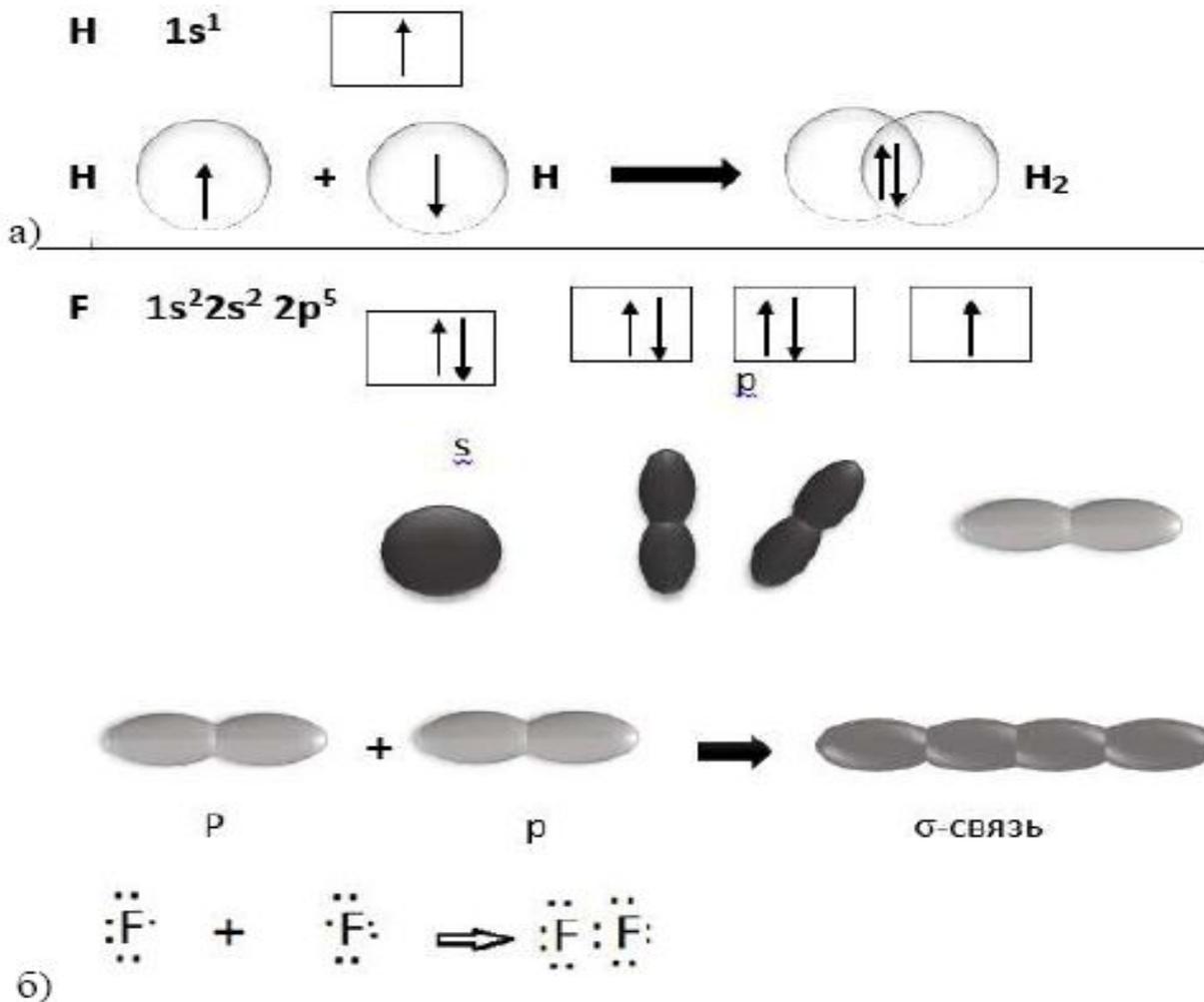
Образование б - связей



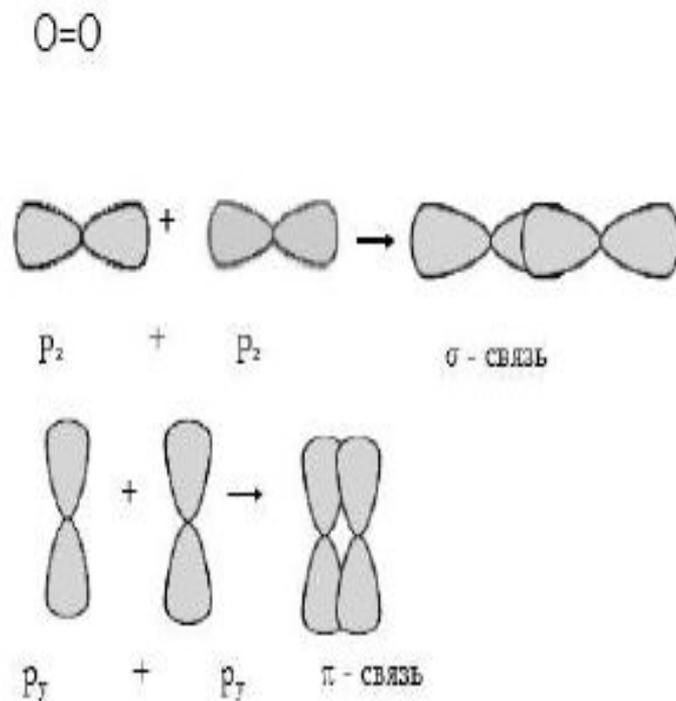
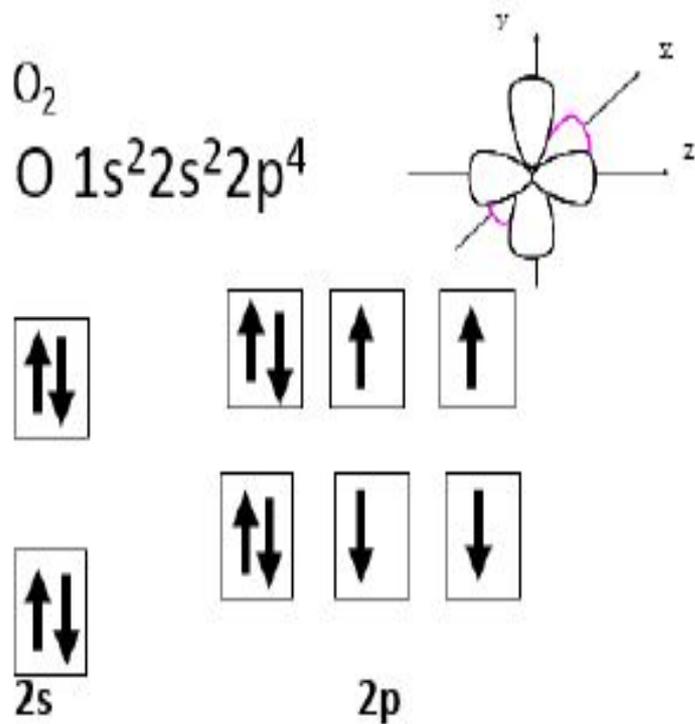
Образование π - связей



