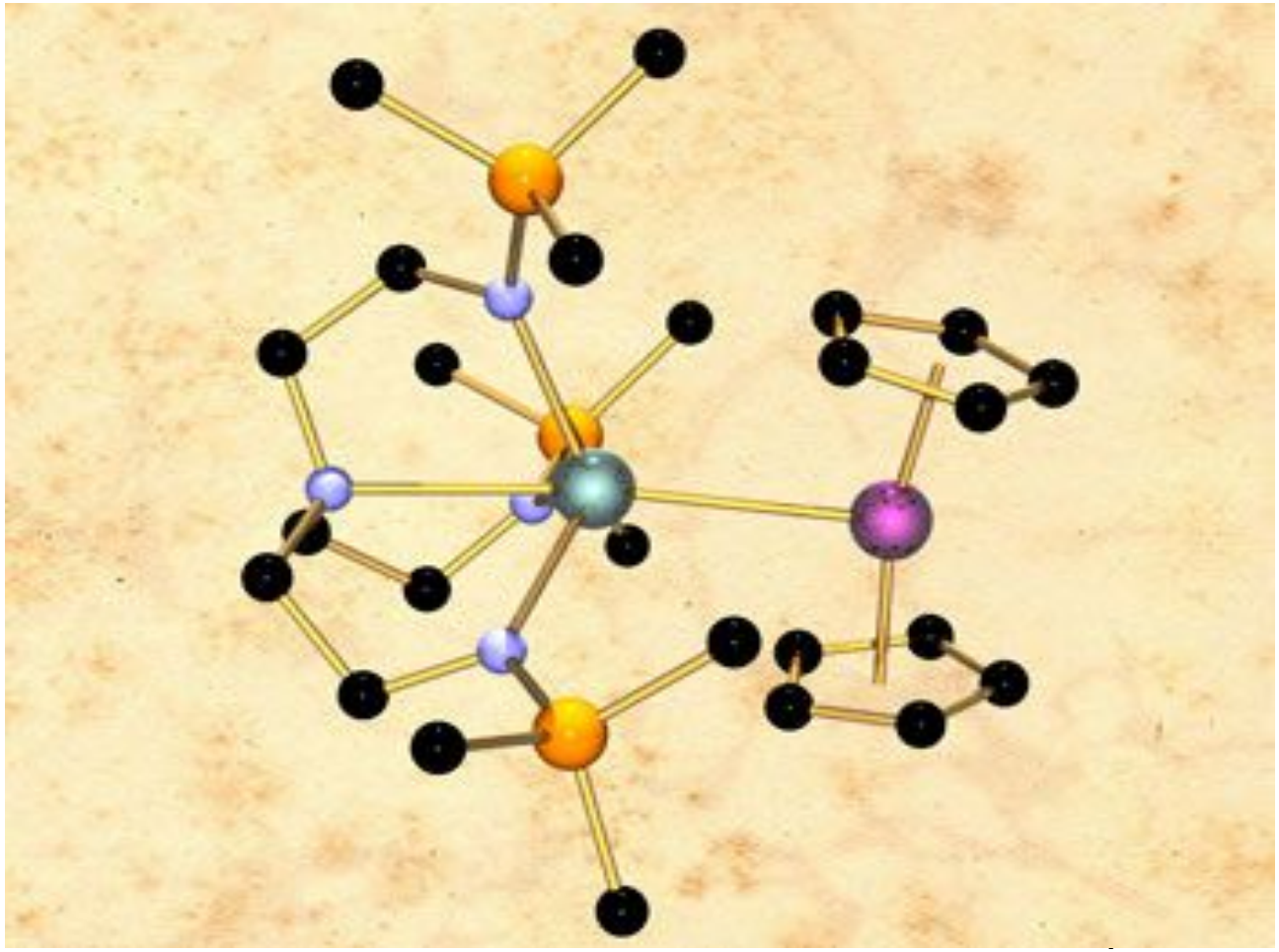
Химическая связь
(метод валентных связей)



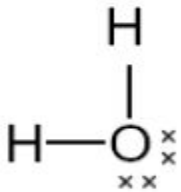
Метод валентных связей (МВС) иначе называют **теорией локализованных электронных пар.** В основе метода лежит предположение, что химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы между ними. Число химических связей, которые способен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

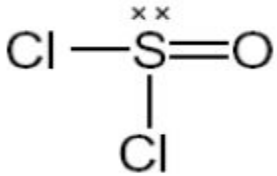
Согласно Льюису:

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

A–B	1 электронная пара	одинарная связь
A=B	2 электронные пары	двойная связь
A≡B	3 электронные пары	тройная связь

Графическое представление: структуры Льюиса

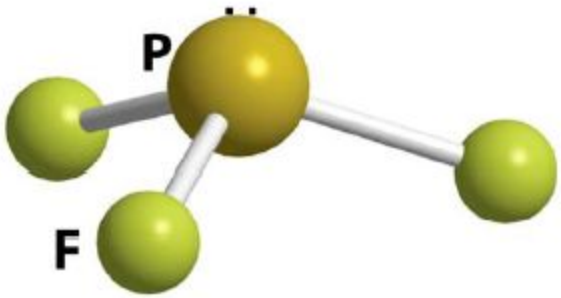




Концепция Льюиса

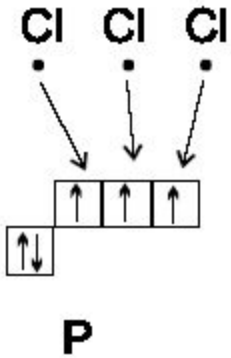
Правило октета:

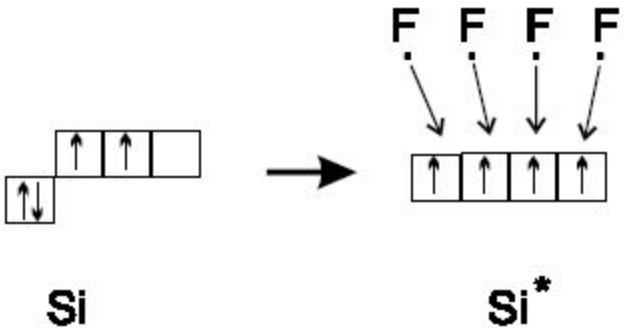
Каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению 8-электронной валентной конфигурации



Насыщаемость связи:

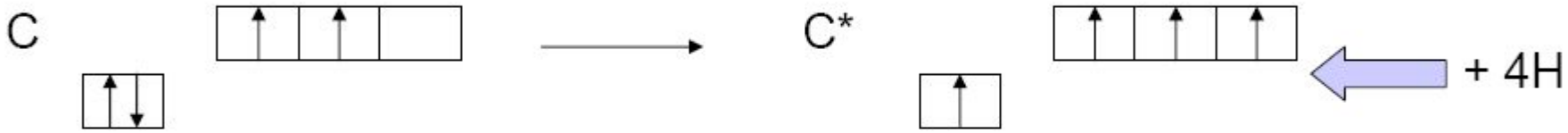
Поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется октет





Направленность связи

Ковалентная связь образуется в направлении между атомами

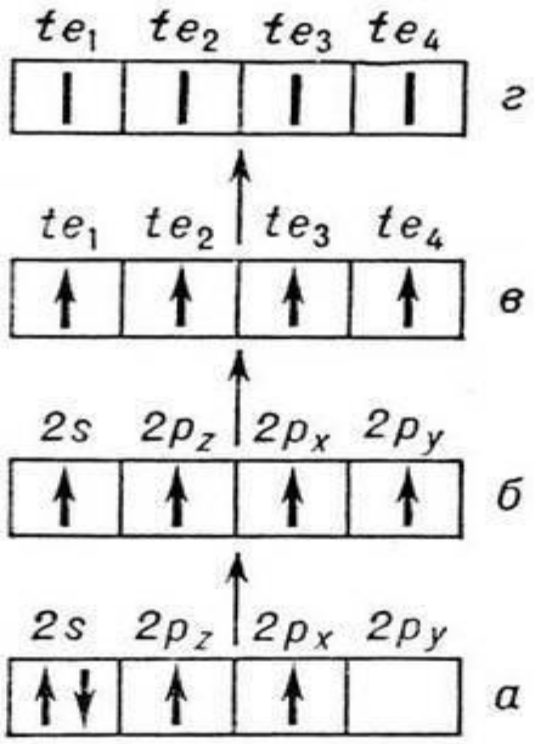


основное состояние *возбужденное состояние*

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

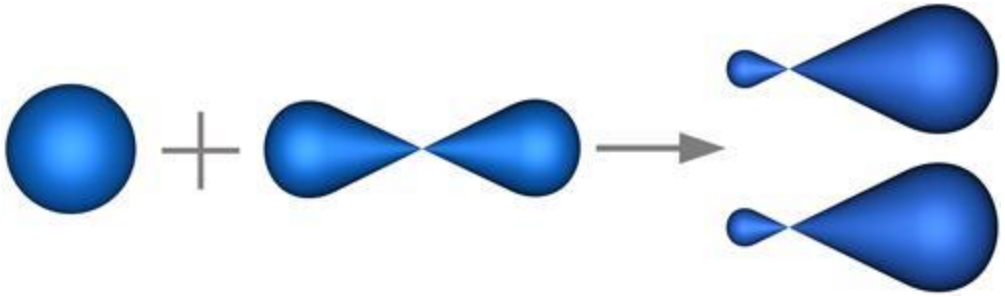
Гибридизация атомных орбиталей – изменение формы и энергии орбиталей атома при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей. Различные орбитали, не сильно отличающиеся энергиями, образуют соответствующее число **гибридных орбиталей**. Число гибридных орбиталей 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 р-орбиталей или только *p*- и *d*-орбитали. Теория гибридизации с участием *f*-орбиталей не разработана.

