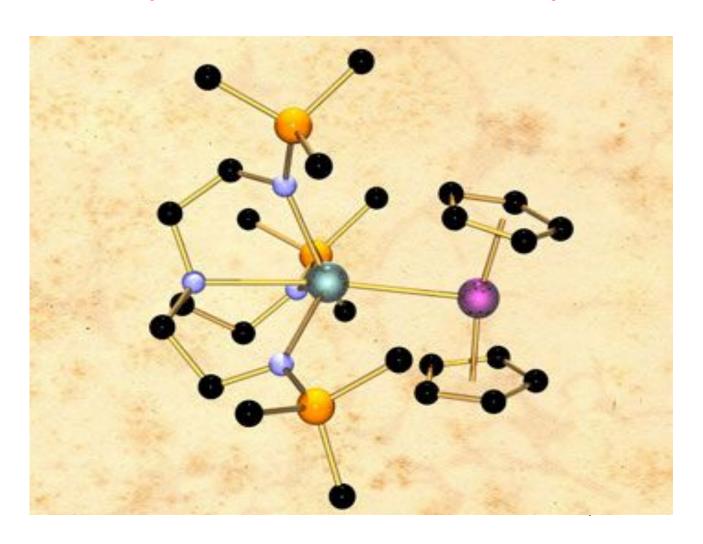
Химическая связь

(метод валентных связей)



Метод валентных связей (МВС) иначе называют теорией локализованных электронных пар. В основе метода лежит предположение, что химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы между ними. Число химических связей, которые способен образовывать атом или ион, равно его валентности. Впервые эту концепцию выдвинул Льюис.

Согласно Льюису:

Ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару

A–B	1 200/7000030 0202	OUNTABLISH CDUST
A-D	1 электронная пара	одинарная связь

А=В 2 электронные пары двойная связь

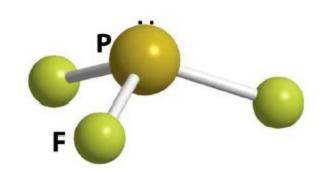
А≡В 3 электронные пары тройная связь

Графическое представление: структуры Льюиса

Концепция Льюиса

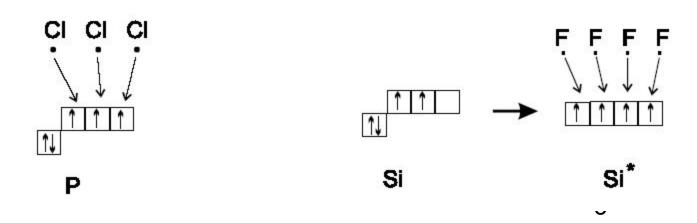
Правило октета:

Каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению 8-электронной валентной конфигурации



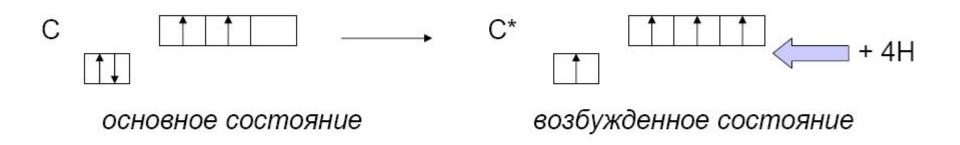
Насыщаемость связи:

Поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется октет



Направленность связи

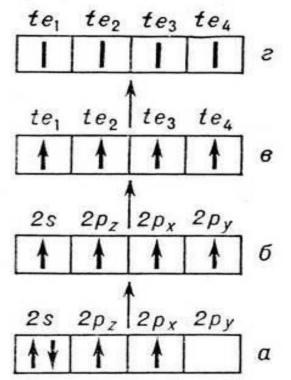
Ковалентная связь образуется в направлении между атомами



Понятие о гибридизации

sp:	180°	BeH ₂	гантель
sp ²	120°	BCl ₃	треугольник
sp ³ :	109°28'	CH ₄	тетраэдр

Возбужденные состояния атомов образуются из основного состояния при переходе одного или нескольких электронов с занятых орбиталей на свободные (или занятые лишь одним электроном). Наименьшими энергиями обладают возбужденные состояния, связанные с переходами во внешних или между внешними электронными оболочками. Более высокие энергии имеют возбужденные состояния, возникающие при переходе электронов с внутренних оболочек многоэлектронных атомов на внешние.