Обменный механизм

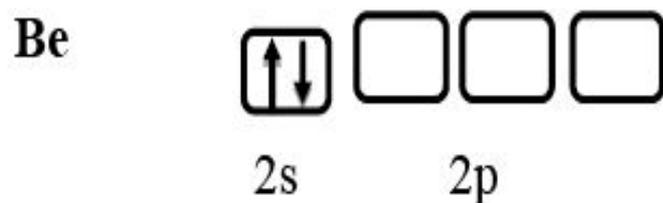


Обменный механизм (образуется кратная СВЯЗЬ)



Гибридизация атомных орбиталей

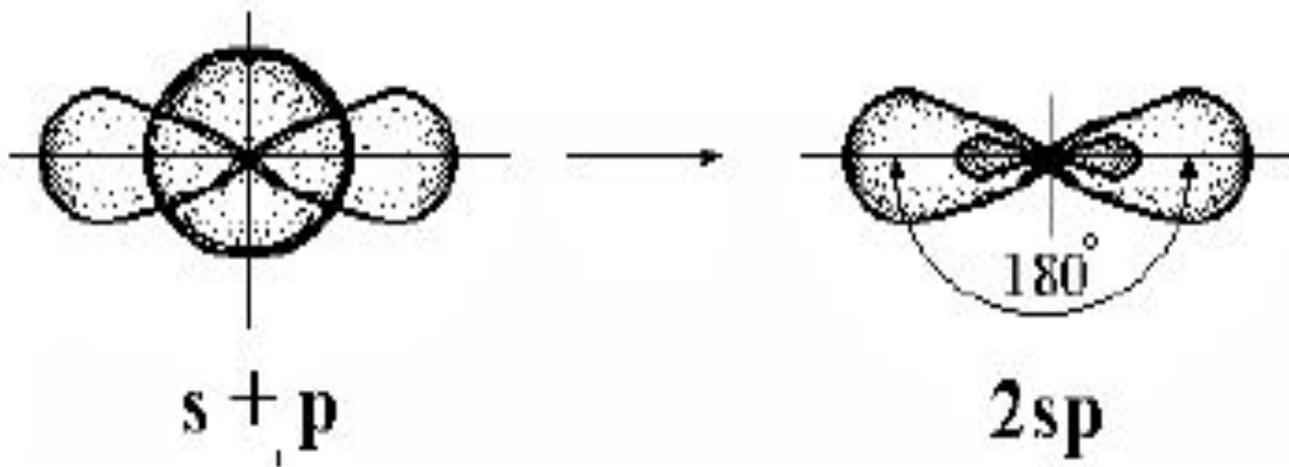
Рассмотрим строение молекулы гидрида бериллия BeH_2 .
Электронная формула атома бериллия – $\text{Be } 1s^2 2s^2$.



Химическая связь с двумя атомами водорода образуется, если на двух орбиталях бериллия находится по одному электрону, такое состояние атома называется «возбужденное».



Гибридизация атомных орбиталей

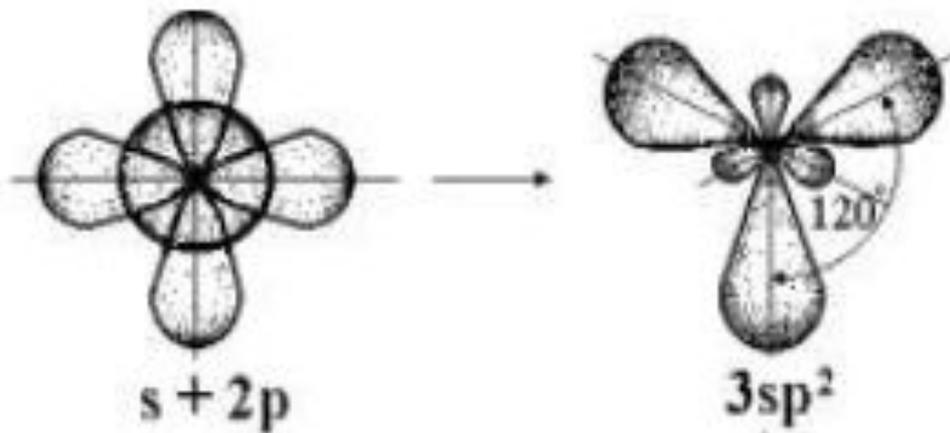


Гибридизация атомных орбиталей

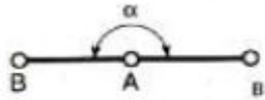
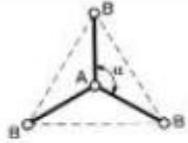
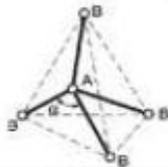
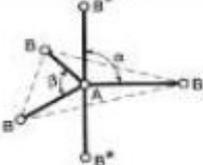
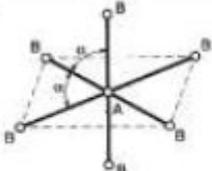
Другой тип гибридизации наблюдается в молекуле трифторида бора BF_3 . Электронная формула атома бора – $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$.



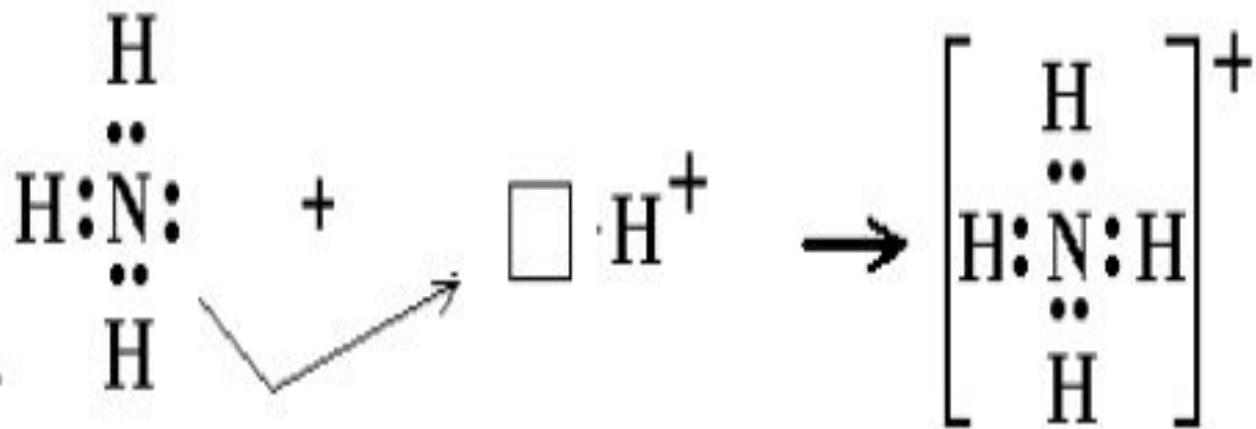
Гибридизация атомных орбиталей



Геометрия молекулы

Тип гибридизации	Геометрическая форма		Угол связи	Примеры
sp	Линейная		180°	BeCl_2
sp^2	Треугольная		120°	BCl_3
sp^3	Тетраэдрическая		$109,5^\circ$	CH_4
sp^3d	Тригонально-бипирамидальная		90° ; 120°	PCl_5
sp^3d^2	Октаэдрическая		90°	SF_6