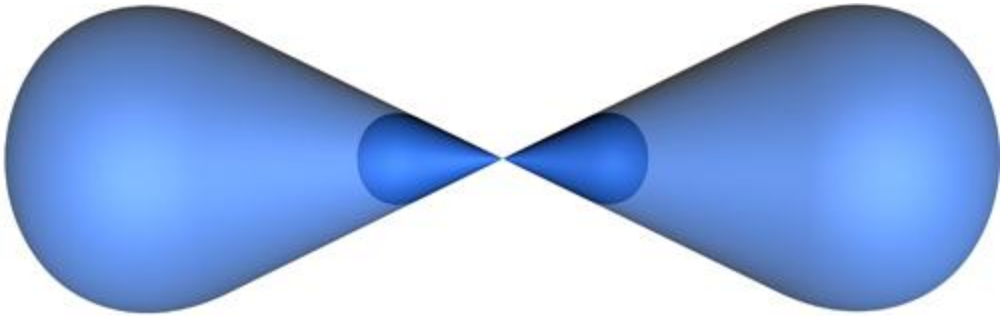
Прочность связей увеличивается в ряду: $p < sp^3 < sp^2 < sp$. Возрастанию прочности связей способствует включение в гибридизацию *d*-орбиталей.

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

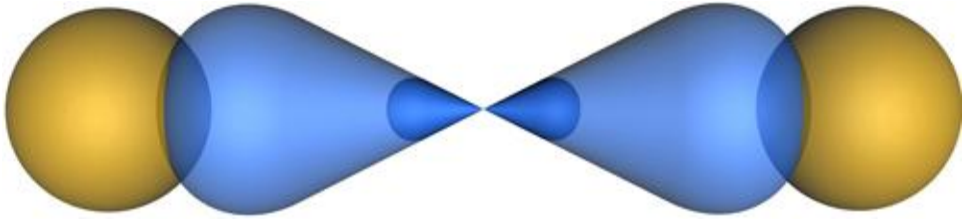
sp-гибридизация АО

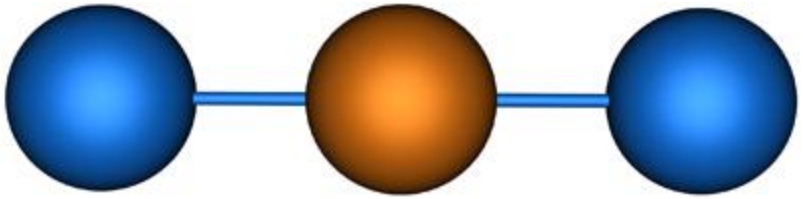


Образование sp-гибридных орбиталей



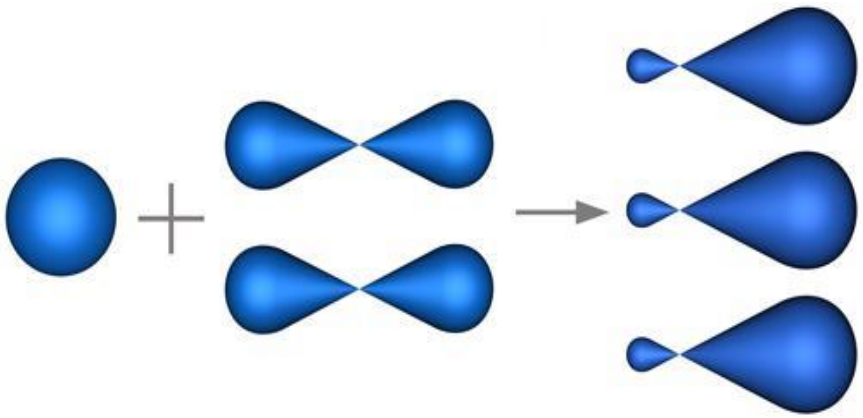
Модель атома с sp-гибрид-ными орбиталями



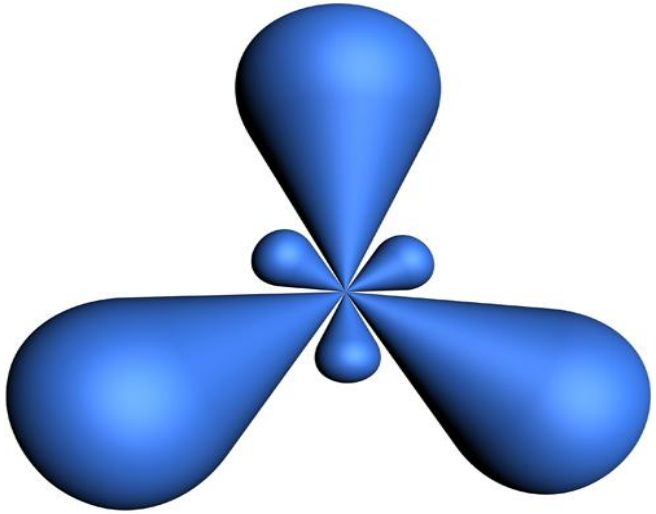


Геометрия молекулы $BeCl_2$ с sp-гибридными орбиталями

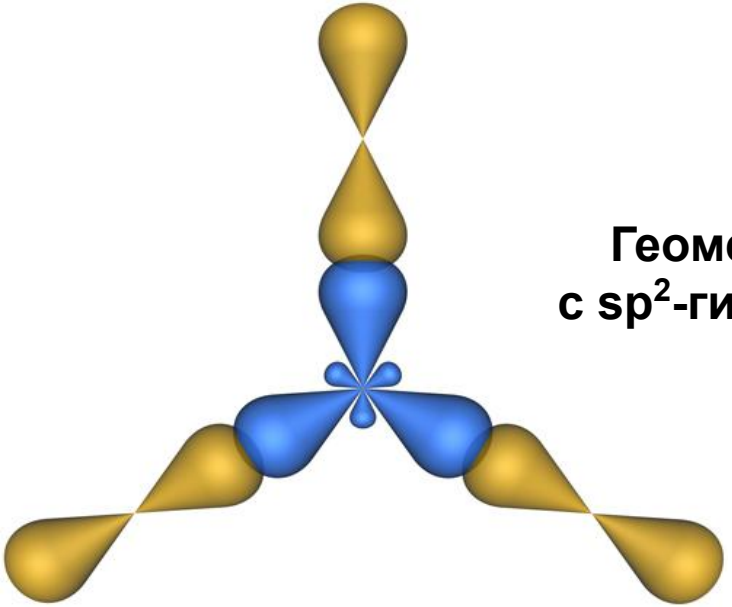
sp^2-гибридизация АО



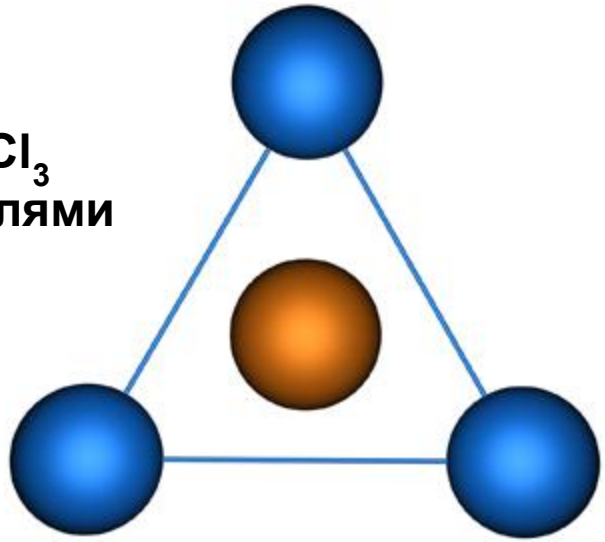
Образование sp^2-гибридных орбиталей



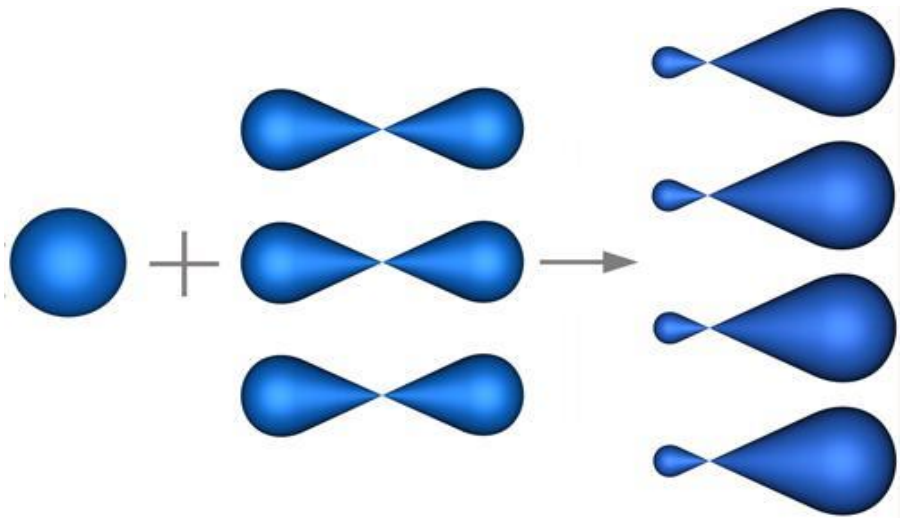
Модель атома с sp^2-гибрид-ными орбиталями



