

# Лекция № 10

## Химическая связь и строение химических соединений



## ВАЖНЕЙШИЕ ПОНЯТИЯ

- 1. Химической связью называется совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулу.*
2. В образовании химической связи между атомами главную роль играют валентные электроны.
3. При образовании связи атомы стремятся к более устойчивому энергетическому состоянию, которому соответствует завершённый восьми- (или двух-), электронный внешний уровень как у инертных элементов.

## ВИДЫ И ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Различают следующие основные виды связей:  
*ковалентная, ионная, металлическая и водородная.*

Природа химической связи единая – электростатическая.

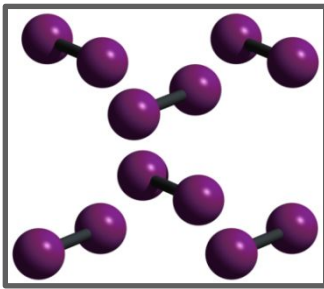
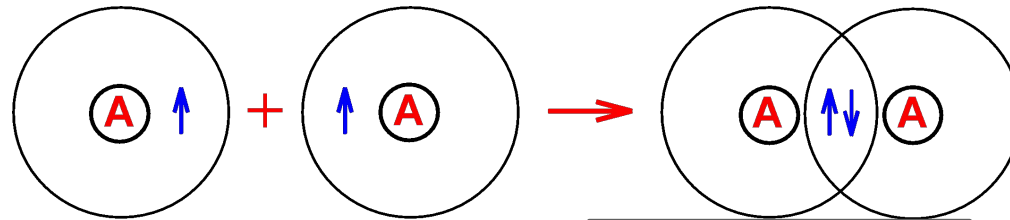
Более универсальными для изучения химической связи являются

квантовомеханические теории:

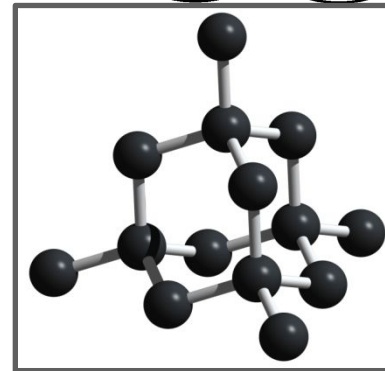
метод валентных связей – метод ВС (Гайтлер и Лондон) и *метод молекулярных орбиталей – метод МО* (Гунд, Леннард-Джонс и Малликен).

**Ковалентная связь** — связь между атомами, осуществляемая за счет обобществления ими электронной пары, образующейся при перекрывании атомных орбиталей с образованием молекулярных орбиталей, охватывающих оба атома

**а) Ковалентная неполярная (Н–Н или Cl–Cl)**

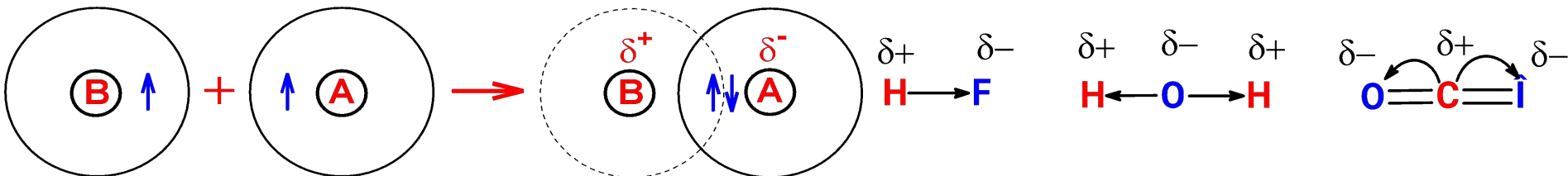


Иод  
( $I_2$ )



Алмаз  
( $C_n$ )