Возбуждение валентного состояния атома углерода

Гибридизация атомных орбиталей – изменение формы и энергии орбиталей атома при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей. Различные орбитали, не сильно отличающиеся энергиями, образуют соответствующее число гибридных орбиталей. Число гибридных орбиталей равно числу атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Гибридные орбитали одинаковы по форме электронного облака и по энергии. По сравнению с атомными орбиталями они более вытянуты в направлении образования химических связей и поэтому обуславливают лучшее перекрывание электронных облаков.

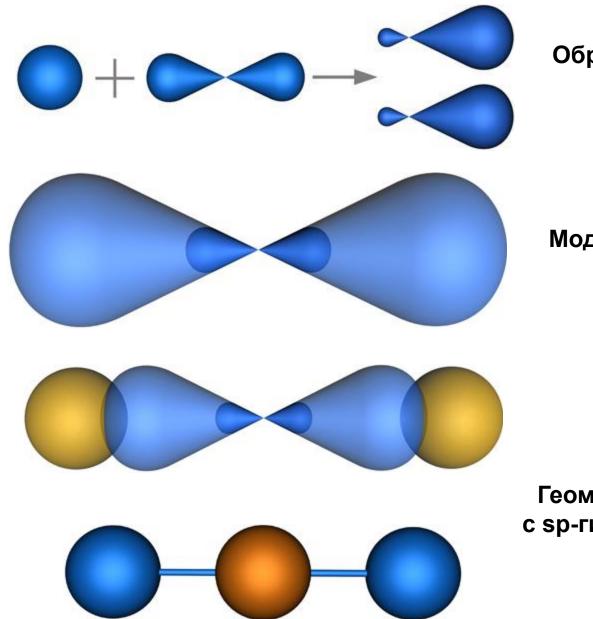
В гибридизации могут участвовать не только s- и p-орбитали, но s-, p- и d орбитали и, например, s- и d-орбитали без p-орбиталилей или только p- и d-орбитали. Теория гибридизации с участием f-орбиталей не разработана.

Прочность связей увеличивается в ряду: $p < sp^3 < sp^2 < sp$. Возрастанию прочности связей способствует включение в гибридизацию d-орбиталей.

Понятие гибридизации является теоретическим и не имеет практического подтверждения. Оно было введено Лайнусом Полингом в 20-е годы XX века.