Донорно-акцепторный механизм



Метод молекулярных орбиталей (ММО)

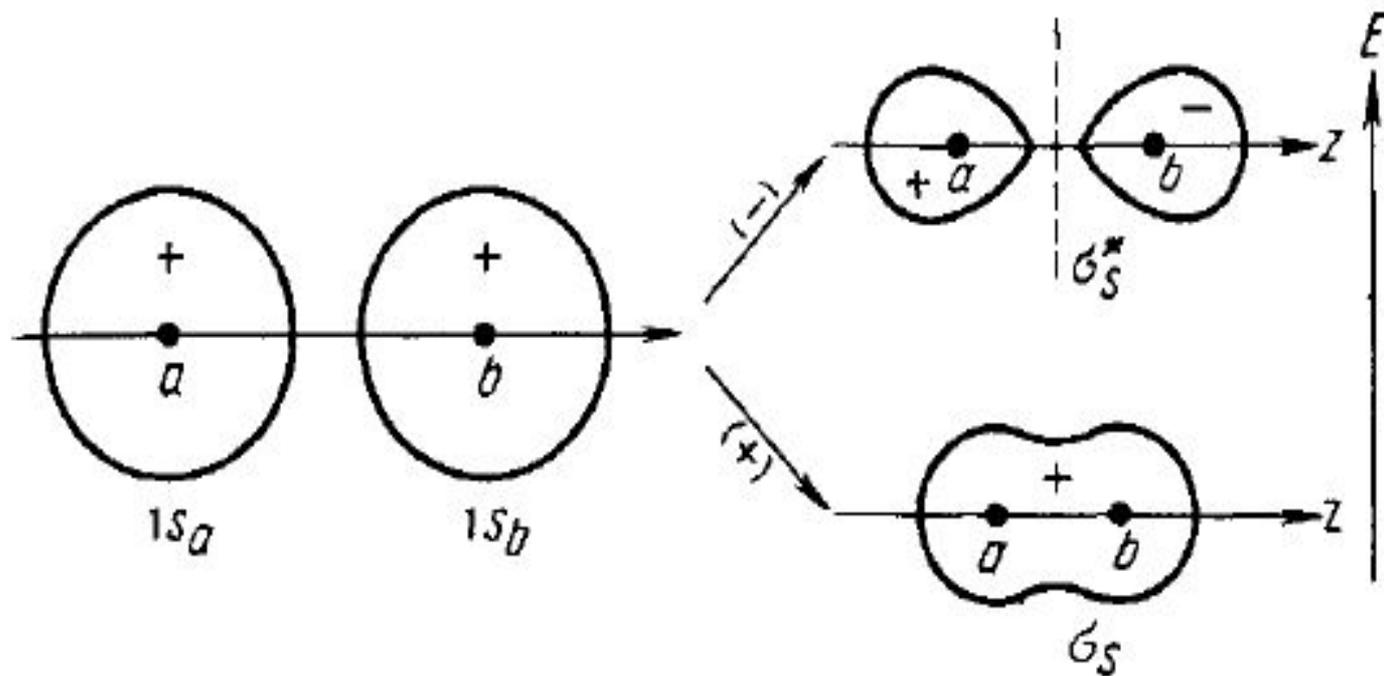
Основные положения

- Каждый электрон находится в поле всех ядер, связь делокализована.
- Связь не обязательно образована парой электронов.
- При комбинации атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные орбитали (МО), их количество равно сумме атомных.
- Электроны на молекулярных орбиталях размещаются по тем же принципам, что и на атомных орбиталях .
- Молекулярные орбитали называют: связывающие, разрыхляющие, несвязывающие

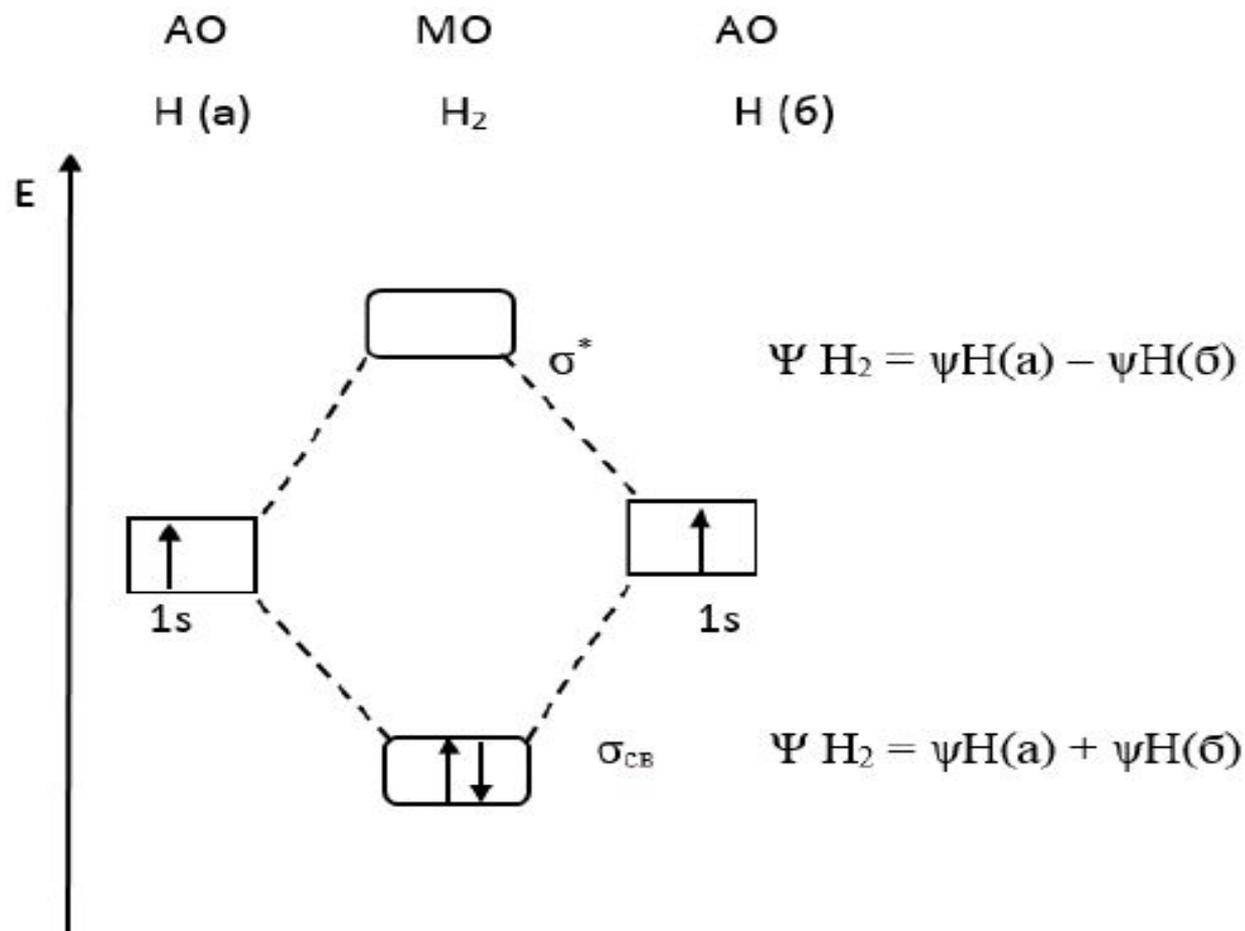
Метод молекулярных орбиталей (ММО)

$$\psi(AB) = c_1\psi(A) \pm c_2\psi(B).$$

Метод молекулярных орбиталей (ММО)