**б) Ковалентная полярная (Н→Cl)**



# Полярность связи

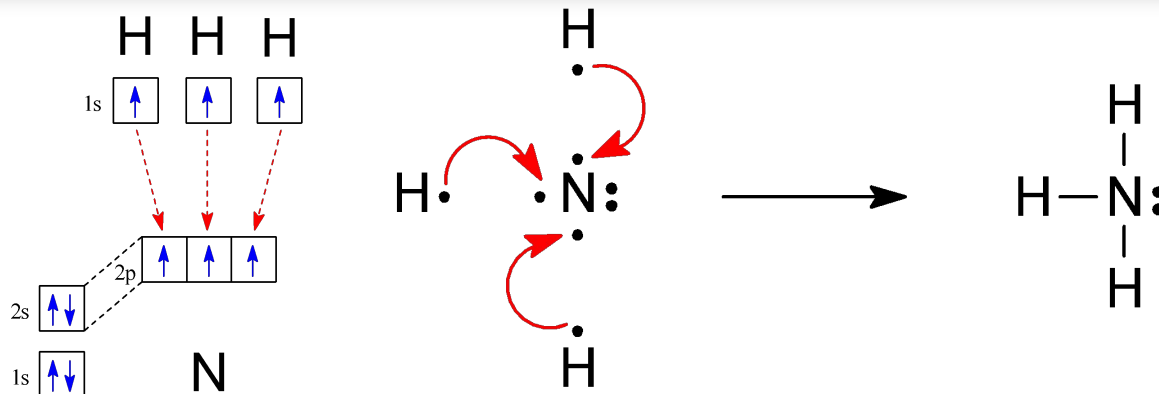
**Полярность связи** количественно оценивается дипольным моментом :

$\mu = lq$  , где  $q$  - абсолютная величина заряда,  $l$  –расстояние между полюсами. Следует различать полярность связи и полярность молекул. Так, для 2-х атомных молекул  $\mu$ -связи равен  $\mu$ - молекулы. А в 3-х и более атомных молекулах  $\mu$  может быть равен 0, несмотря на полярность связей. Например,  $\text{CO}_2$  - неполярная молекула, хотя все связи  $\text{C}=\text{O}$  полярные.

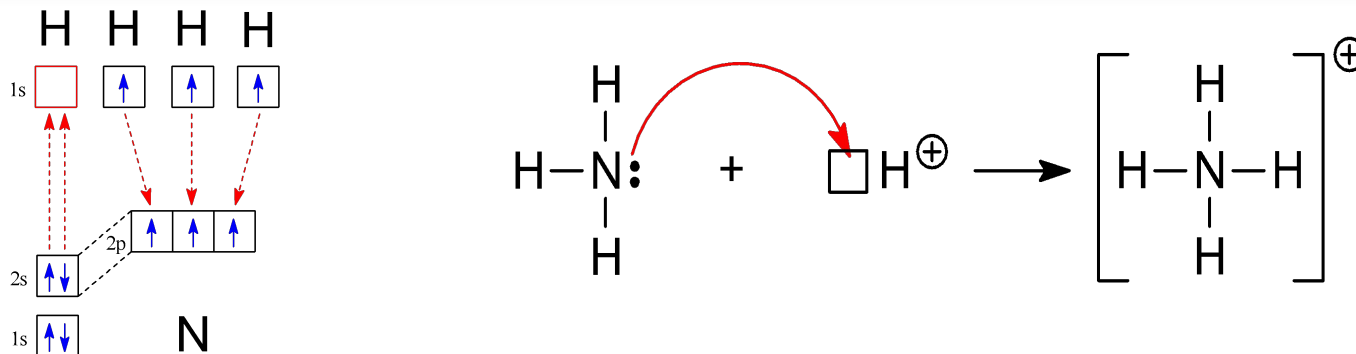
Полярная связь является промежуточной между неполярной и ионной связью, или ионную связь можно представить как предельно поляризованную связь.

# СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

а) "Обменный" (объединение неспаренных электронов)



б) "Донорно-акцепторный" (передача электронной пары)



## Свойства ковалентной связи:

1. *Длина связи* – расстояние между ядрами атомов в молекуле (нм –  $10^{-9}$  м);
2. *Энергия связи* – определяется энергией, необходимой для разрыва связи (Дж/моль, кДж/моль);