6

sp-гибридизация AO

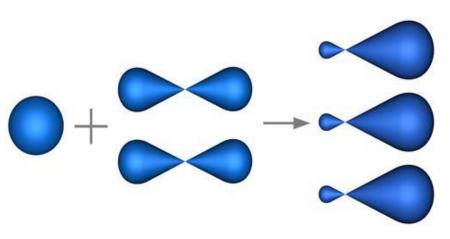


Образование sp-гибридных орбиталей

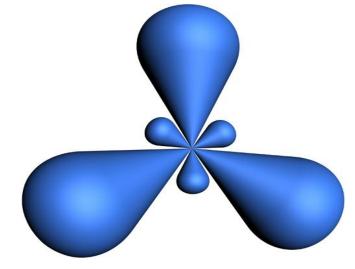
Модель атома с sp-гибридными орбиталями

Геометрия молекулы ВеСІ₂ с sp-гибридными орбиталями

sp²-гибридизация АО

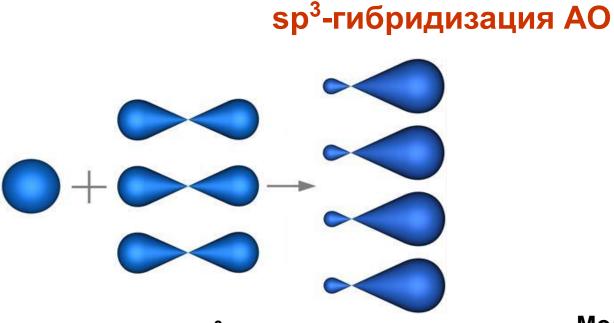


Образование sp²-гибридных орбиталей

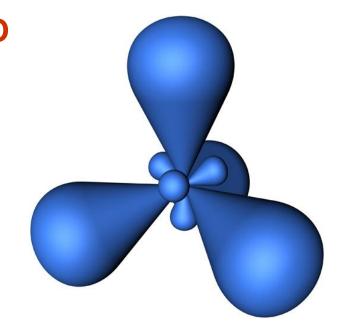


Модель атома с sp²-гибридными орбиталями

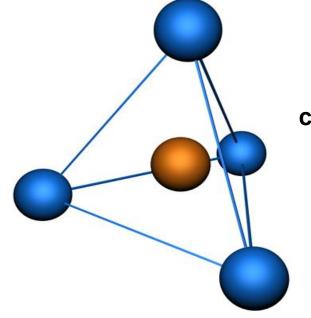




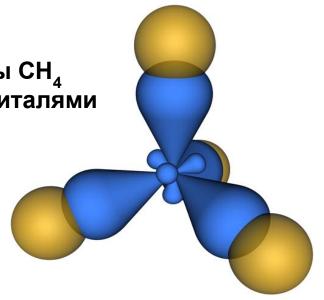


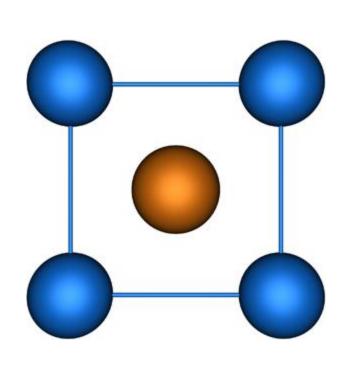


Модель атома с sp³-гибридными орбиталями

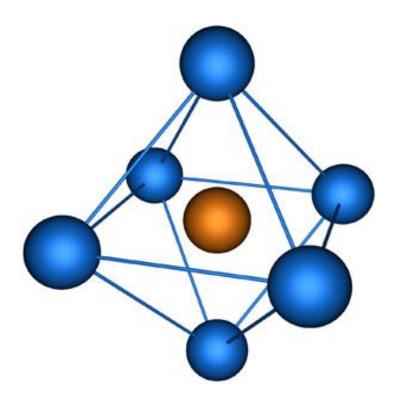


Геометрия молекулы СН₄ с sp³-гибридными орбиталями

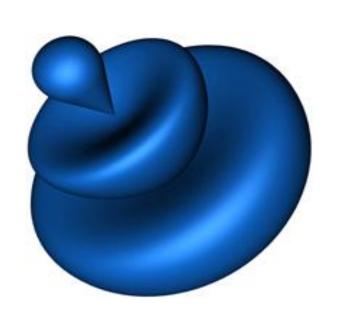


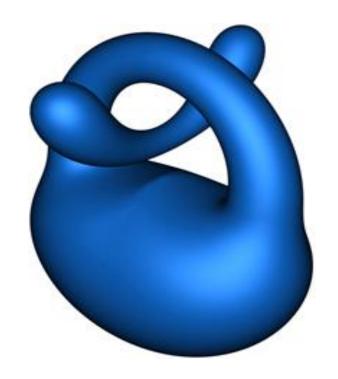


Геометрия молекулы с sp^2d -гибридными орбиталями $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$.



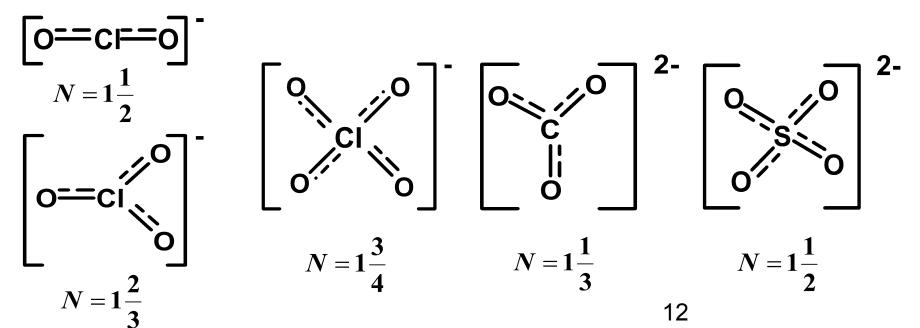
Геометрия молекулы с sp^3d^2 -гибридными орбиталями SF_6 , PF_6^{-1} , SiF_6^{-2}