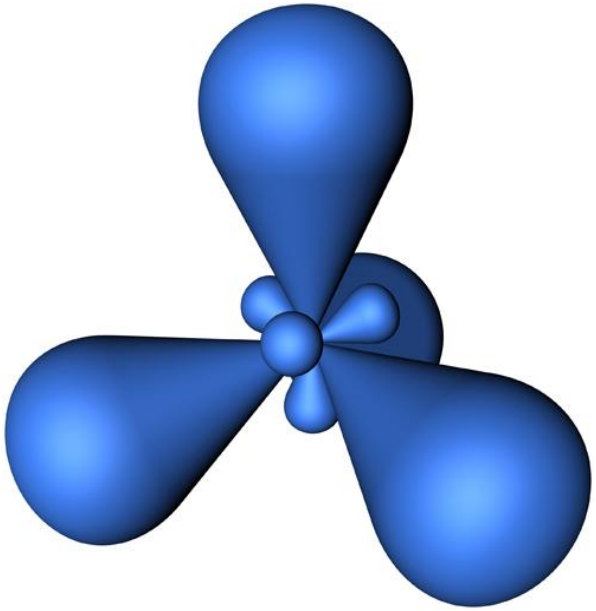
Геометрия молекулы BCl_3
с sp^2-гибридными орбиталями



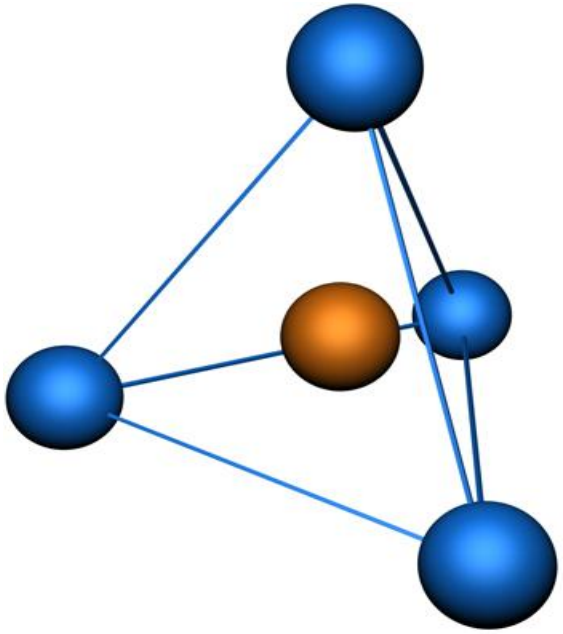
sp^3-гибридизация АО



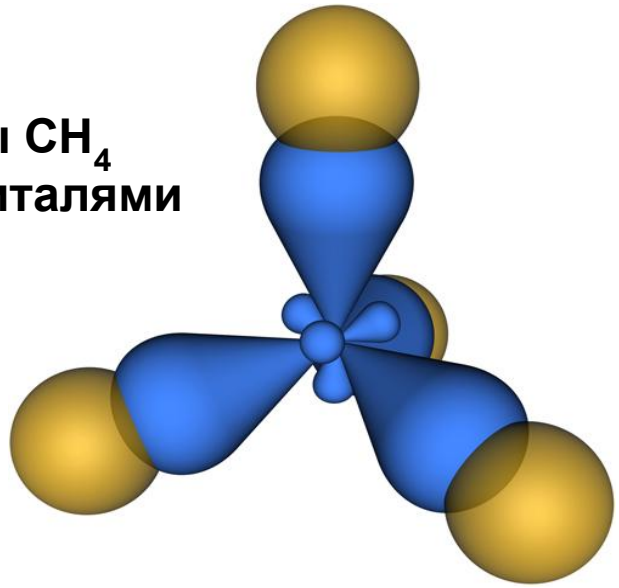
Образование sp^3-гибридных орбиталей

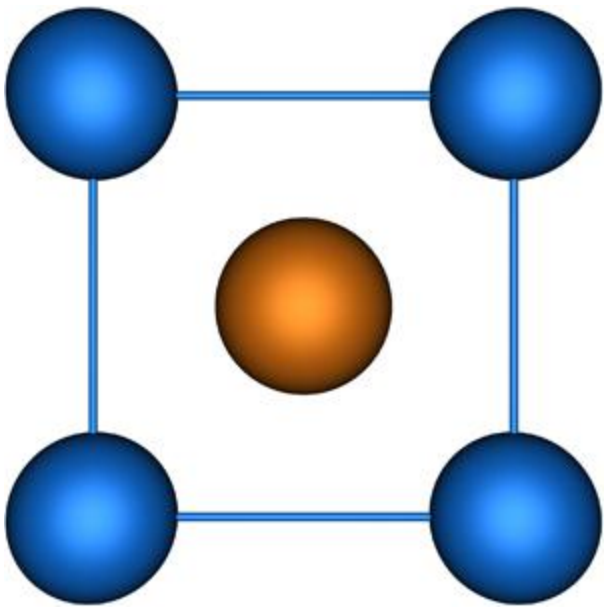


Модель атома с sp^3-гибрид-ными орбиталями

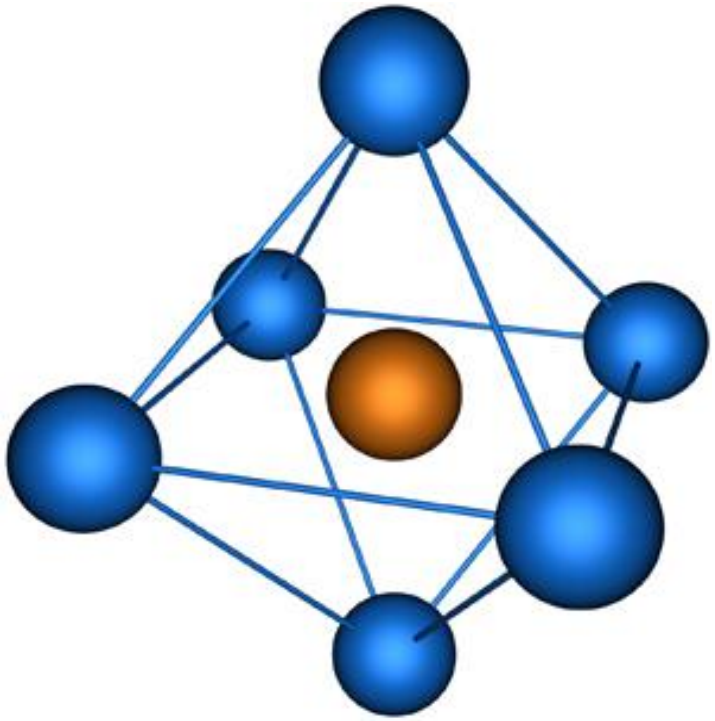


Геометрия молекулы CH_4
с sp^3-гибридными орбиталями

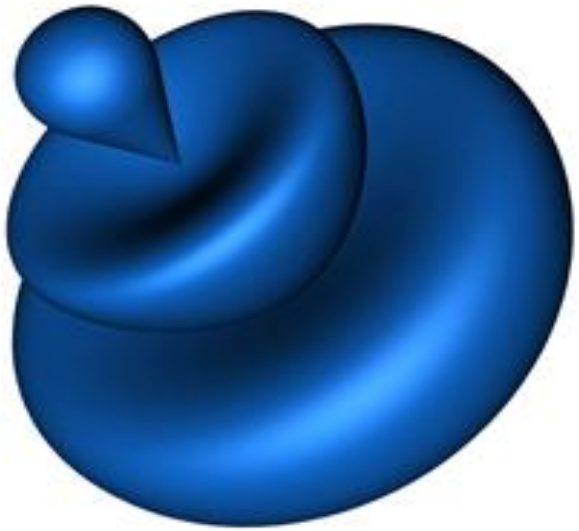




Геометрия молекулы с sp^2d-гибридными орбиталями $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

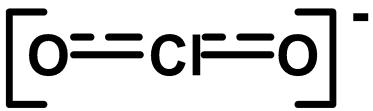


Геометрия молекулы с sp^3d^2-гибридными орбиталями SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}

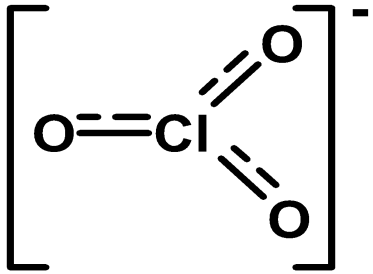


Формы гибридных орбиталей за счет комбинации s, p и d атомных орбиталей

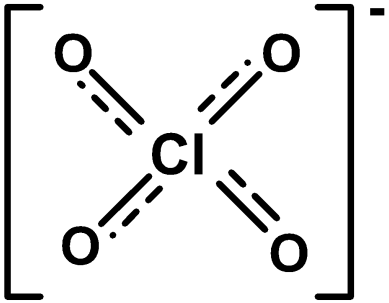
Делокализованная связь - связь, электронная пара которой рассредоточена между несколькими (более 2) ядрами атомов (подобно металлической связи). Делокализация (рассредоточение) электронов характерна для сопряженных р-связей, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными, например, в анионах кислородсодержащих 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**.