Энергетическая диаграмма молекулы водорода



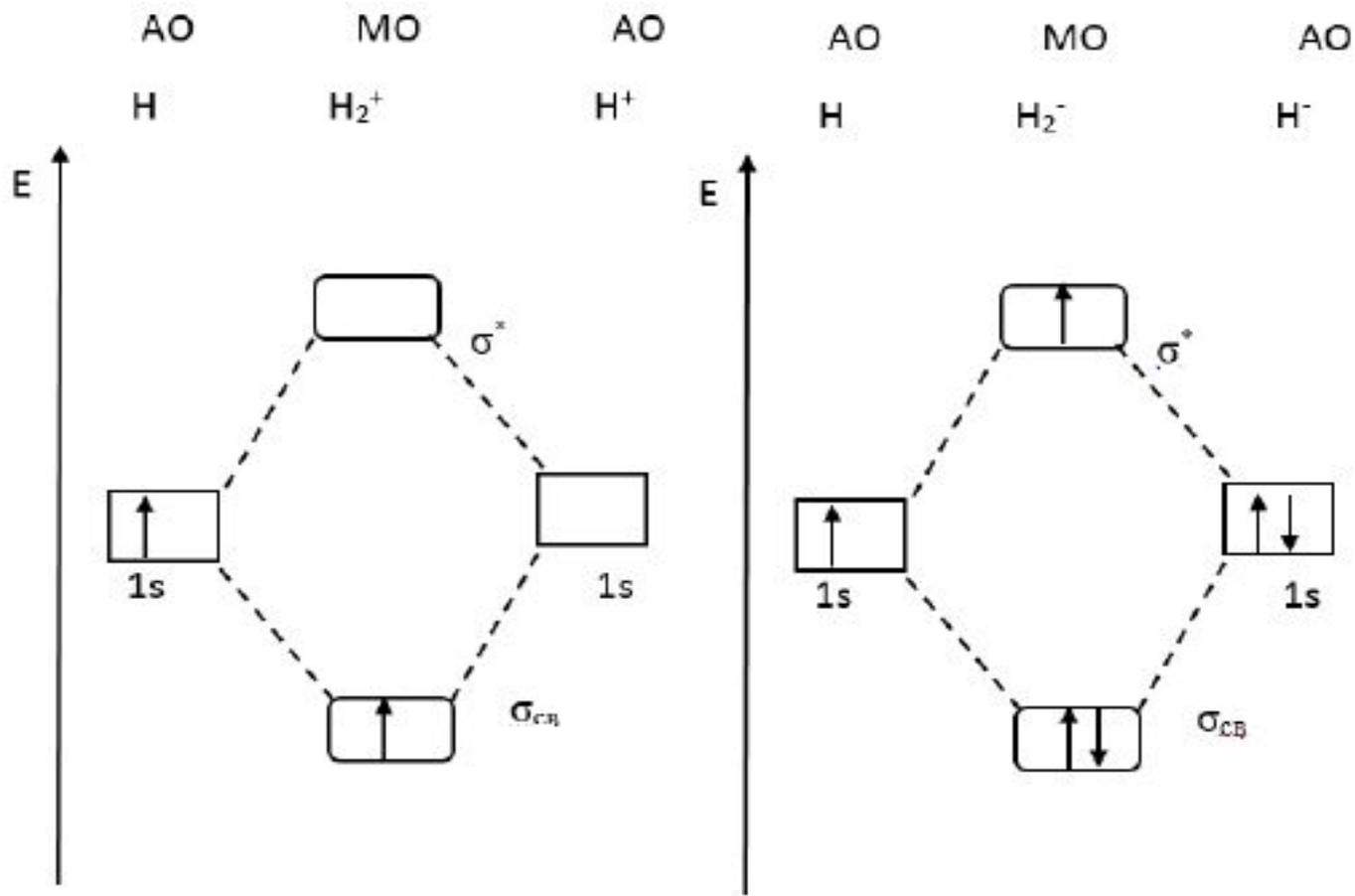
Расчет порядка связи

Из распределения электронов по молекулярным орбиталям можно рассчитать порядок связи (ω). Из числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях – N_1 , вычитают число электронов, находящихся на разрыхляющих орбиталях – N_2 , и результат делят на $2n$ (в расчете на n связей):

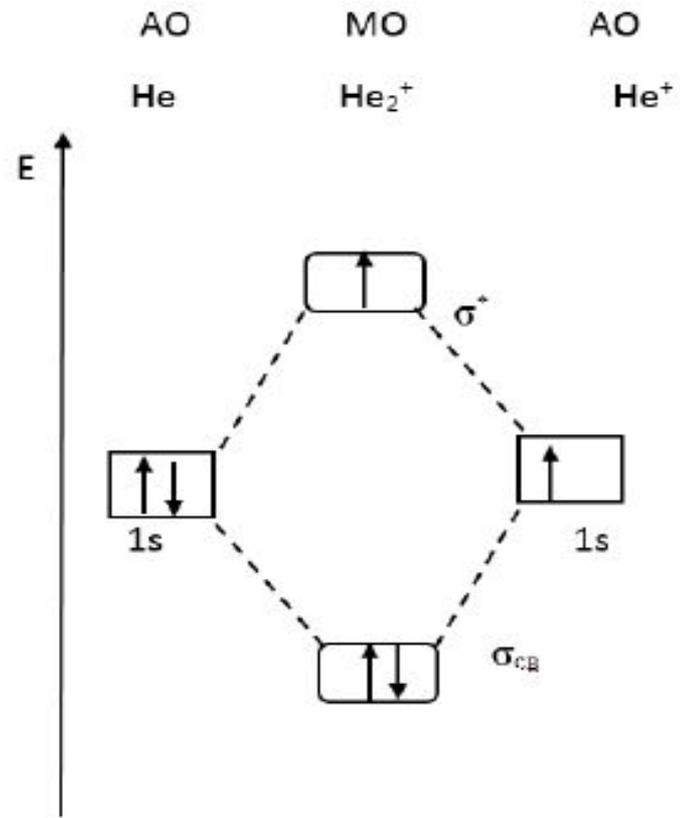
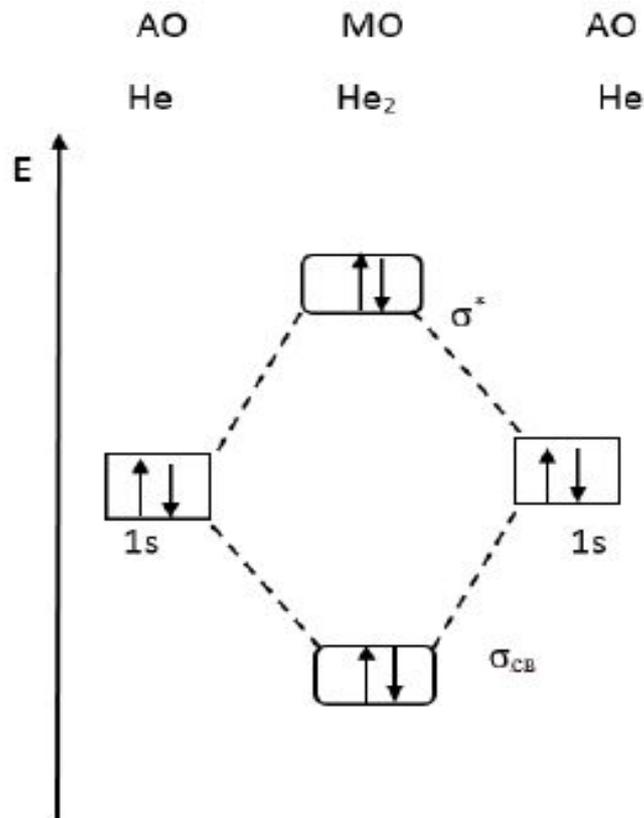
$$\omega = \frac{[N_1 - N_2]}{2n}$$