## Свойства ковалентной связи

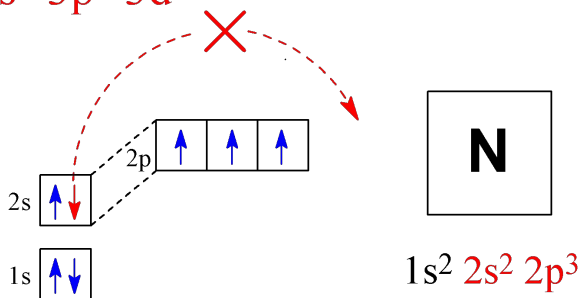
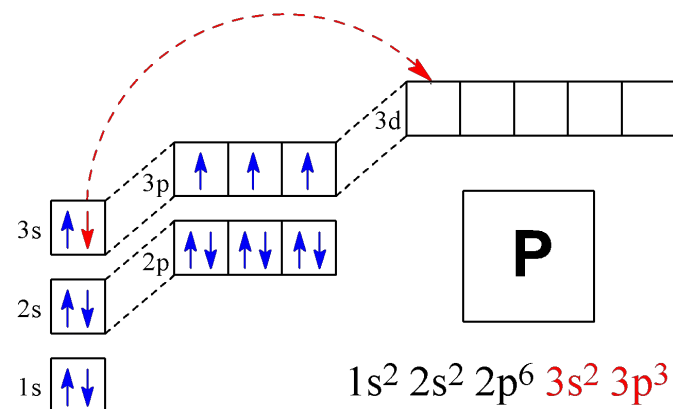
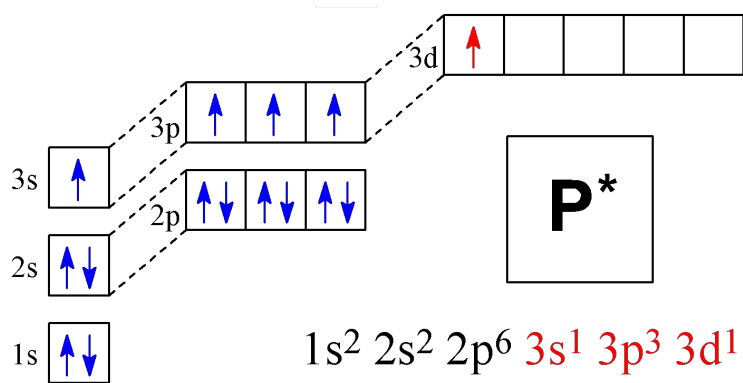
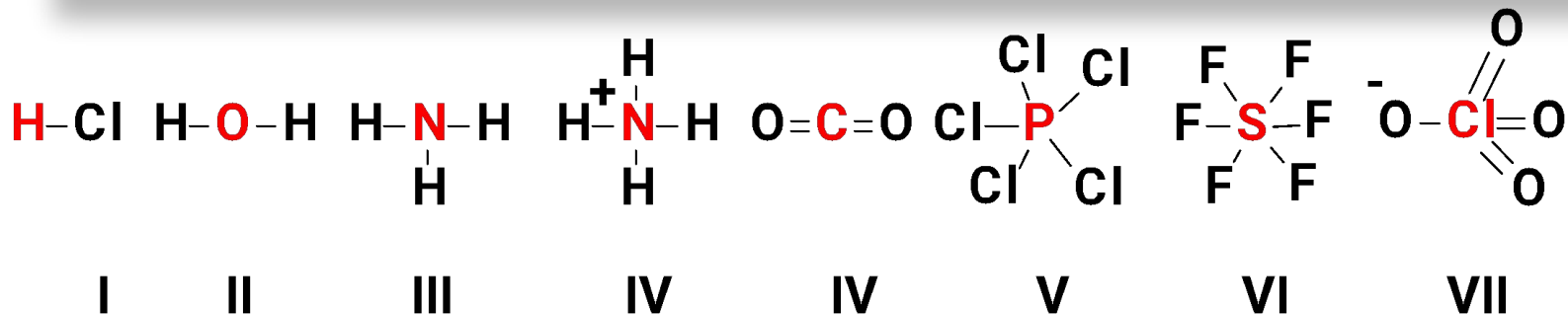
3. *Насыщаемость связи* – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей.

*Благодаря насыщенности молекулы имеют определенный состав.*





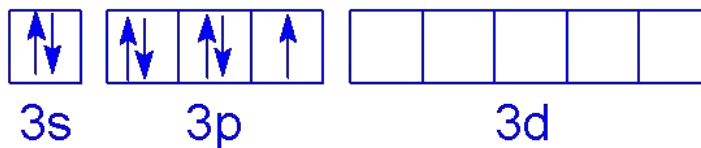
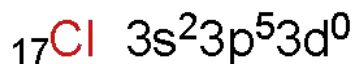
**Валентность** — способность атома элемента образовывать то или иное число химических связей. Валентность атома в данном соединении определяется числом ковалентных связей, которые он образует с другими атомами



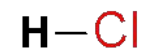
# ВАЛЕНТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМА ОПРЕДЕЛЯЮТСЯ:

## 1) Числом неспаренных электронов в основном или возбужденном состояниях

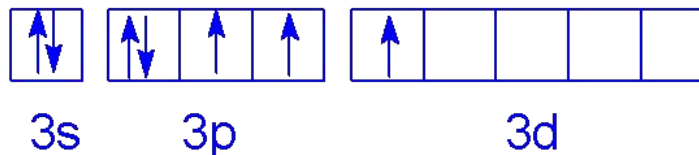
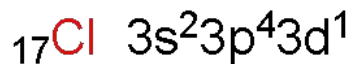
Î ñí î âí î â ñî ñòì ýí èâ



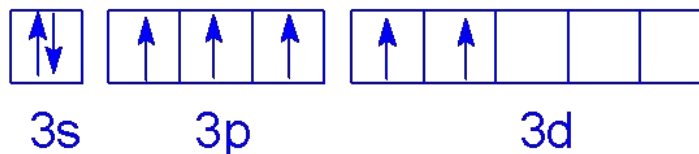
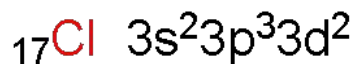
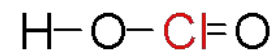
Âàëâí òí î ñòü I



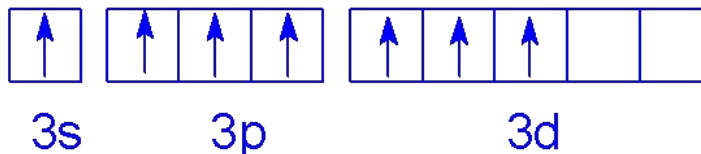
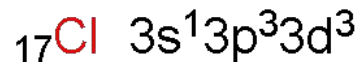
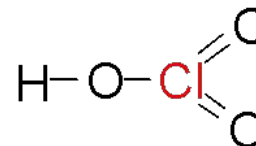
Âî çáóæââí í û â ñî ñòì ýí èÿ:



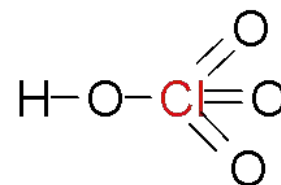
Âàëâí òí î ñòü III



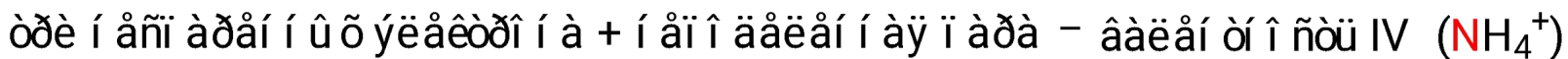
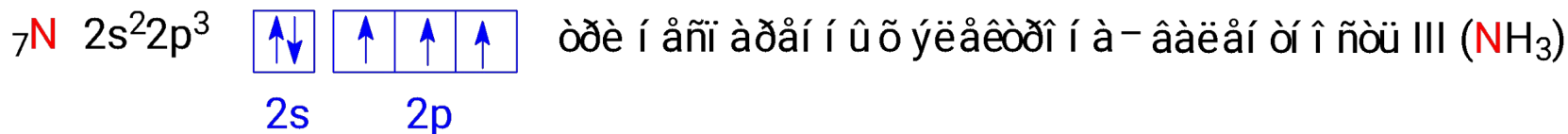
Âàëâí òí î ñòü V



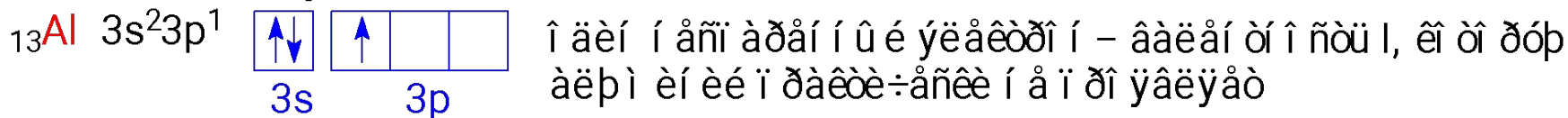
Âàëâí òí î ñòü VII



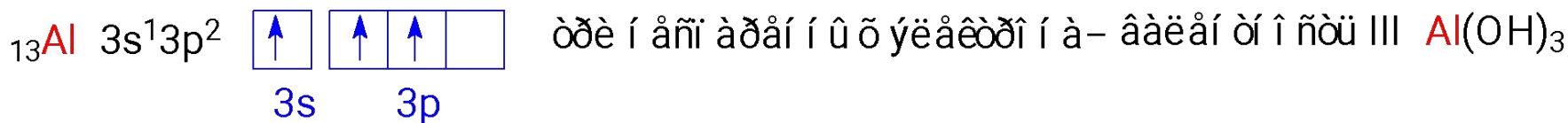
**2) Числом неподеленных пар электронов или вакантных орбиталей, способных участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму**