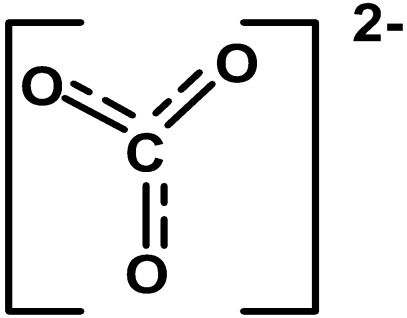
$N = 1\frac{1}{2}$



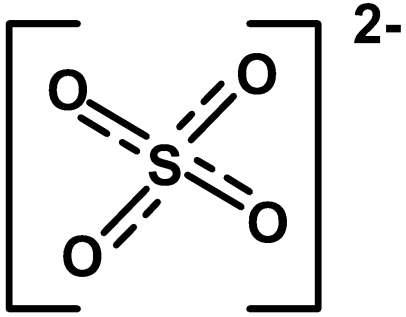
$N = 1\frac{2}{3}$



$N = 1\frac{3}{4}$



$N = 1\frac{1}{3}$



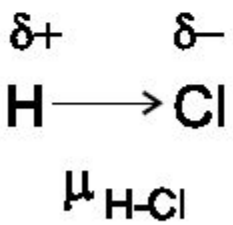
$N = 1\frac{1}{2}$

Поляризуемость связи

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

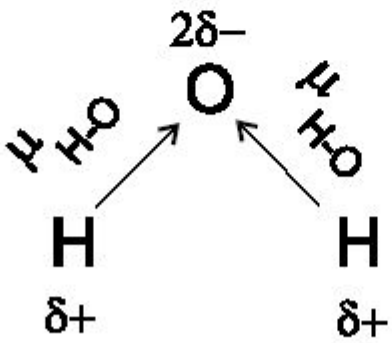
Такая связь называется полярной.

Перераспределение электронной плотности приводит к возникновению частичных зарядов на атомах

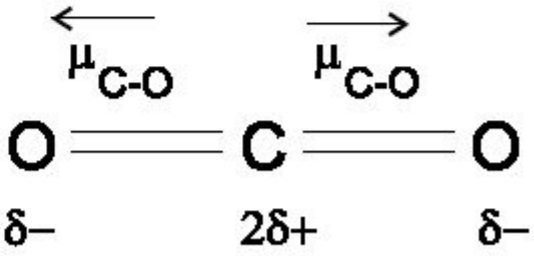


$\delta = 0.18$

$D > 0$



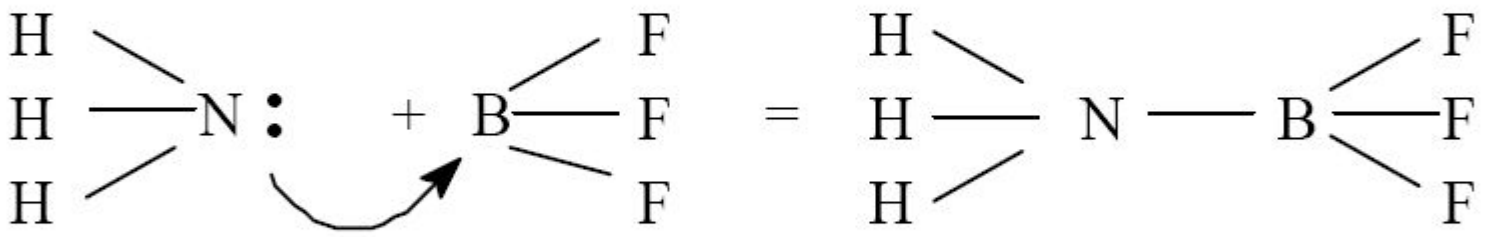
$D > 0$



$D = 0$

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

$$H^+ + :NH_3 \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ H : \ddot{N} : H \\ \ddot{H} \end{array} \right]^+$$

$$Cu^{2+} + 4 : NH_3 \rightarrow \left[\begin{array}{c} NH_3 \\ H_3N : \ddot{Cu} : NH_3 \\ \ddot{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$$

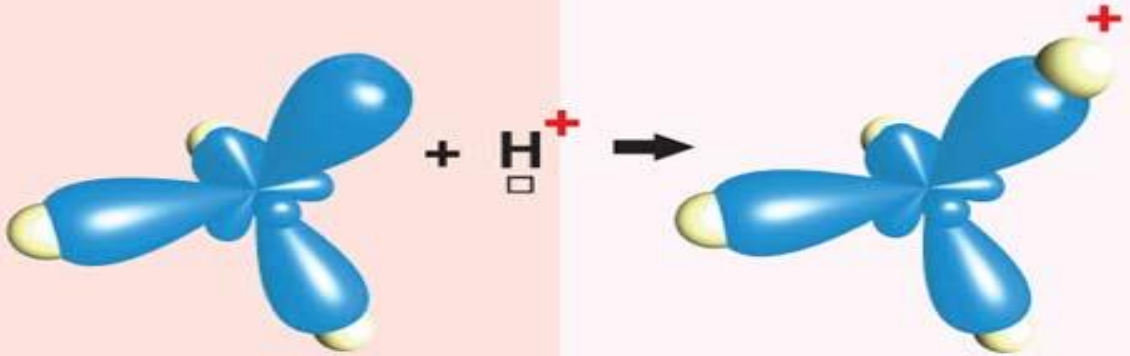
Cu^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

12 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

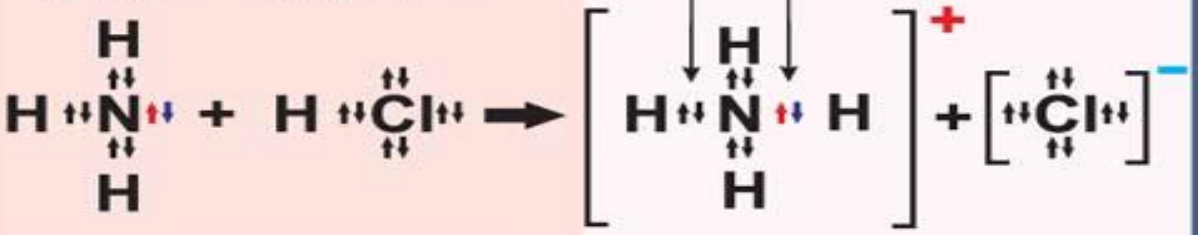
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ

ОБРАЗОВАНИЕ ИОНА АММОНИЯ



КОВАЛЕНТНАЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ

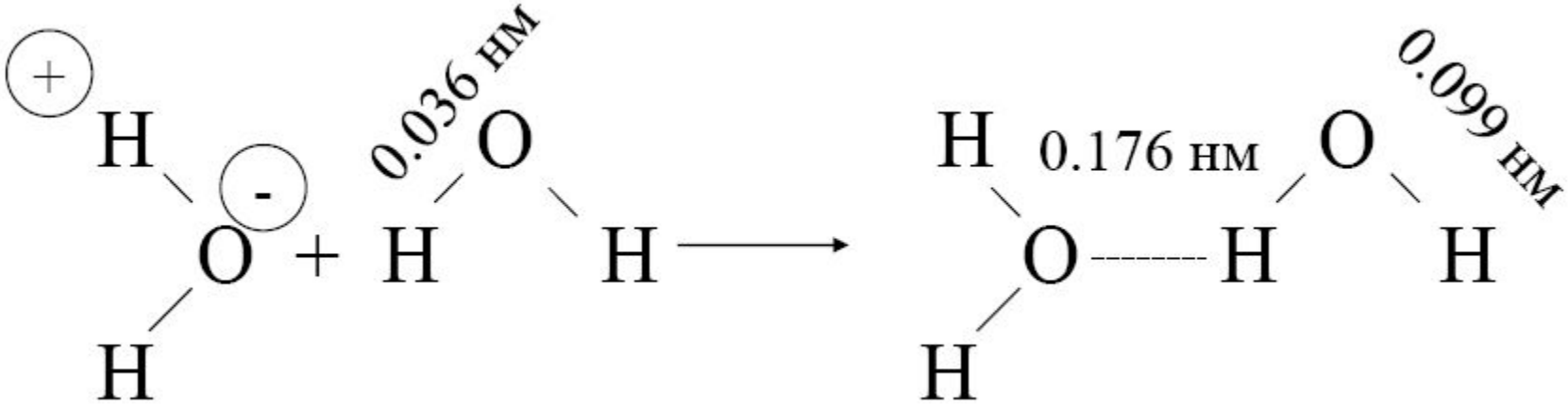
ДОНОР АКЦЕПТОР

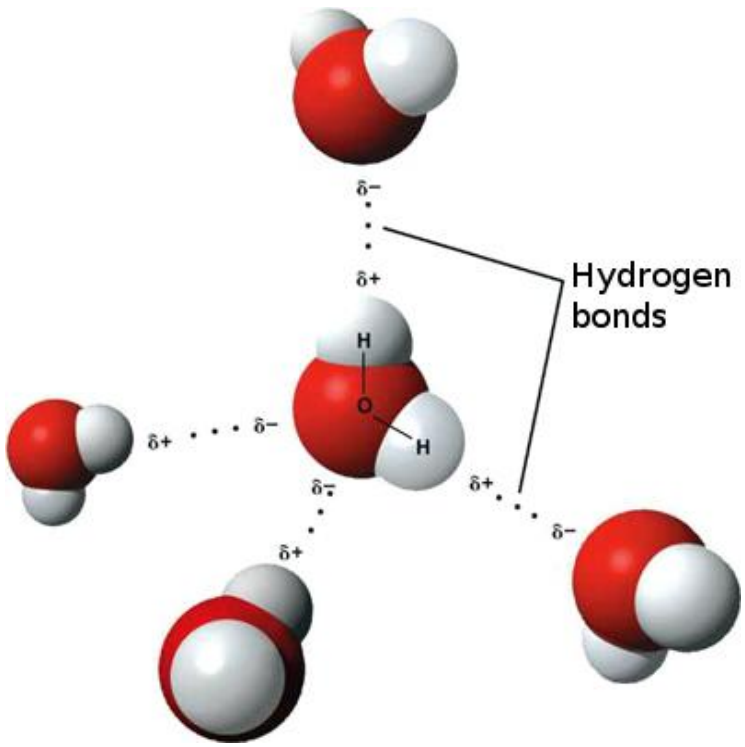


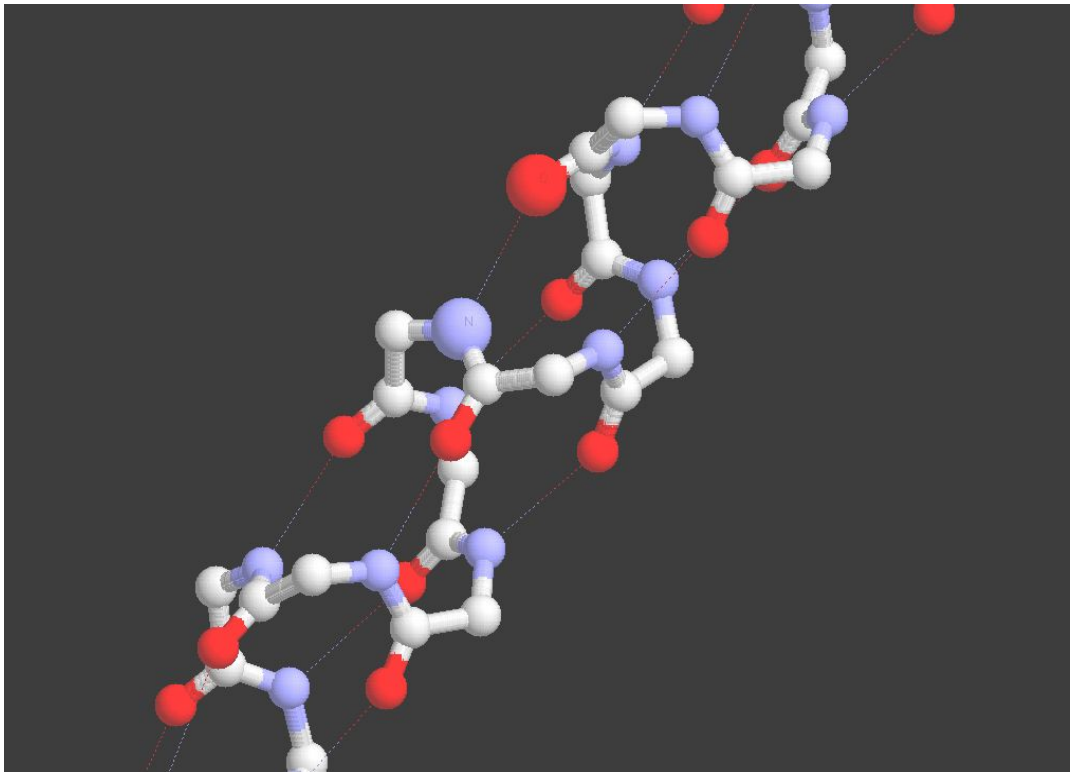
Водородная связь — разновидность донорно-акцепторной связи, невалентное взаимодействие между атомом водорода H, ковалентно связанным с атомом A группы A-H молекулы RA-H и электроотрицательным атомом B другой молекулы (или функциональной группы той же молекулы) BR'. Результатом таких взаимодействий являются комплексы RA-H•••BR' 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.

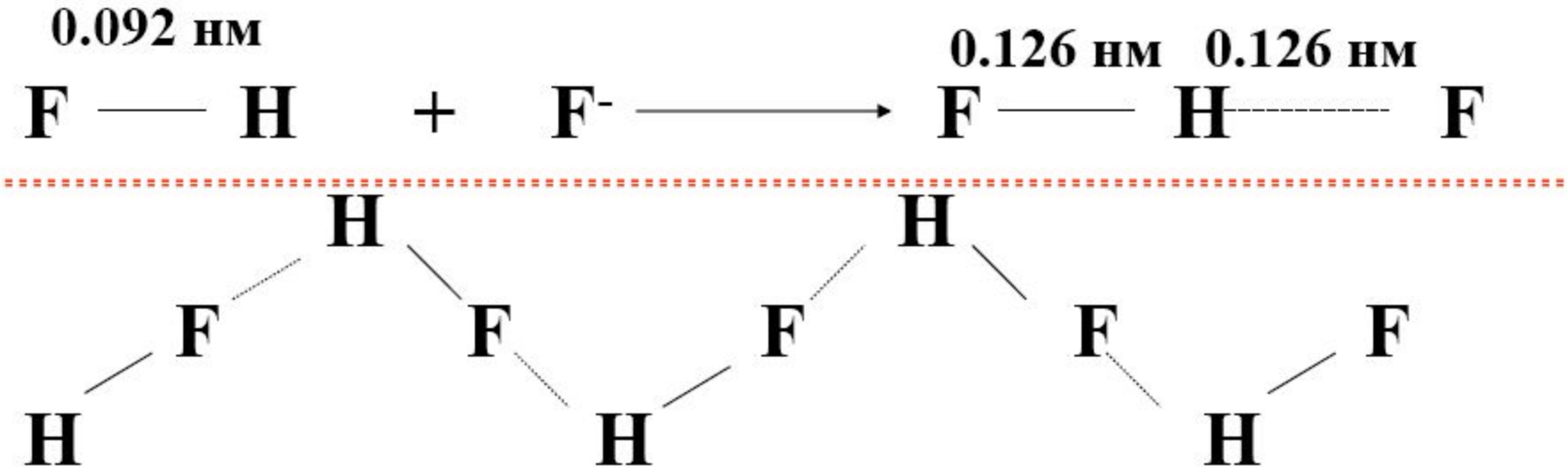
Ранее образование водородной связи объясняли действием электростатических сил, то есть атом водорода, несущий слабый положительный заряд, притягивается к электроотрицательному атому, который несет небольшой отрицательный заряд. Теперь ученые склоняются к тому, что водородная связь может быть частично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