Из диаграммы видно, что порядок связи в молекуле водорода равен 1. Электронную формулу молекулы водорода можно записать так – $H_2 (\sigma_{св})^2$, то есть на $\sigma_{св}$ МО находятся 2 электрона.

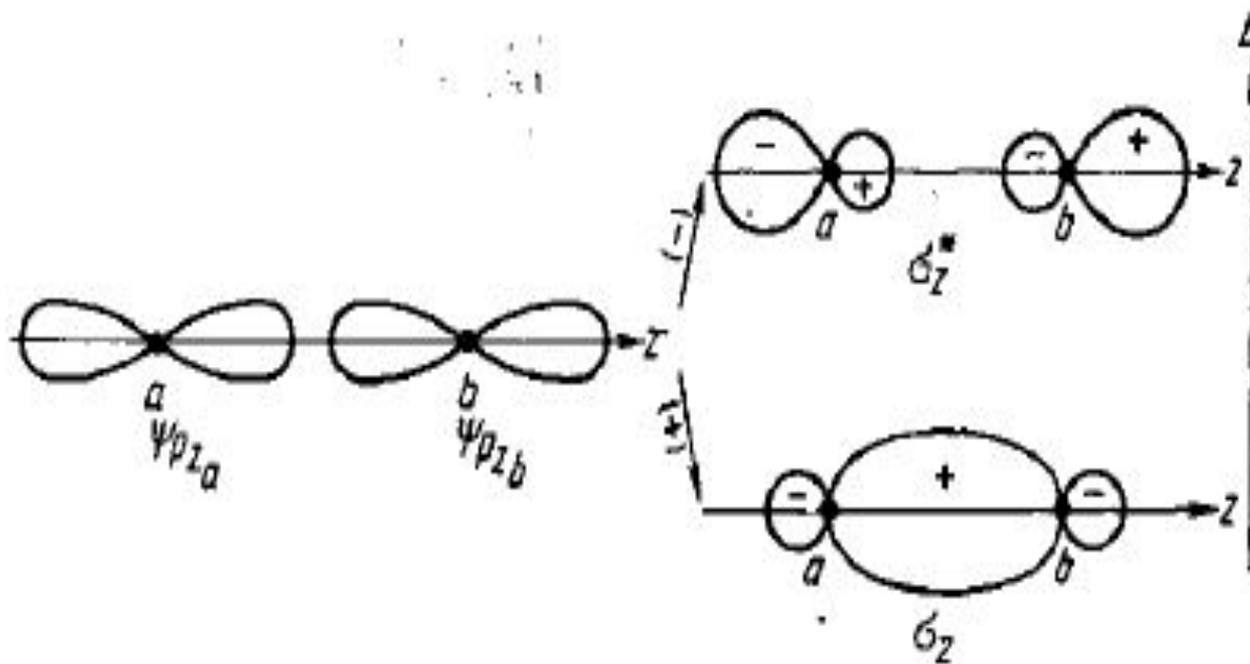
Энергетическая диаграмма образования молекулярных ионов водорода



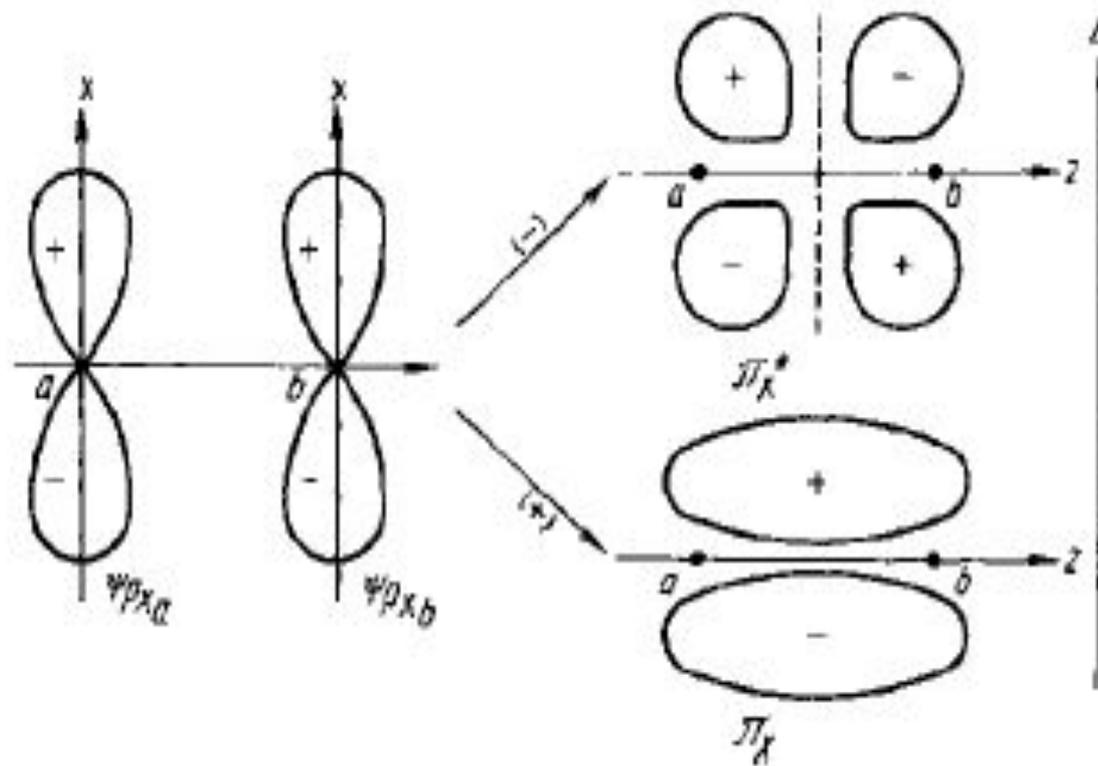
Энергетическая диаграмма образования молекулярного иона гелия и молекулы гелия