î ñî î áî î à ñî ñòî ÿí èå:



âî çáóæäáí í î à ñî ñòî ÿí èå:



# Свойства ковалентной связи

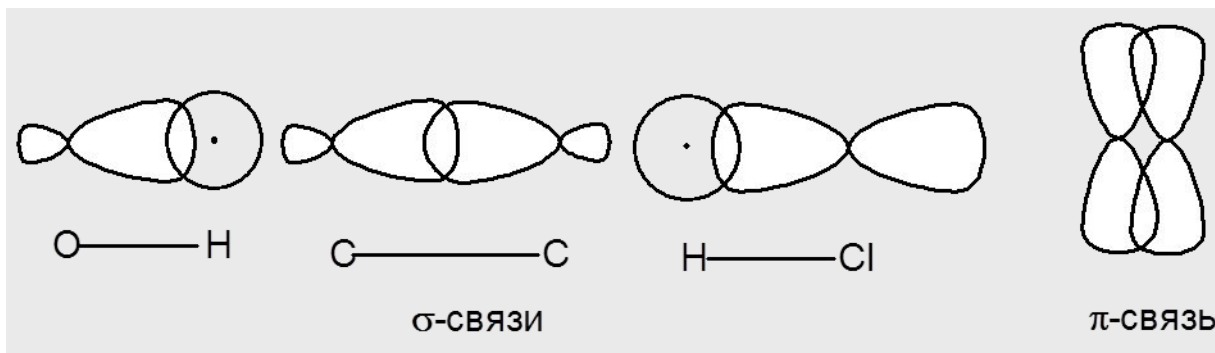
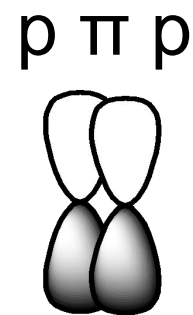
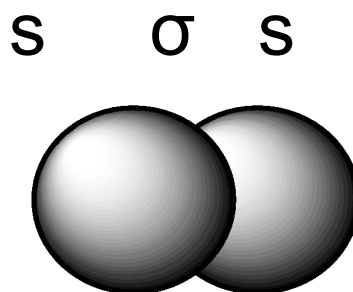
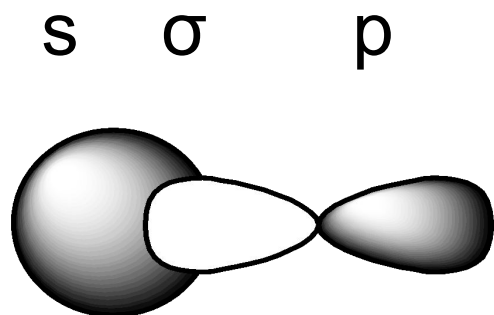
4. Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания орбиталей.

По степени перекрывания различают  $\sigma$ ,  $\pi$ -связи

- $\sigma$  – связь образуется вдоль линии, соединяющей центры атомов.
- $\pi$  – связь образуется перпендикулярно оси, соединяющей центры атомов.