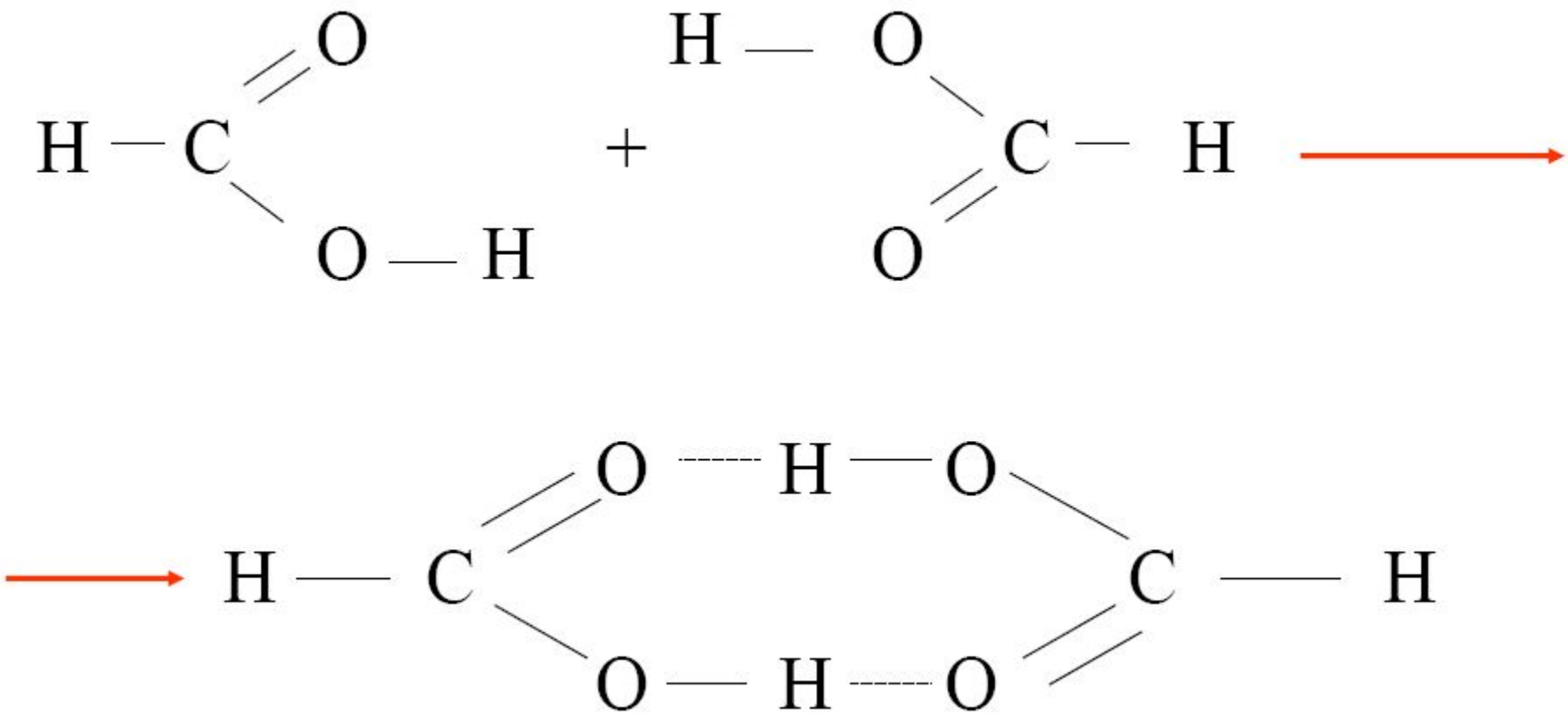

+
H
-
O
+
H
H
0.036 нм
O
H
H
0.176 нм
O
0.099 нм
O
H
H
H





Водородные связи между молекулами воды и в ДНК


0.092 нм
0.126 нм
0.126 нм
F
H
+
F-
F
H
F
H
F
F
H
F
H
F
H
F
H


H
C
O
O
H
+
H
O
C
H
O
O
H
C
O
H
O
C
H
O
H
O

Водородная связь

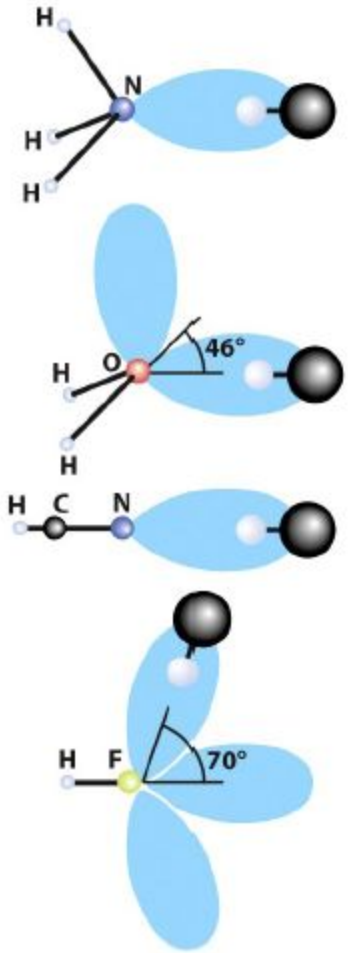


Figure 9-8
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

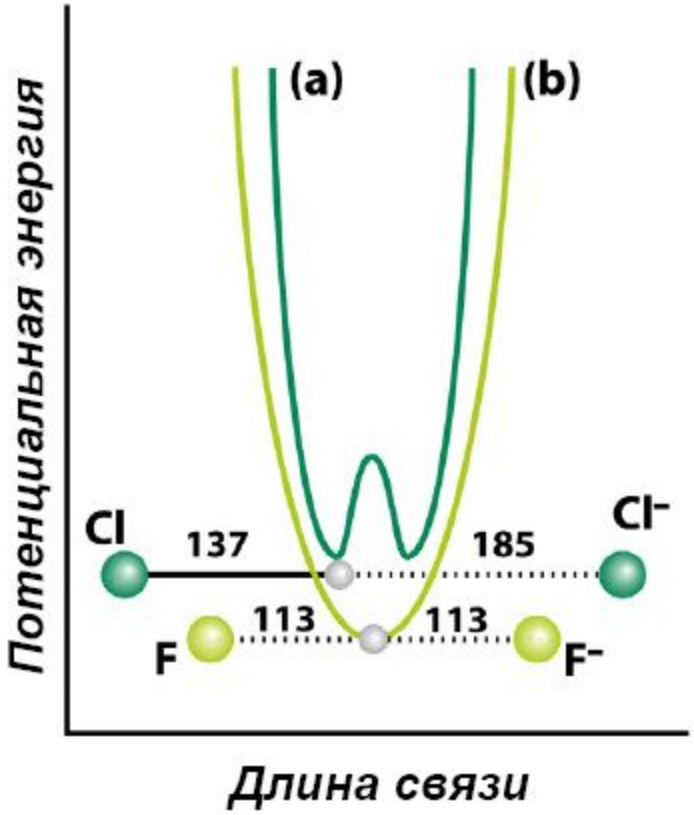


Figure 9-7
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Водородная связь

<u>Водородная связь</u> образуется между связанным водородом и наиболее электроотрицательными элементами, имеющими неподеленную электронную пару

E, кДж/моль	
H ··· F ··· H	>200
H ··· FH	29
H ··· OH_2	25
H ··· NH_3	17
H ··· SH_2	7

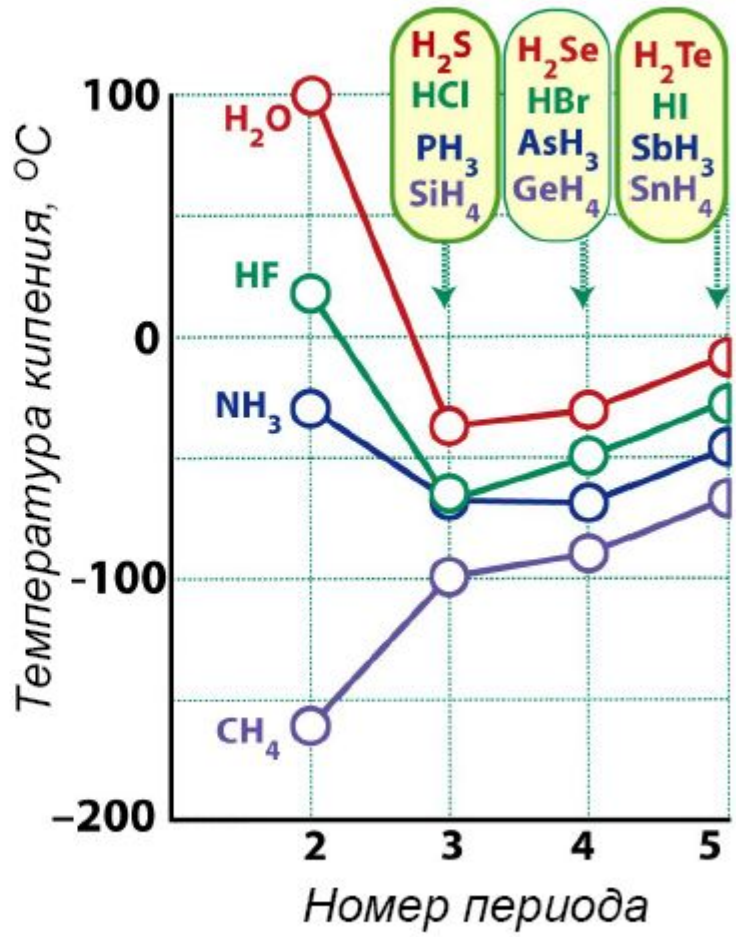


Figure 9-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Недостатки МВС

1. Не рассматривается связь, образованная другим числом электронов

   H_2^+

2. Нельзя объяснить магнитные свойства молекул

   O_2

3. Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул

   CH_4

4. Нельзя правильно интерпретировать гипервалентные соединения

   PF_5

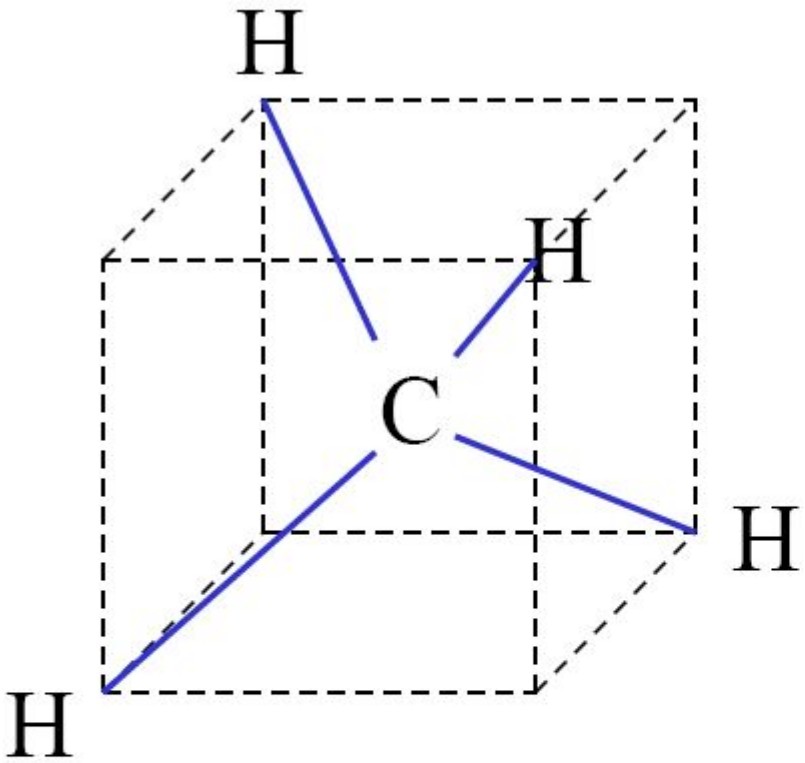
Модель отталкивания электронных пар ОЭП

1) ЭП стремятся к минимуму отталкивания между собой
2) 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