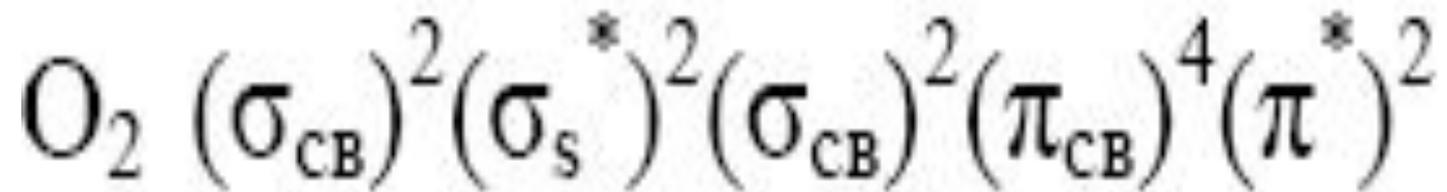
Комбинации p-орбиталей



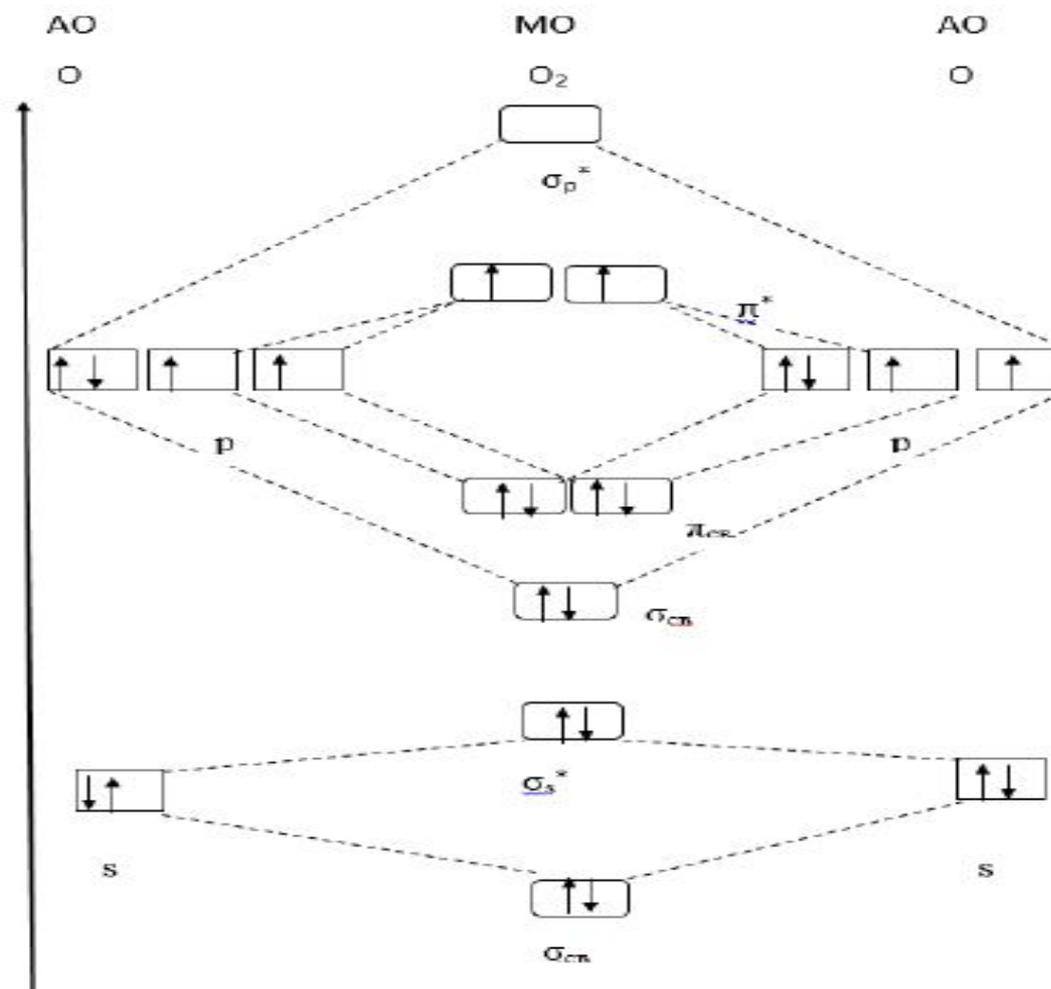
Комбинации p-орбиталей



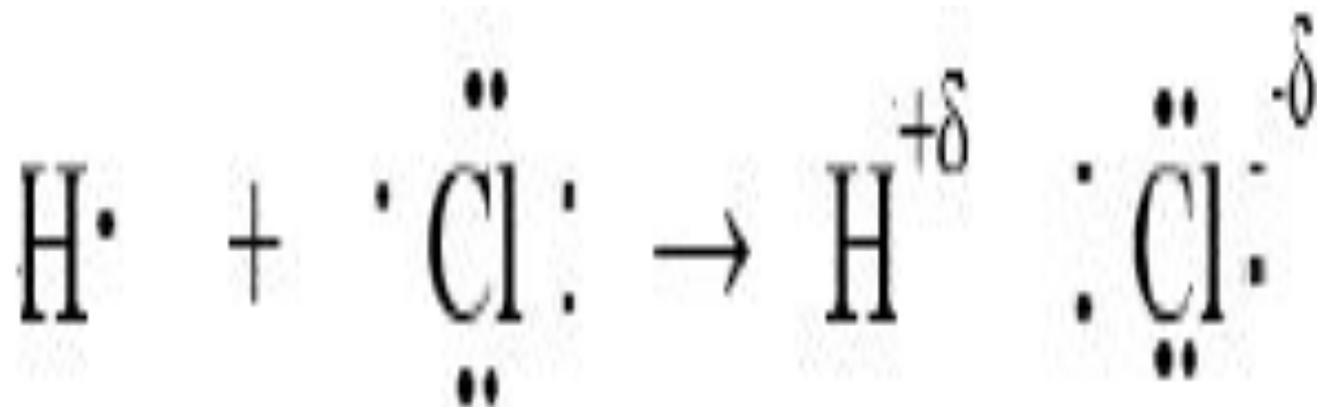
Электронная формула молекулы кислорода



Энергетическая диаграмма молекулы кислорода



Полярность ковалентной связи



Эффективный заряд

Количественной оценкой полярности связи могут служить эффективные заряды атомов. Эффективный заряд атома характеризует разность между числом электронов, принадлежащих данному атому в химическом соединении, и числом электронов свободного атома. Атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее. Поэтому электроны оказываются ближе к нему, и он получает некоторый отрицательный заряд ($-\delta$), который называют и эффективным, а у его партнера появляется такой же положительный заряд ($+\delta$). Если электроны, образующие связь между атомами, принадлежат им в равной степени, эффективные заряды равны нулю. В ионных соединениях эффективные заряды должны совпадать с зарядами ионов. А для всех других частиц они имеют промежуточные значения.