Формы гибридных орбиталей за счет комбинации s, p и d атомных орбиталей

Делокализованная связь - связь, электронная пара которой рассредоточена между несколькими (более 2) ядрами атомов (подобно металлической связи). Делокализация (рассредоточение) электронов характерна для сопряженных р-связей, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными, например, в анионах кислородсодержащих солей, в ненасыщенных органических соединениях и др. Это приводит к тому, что связи становятся нецелочисленными (дробными), т. е. ни двойными или тройными, ни одинарными. Иначе говоря, делокализованные связи имеют нецелочисленный порядок.



Поляризуемость связи

Когда химическая связь образуется между элементами с разной электроотрицательностью, электронная плотность между атомами смещена в сторону более электроотрицательного атома.

Такая связь называется полярной.

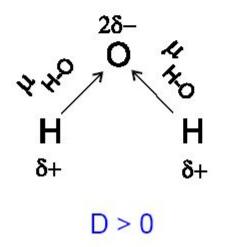
Перераспределение электронной плотности приводит к возникновению частичных зарядов на атомах

$$δ+$$
 $δ H \longrightarrow CI$

$$μ_{H-CI}$$

$$δ = 0.18$$

$$D > 0$$



$$\begin{array}{cccc}
 & \stackrel{\longleftarrow}{\mu_{C-O}} & \stackrel{\longrightarrow}{\mu_{C-O}} \\
 & \stackrel{\longleftarrow}{0} & \stackrel{\longleftarrow}{0} & \stackrel{\longrightarrow}{0} \\
 & \delta - & 2\delta + & \delta - \\
 & D = 0
\end{array}$$

Донорно-акцепторное взаимодействие

Донорно-акцепторным называется взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы со свободной орбиталью атома другой молекулы.

донор предоставляет электронную пару, акцептор – свободную орбиталь

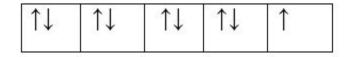
$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$
 $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$

Донорно-акцепторная связь

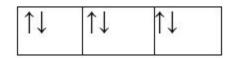
$$H^+ + : NH_3 \rightarrow \begin{bmatrix} H & H \\ H : N : H \end{bmatrix}^+$$

$$Cu^{2+} + 4: NH_3 \rightarrow \begin{bmatrix} NH_3 \\ H_3N: \ddot{Cu}: NH_3 \\ \ddot{NH_3} \end{bmatrix}^{2+}$$

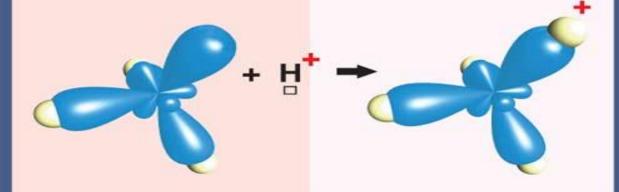
 Cu^{2+} 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁹