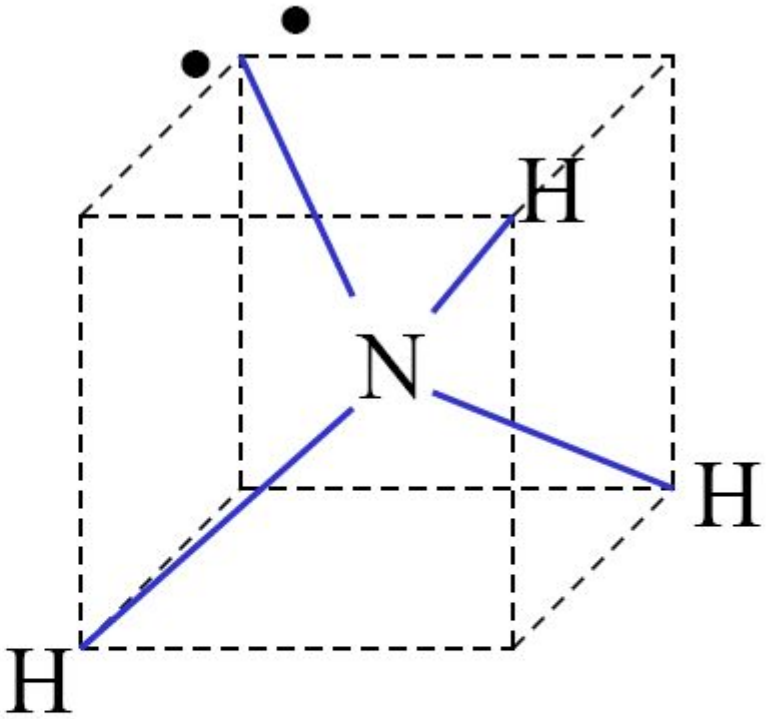
Любая молекула в основном состоянии имеет ту геометрическую форму, которая соответствует минимуму полной энергии и, соответственно, максимуму суммарной энергии всех химических связей

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



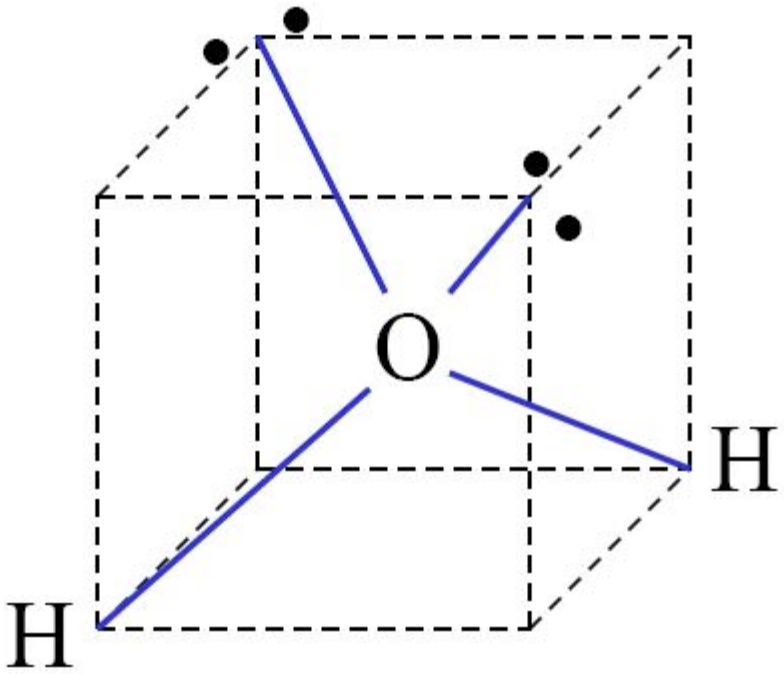
CH_4

$\angle HCH = 109{,}5°$



NH_3

$\angle HNH = 107{,}3°$

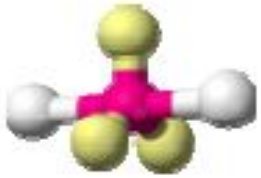
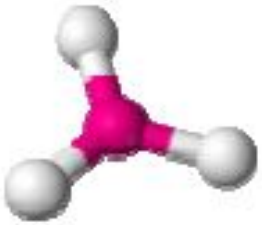


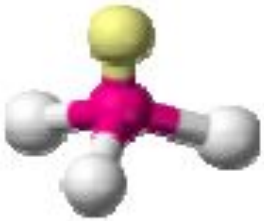
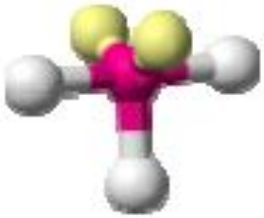
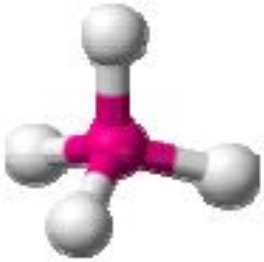
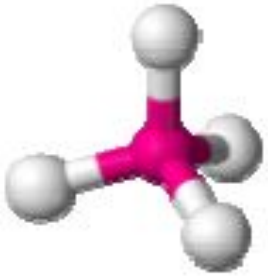
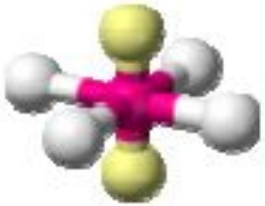
H_2O

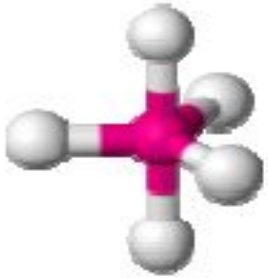
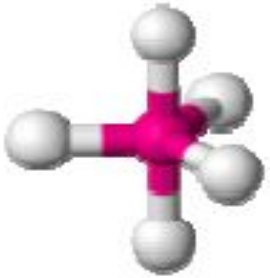
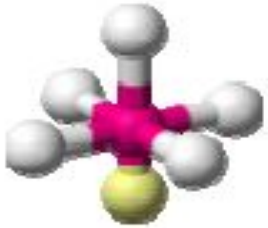
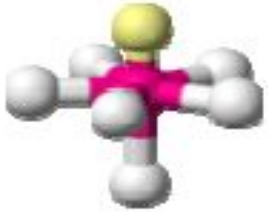
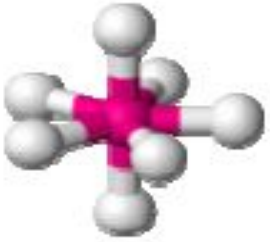
$\angle HOH = 104{,}5°$

Изоэлектр. ряд молекул

Конфигурация молекул по Гиллепси

Тип молекулы	Конфигурация	Расположение электронных пар†	Геометрия‡	Примеры
AX_1E_n	Двухатомная			HF, O_2
AX_2E_0	Линейная			$BeCl_2$, $HgCl_2$, CO_2
AX_2E_1	Искаженная			NO_2^-, SO_2, O_3
AX_2E_2	Искаженная			H_2O, OF_2
AX_2E_3	Линейная			XeF_2, I_3^-
AX_3E_0	Равносторонний треугольник			BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3

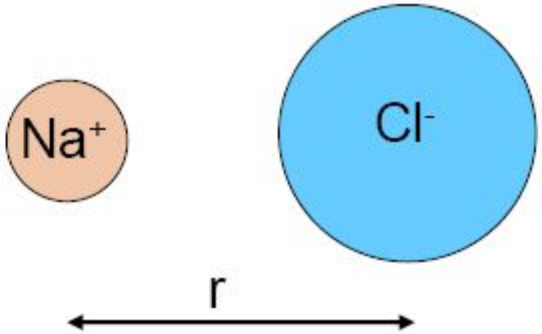
AX_3E_1	Тригональная пирамида			NH_3, PCl_3
AX_3E_2	Т-образная			ClF_3, BrF_3
AX_4E_0	Тетраэдр			CH_4, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-
AX_4E_1	Дисфеноид ("Качели")			SF_4
AX_4E_2	Плоскоквадратная геометрия			XeF_4

AX_5E_0	Тригональная бипирамида			PCl_5
AX_5E_1	Квадратная пирамида			ClF_5, BrF_5
AX_6E_0	Октаэдр			SF_6
AX_6E_1	Пентагональная пирамида			XeF_6
AX_7E_0	Пентагональная бипирамида			