Полярность ковалентной связи

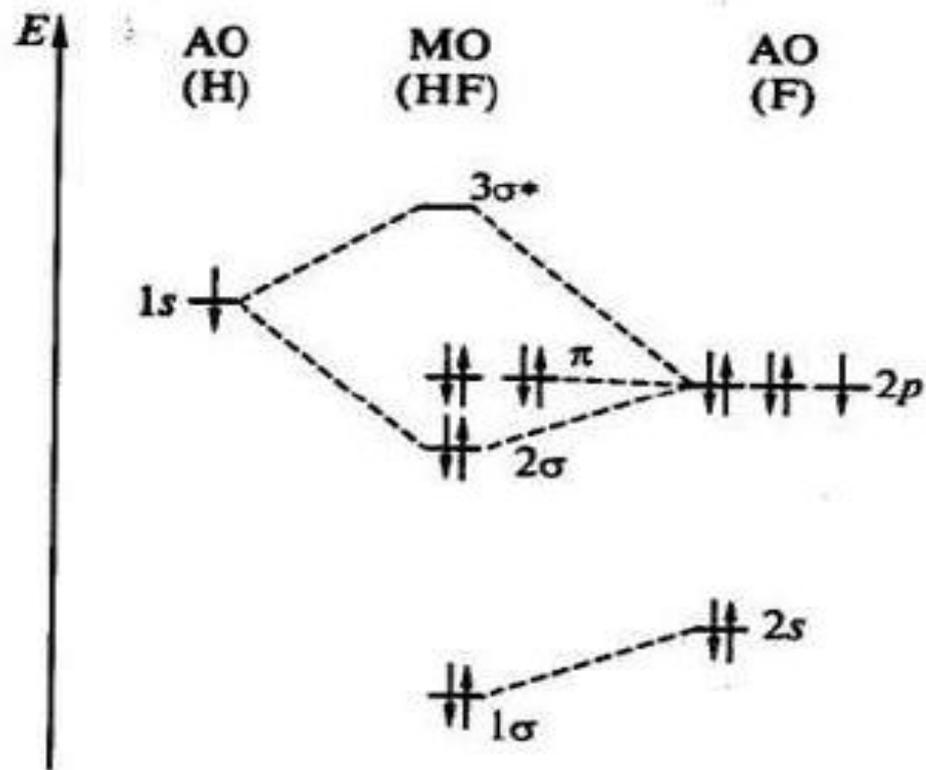
$$\mu = qr,$$

где q – заряд полюса диполя, равный для двухатомной молекулы эффективному заряду, r – межъядерное расстояние.

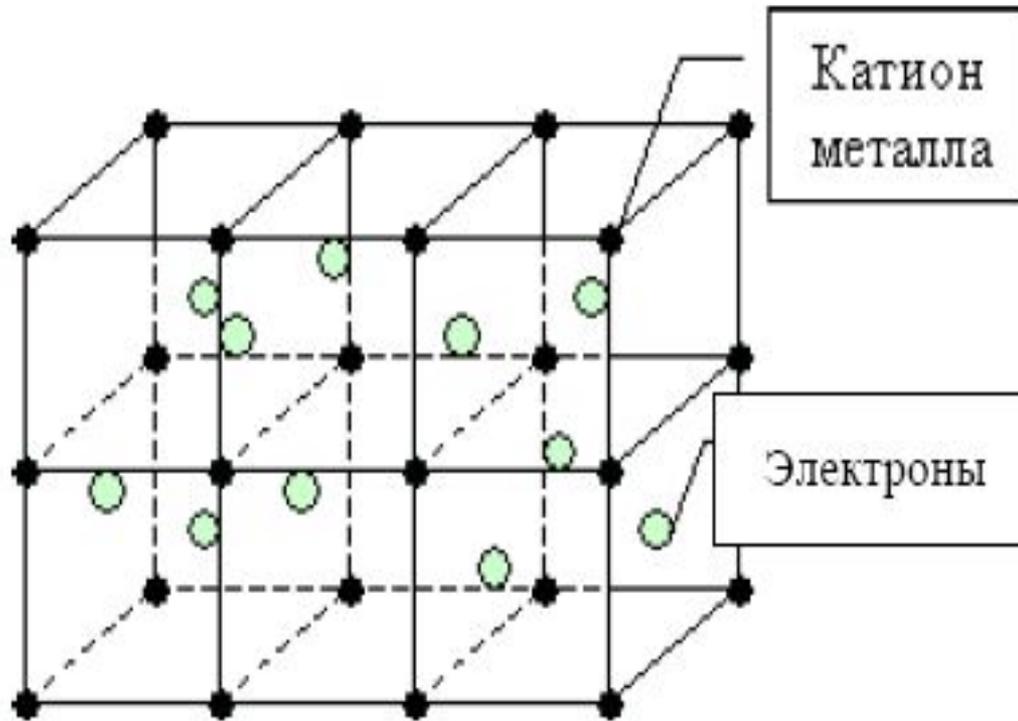
Дипольный момент связи

Дипольный момент связи является векторной величиной. Он направлен от положительно заряженной части молекулы к ее отрицательной части. На основании измерения дипольного момента было установлено, что в молекуле хлороводорода HCl на атоме водорода имеется положительный заряд $+0,2$ доли заряда электрона, а на атоме хлора отрицательный заряд $-0,2$. Значит, связь $\text{H}-\text{Cl}$ на 20 % имеет ионный характер.