ОБРАЗОВАНИЕ ИОНА АММОНИЯ

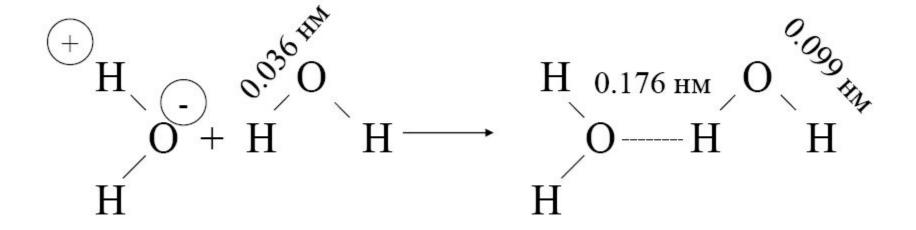


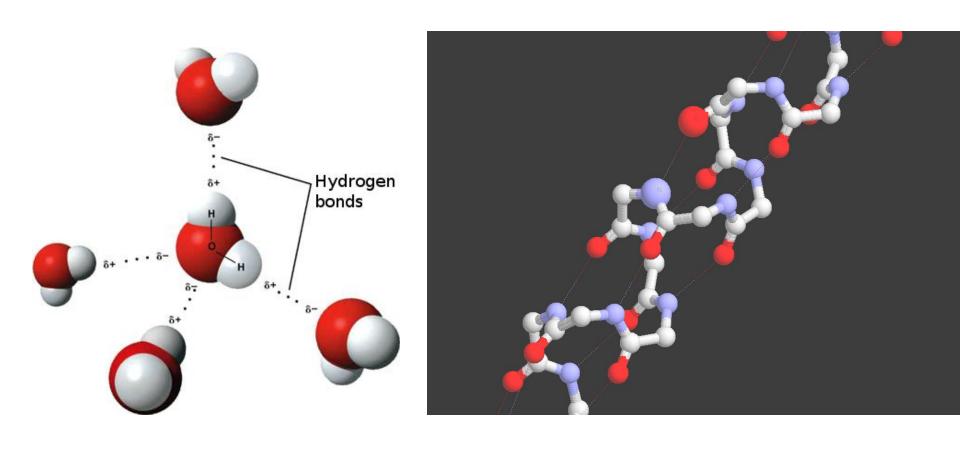
Водородная связь — разновидность донорно-акцепторной связи, невалентное взаимодействие между атомом водорода Н, ковалентно связанным с атомом А группы А-Н молекулы RA-Н и электроотрицательным атомом В другой молекулы (или функциональной группы той же молекулы) BR'. Результатом таких взаимодействий являются комплексы RA-Н•••ВR' различной степени стабильности, в которых атом водорода выступает в роли «моста», связывающего фрагменты RA и BR'.

Особенностями водородной связи, по которым её выделяют в отдельный вид, является её не очень высокая прочность, распространенность и важность, особенно в органических соединениях.

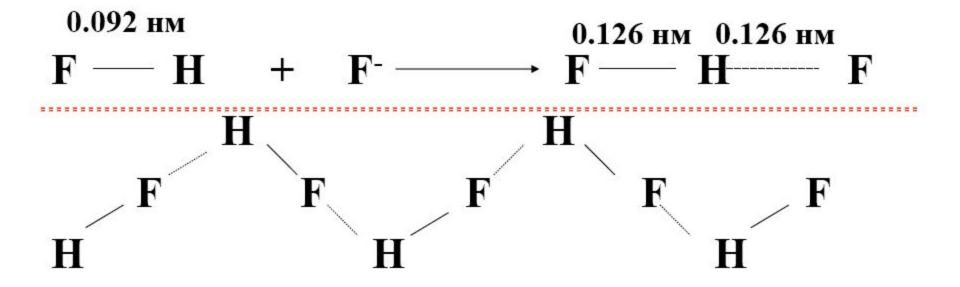
Ранее образование водородной связи объясняли действием электростатических сил, то есть атом водорода, несущий слабый положительный заряд, притягивается к электроотрицательному атому, который несет небольшой отрицательный заряд. Теперь ученые склоняются к тому, что водородная связь может быть частично ковалентной - это означает, что при ее формировании происходит обобщение электронов водорода и второго образующего связь атома.

17





Водородные связи между молекулами воды и в ДНК



$$H-C$$
 O
 $C-H$
 O
 $C-H$

Водородная связь

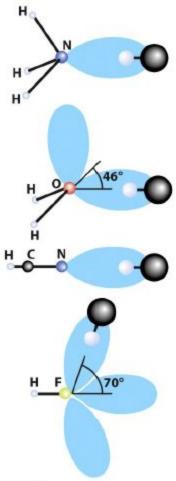


Figure 9-8

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

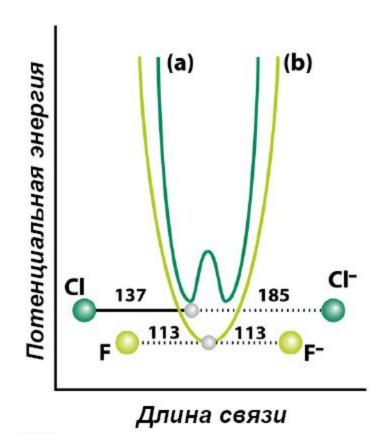


Figure 9-7
Shriver & Athins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Bourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Водородная связь

Водородная связь образуется между связанным водородом и наиболее электроотрицательными элементами, имеющими неподеленную электронную пару