Ионная связь

Ионная связь это взаимодействие противоположных зарядов

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



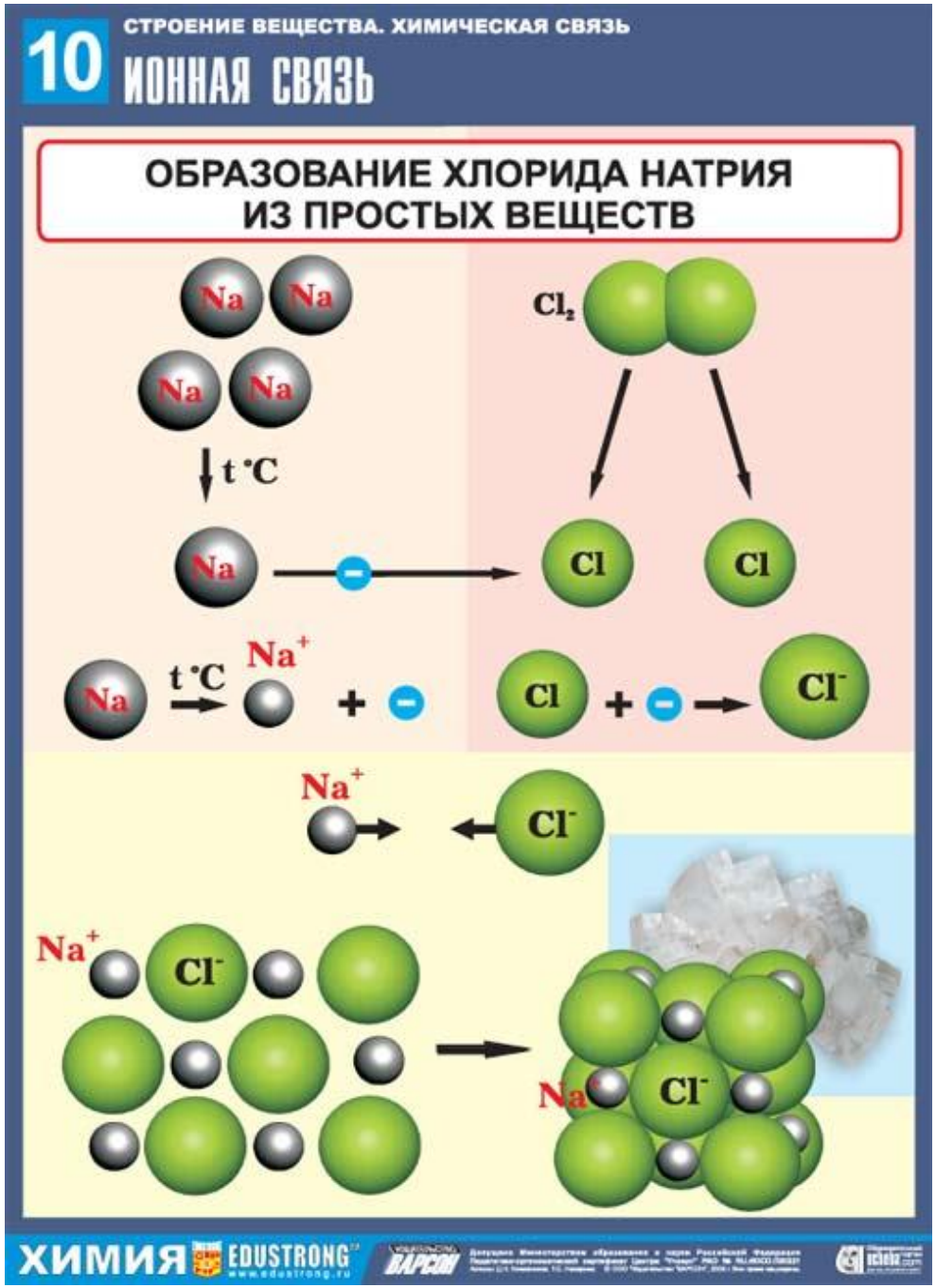
<u>Характеристики ионной связи:</u>

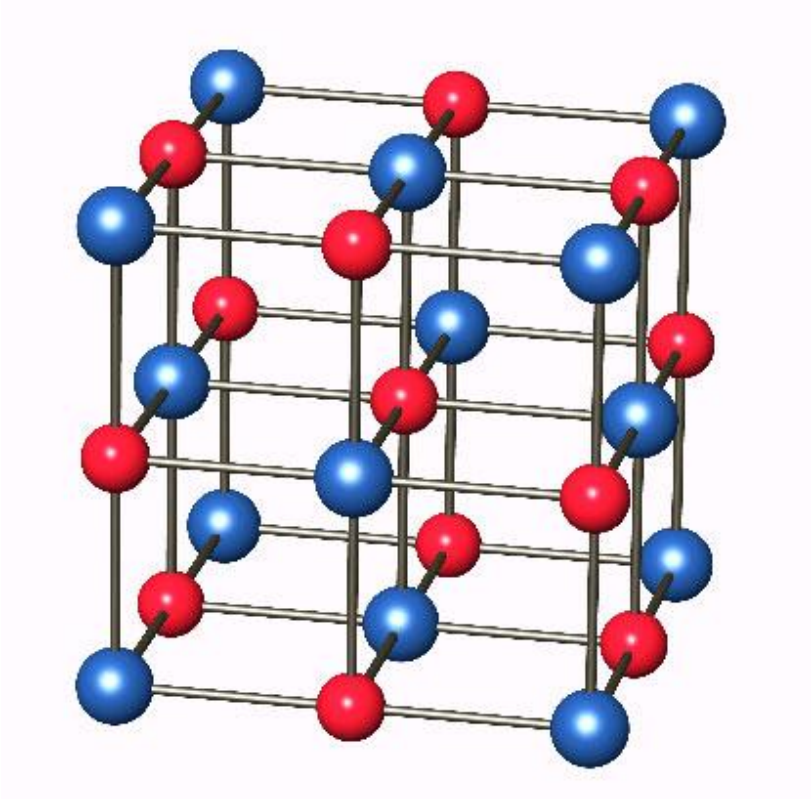
$$E = (|Z_+|\cdot|Z_-|\cdot e^2)/r$$

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

$$E_{крист} = A\cdot(|Z_+|\cdot|Z_-|\cdot e^2)/r$$

A – константа Маделунга

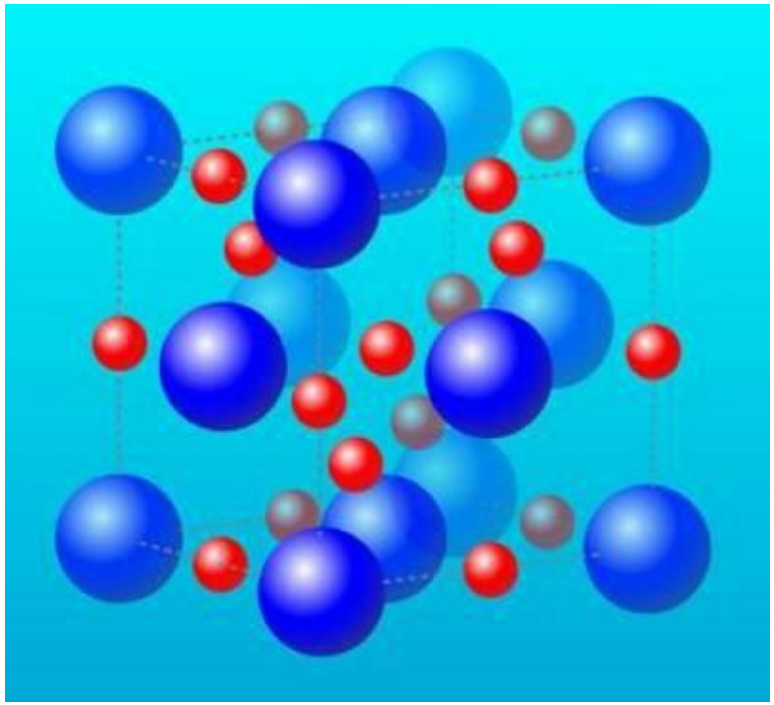




Структура кристалла NaCl

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

$$E = E_{ор} + E_{инд} + E_{дисп}$$

$E_{ор}$ – диполь ↔ диполь (между полярными молекулами)

$E_{инд}$ – наведенные диполи

$E_{дисп}$ – мгновенные диполи (Т)

Ориентационное взаимодействие

Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например HCl, H_2O, NH_3, ориентируются таким образом, чтобы рядом находились диполи с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.

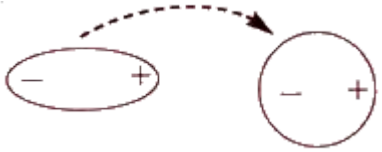
Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними (энергия Кеезома) выражается соотношением

$$E_{\text{К}} = -\frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3kTr^6},$$

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

$$E_{Д} = -\frac{2\alpha_1 \mu^2}{r^6},$$

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:

$$E_{Л} = -\frac{3h\nu_0 \cdot \alpha^2}{4r^6},$$

где ν_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	$E_{ор}$	$E_{инд}$	$E_{дис}$	E_{Σ}
H_2	0	0	0,17	0,17
Ar	0	0	8,48	8,48
Xe	0	0	18,4	18,4
HCl	3,34	1,003	16,72	21,05
HBr	1,09	0,71	28,42	30,22
HI	0,58	0,295	60,47	61,36
NH_3	13,28	1,55	14,72	29,55
H_2O	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

$$E_{от} = +\frac{k}{r^{n}},$$

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

$$E_{м} = -\frac{a}{r^{6}} + \frac{b}{r^{12}}$$

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)

Благодарю за внимание