Энергетическая диаграмма образования МО молекулы фтороводорода



Металлическая связь



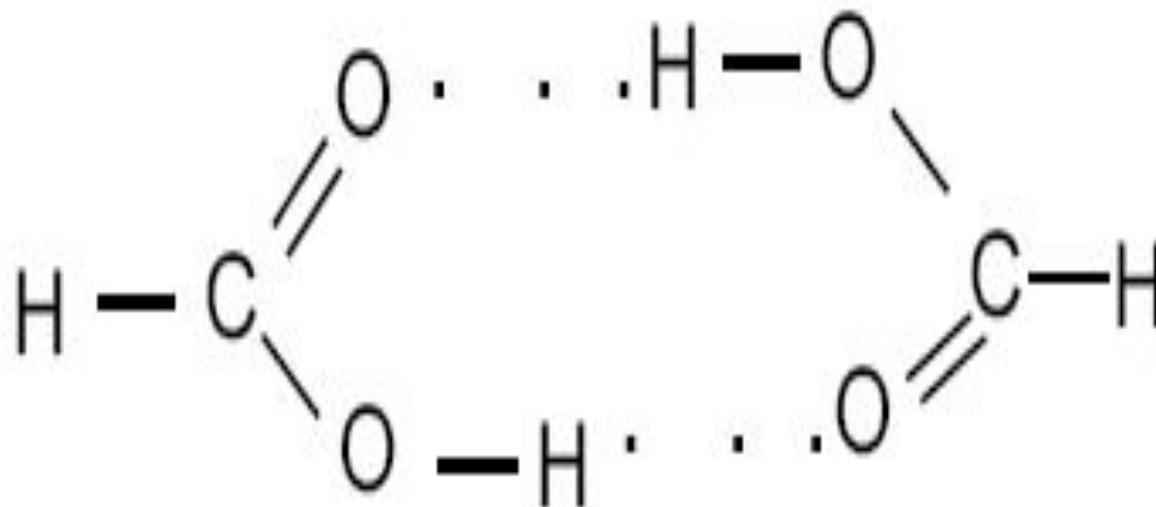
Металлическая связь

Металлическая связь – это связь, в которой электроны каждого отдельного атома принадлежат всем атомам, находящимся в контакте. В результате перекрывания валентных орбиталей атомов возникают энергетические уровни, общее число которых равно числу взаимодействующих атомов. В кристалле, содержащем один моль атомов, количество энергетических уровней равно числу Авогадро, а разность энергий двух соседних уровней имеет порядок 10^{-23} В. Поэтому образуется практически непрерывная энергетическая зона, в пределах которой переход электрона на ближайший более высокий уровень происходит очень легко.

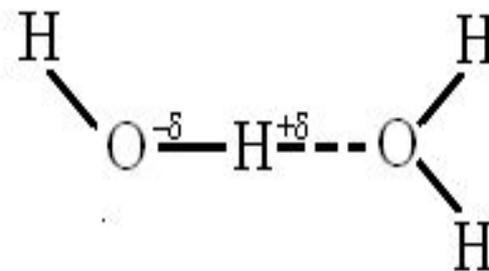
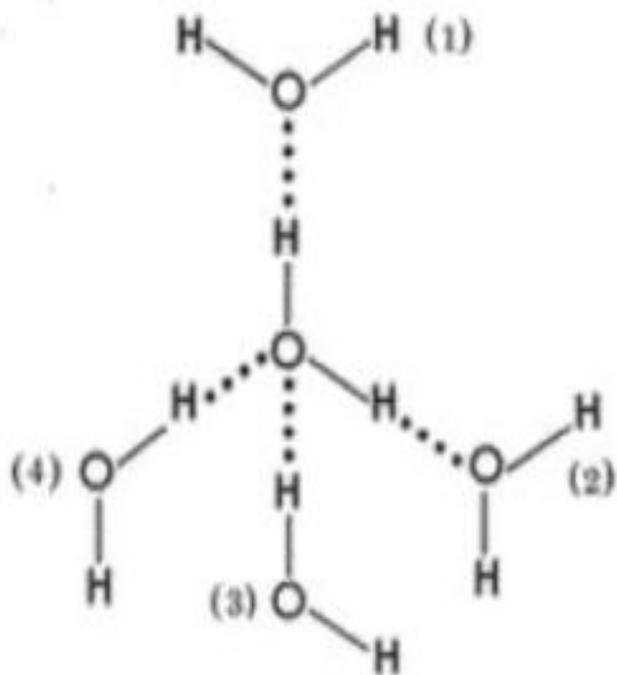
Водородная связь

Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением атома водорода (несущим положительный заряд δ^+) к атому электроотрицательного элемента, имеющего отрицательный заряд δ^- . В большинстве случаев она слабее ковалентной, но существенно сильнее обычного притяжения молекул друг к другу в твердых и жидких веществах. В отличие от межмолекулярных взаимодействий водородная связь обладает свойствами направленности и насыщаемости, поэтому ее нередко считают одной из разновидностей ковалентной химической связи. Она может быть описана с помощью метода молекулярных орбиталей как трехцентровая двухэлектронная связь.

Водородная связь



Водородная связь



Температура кипения водородных соединений

Соединение	H ₂ Te	H ₂ Se	H ₂ S	H ₂ O
T _{кип.} , °C	-2	-42	-60	100

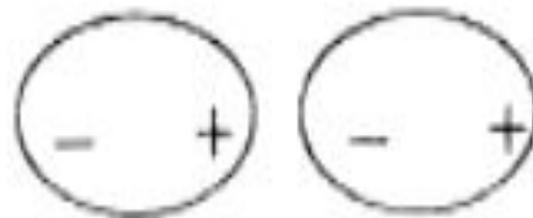
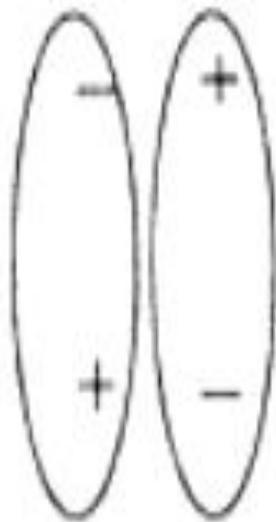
Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярные взаимодействия – взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

В честь голландского физика Яна Дидерик Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей эти взаимодействия называют *силы Ван-дер-Ваальса*.

Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга, и образуется устойчивая система.

Ориентационное взаимодействие

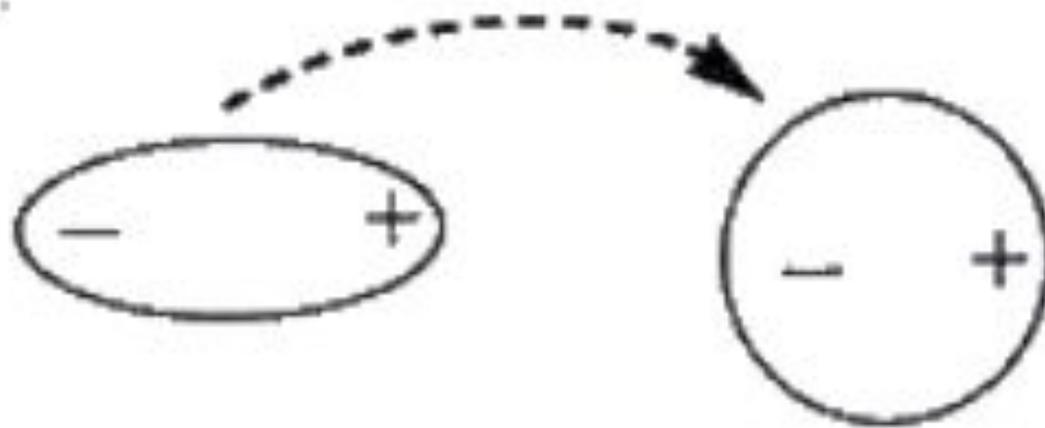


Энергия притяжения

$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3,$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих диполей, r – расстояние между ними. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это имеет место в твердых и жидких веществах.

Индукционное взаимодействие



Энергия притяжения

$$E_d = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6,$$

где $\mu_{\text{нав}}$ – момент наведенного диполя, γ – поляризуемость молекулы.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях, или неполярных молекул в полярных растворителях (I_2 растворяется в H_2O).

Дисперсионное взаимодействие

Дисперсионное взаимодействие. Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Энергия такого взаимодействия дается соотношением:

$$E_{\text{Д}} = -2 \mu_{\text{МГН}}^2 \gamma^2 / r^6,$$