Е, кДж/моль

H ⋅⋅⋅ F ⋅⋅⋅ H >200

H ··· FH 29

H ··· OH₂ 25

H ··· NH₃ 17

 $H \cdots SH_2$ 7

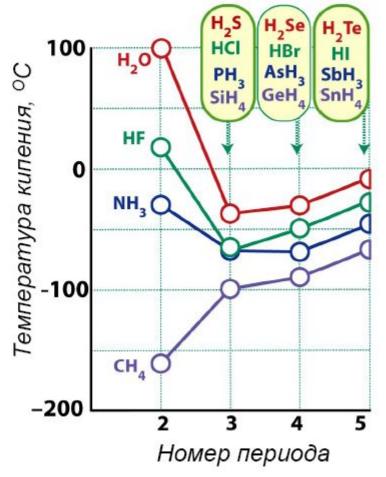


Figure 9-4

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Недостатки МВС

 Не рассматривается связь, образованная другим числом электронов

 H_{2}^{+}

2. Нельзя объяснить магнитные свойства молекул

02

 Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул

CH₄

 Нельзя правильно интерпретировать гипервалентные соединения

 PF_5

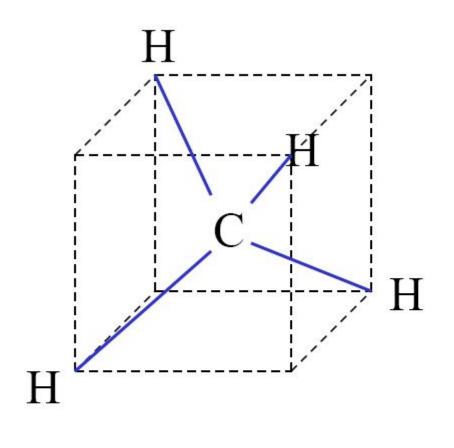
Модель отталкивания электронных пар ОЭП

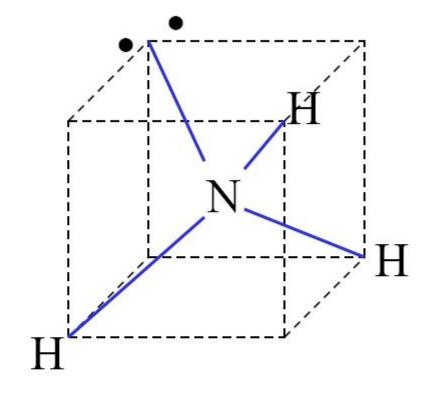
- 1) ЭП стремятся к минимуму отталкивания между собой
- Наибольшее отталкивание между неподеленными парами, а наименьшее – между поделенными
- 3) Двойные связи занимают больший объем, чем одинарные
- 4) Связывающие электронные пары занимают меньший объем с атомами ЭО элементов, чем ЭП элементов

Геометрия молекул

Любая молекула в основном состоянии имеет ту геометрическую форму, которая соответствует минимуму полной энергии и, соответственно, максимуму суммарной энергии всех химических связей

<u>В основе метода Гиллеспи</u>: минимизация ослабления химической связи при минимализации отталкивания электронных пар (связвающих и неподеленных)

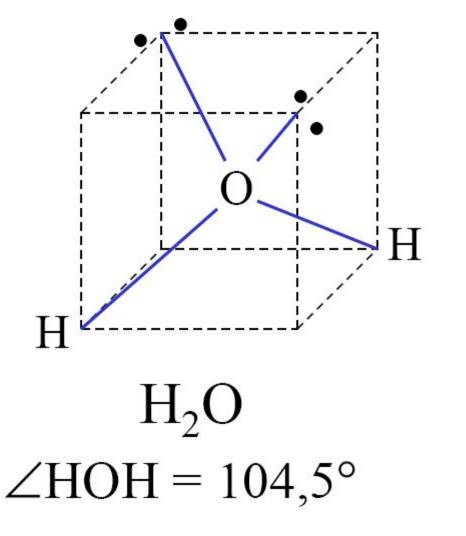




 CH_4 \angle HCH = 109,5°

$$\angle HNH = 107,3^{\circ}$$

 NH_3



Изоэлектр. ряд молекул

Конфигурация молекул по Гиллепси

Тип молекулы	Конфигурация	Расположение электронных пар [†]	Геометрия [‡]	Примеры
$AX_{1}E_{n} \\$	Двухатомная		-	HF, O ₂
AX_2E_0	Линейная			BeCl ₂ , HgCl ₂ , CO ₂
AX ₂ E ₁	Искаженная		3	NO ₂ -, SO ₂ , O ₃
AX_2E_2	Искаженная			H ₂ O, OF ₂
AX ₂ E ₃	Линейная			XeF_2, I_3
AX_3E_0	Равносторонний треугольник			BF ₃ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ -, SO ₃

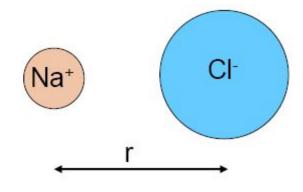
Тригональная AX_3E_1 NH₃, PCl₃ пирамида AX₃E₂ Т-образная ClF₃, BrF₃ CH₄, PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻ AX_4E_0 Тетраэдр SF_4 AX_4E_1 Дисфеноид ("Качели") Плоскоквадратная XeF4 AX₄E₂ геометрия

AX_5E_0	Тригональная бипирамида		PCl ₅
AX5E1	Квадратная пирамида	Selection of the select	ClF ₅ , BrF ₅
AX_6E_0	Октаэдр	3	SF ₆
AX ₆ E ₁	Пентагональная пирамида	3	XeF ₆
AX7E0	Пентагональная бипирамида	3	3

Ионная связь

Ионная связь это взаимодействие противоположных зарядов

$$Na - e^{-} = Na^{+}$$
 Оболочки $Cl + e^{-} = Cl^{-}$ инертных газов



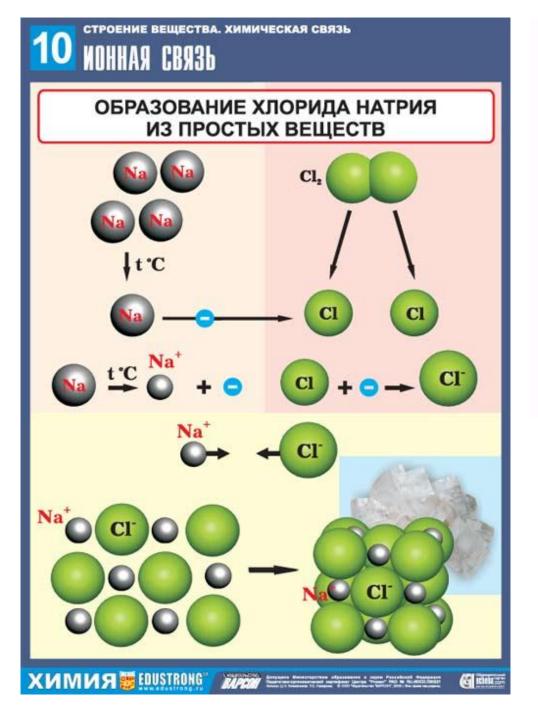
Характеристики ионной связи:

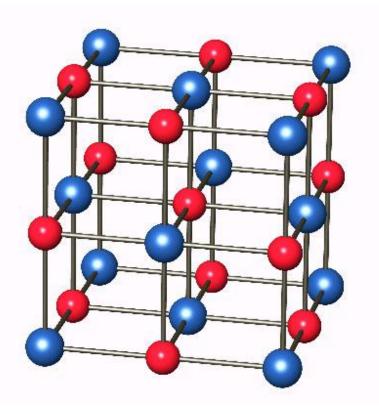
$$E = (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2)/r$$

- 1) Ненаправленность
- 2) Недеформируемость электронных оболочек
- 3) Значимость кристаллического строения:

$$\mathsf{E}_{\mathsf{KDMCT}} = \mathsf{A} \cdot (|\mathsf{Z}_+| \cdot |\mathsf{Z}_-| \cdot \mathsf{e}^2)/\mathsf{r}$$

А – константа Маделунга

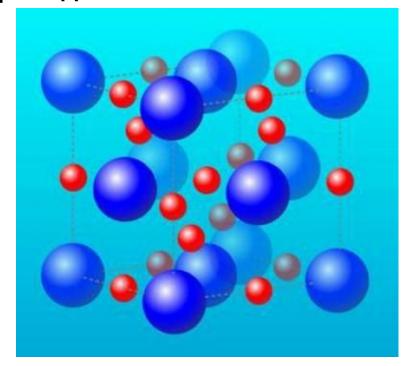




Структура кристалла NaCl

Металлическая связь

Металлическая связь - химическая связь, обусловленная взаимодействием электронного газа (валентные электроны) в металлах с остовом положительно заряженных ионов кристаллической решетки. Внутри кристаллов положительно заряженные ионы держатся посредством электростатического притяжения облака окружающих электронов, которые могут двигаться под различными воздействиями. Движение электронов под влиянием приложенного напряжения создает электрический ток, являясь причиной электропроводности металлов.



Ван-дер-ваальсовы силы

Ван-дер-ваальсовы силы существуют всегда между атомами и молекулами, но могут быть пренебрежимо малы при наличии ионных или ковалентных взаимодействий

Три типа ван-дер-ваальсовых сил:

- 1) Диполь-дипольное притяжение взаимодействие постоянных диполей
- 2) Индукционное притяжение взаимодействие постоянного и наведенного диполей
- 3) Дисперсионное притяжение взаимодействие мгновенных диполей

Межмолекулярное взаимодействие

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathbf{op}} + \mathbf{E}_{\mathbf{инд}} + \mathbf{E}_{\mathbf{дисп}}$$

 E_{op} – диполь \leftrightarrow диполь (между полярными молекулами)

Е_{инд} – наведенные диполи

 $E_{\text{дисп}}$ – мгновенные диполи (T)

Ориентационное взаимодействие

Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например HCI, H₂O, NH₃, ориентируются таким образом, чтобы рядом находились диполи с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.



Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними (энергия Кеезома) выражается соотношением

$$E_{K} = -\frac{2\,\mu_{1}^{2} \cdot \mu_{2}^{2}}{3\,kTr^{6}},$$

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. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород).

Индукционное взаимодействие

Если полярная молекула окажется рядом с неполярными, она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной молекулы под действием поля другой молекулы (наведение диполя) происходит благодаря поляризуемости. Под действием диполей полярных молекул электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и отдаляются от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только слабее, чем полярные молекулы.

Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем (энергия Дебая) определяется выражением

$$oldsymbol{E}_{\mathrm{A}}=-rac{2\,lpha_{\mathrm{l}}oldsymbol{\mu}^{2}}{oldsymbol{r}^{6}}$$
 ,

где α – поляризуемость неполярных молекул. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие

Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться с одной стороны молекулы, т. е. неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи

-+

Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) имеет следующий вид:

$$E_{\rm JI} = -\frac{3hv_{\theta} \cdot \alpha^2}{4r^6}$$

где v_0 – частота возникновения мгновенного диполя. Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами являются весьма короткодействующими. Значения энергии такого притяжения зависят от размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Эти связи очень слабые - самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий.

Составляющие межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль

Вещество	E _{op}	Е _{инд}	Едис	E _Σ
H ₂	0	0	0,17	0,17
Ar	0	0	8,48	8,48
Xe	0	0	18,4	18,4
HCI	3,34	1,003	16,72	21,05
HBr	1,09	0,71	28,42	30,22
н	0,58	0,295	60,47	61,36
NH ₃	13,28	1,55	14,72	29,55
H ₂ O	36,32	1,92	8,98	47,22

Межмолекулярное отталкивание

Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться. Энергия отталкивания дается выражением

$$E_{\rm or} = +\frac{k}{r^{\rm n}} ,$$

где *k* - постоянная отталкивания, *n* принимает различные целые значения (5-15). Общее уравнение межмолекулярного взаимо-действия при постоянной температуре (уравнение Леннарда-Джонсона) в большинстве случаев имеет вид

$$E_{\scriptscriptstyle \rm M} = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

и носит название "потенциала 6-12", поскольку энергия притяжения пропорциональна 1 / r^6 , а энергия отталкивания - 1 / r^{12} .

Вместо заключения

Неловко вспоминать, сколько студентов мы провалили по химии за незнание того, что, как мы позже выяснили, оказалось неправдой...

Роберт Л. Уэбер "Наука с улыбкой" (1992)