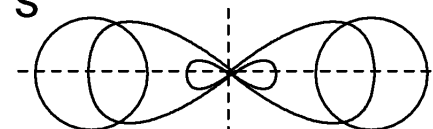
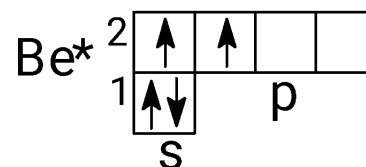
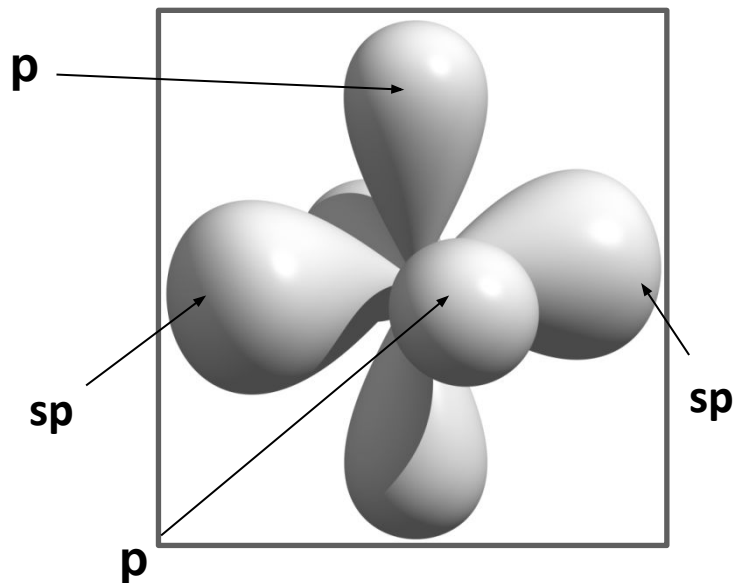
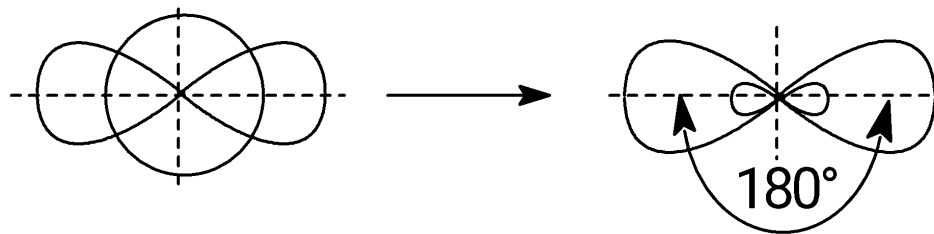
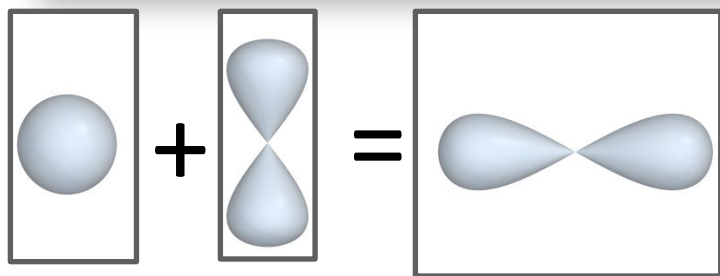
*Направленность ковалентной связи - обуславливает пространственную структуру молекул.*

# $\sigma$ - И $\pi$ - СВЯЗИ



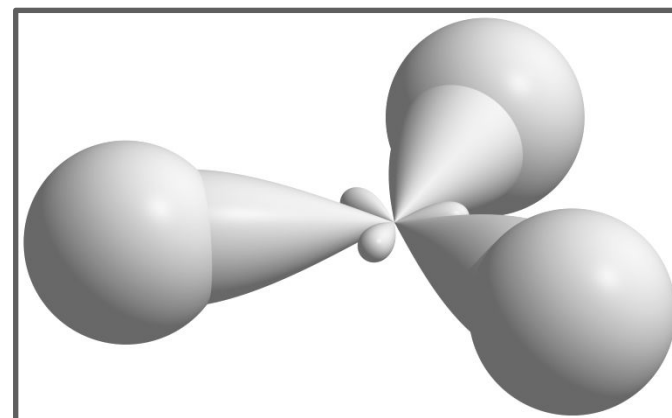
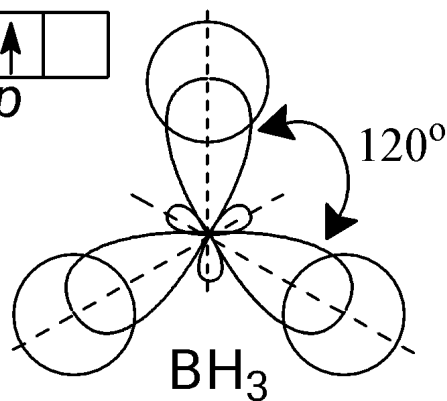
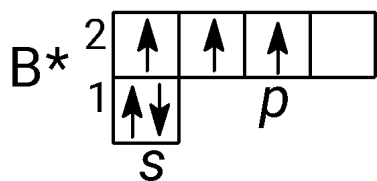
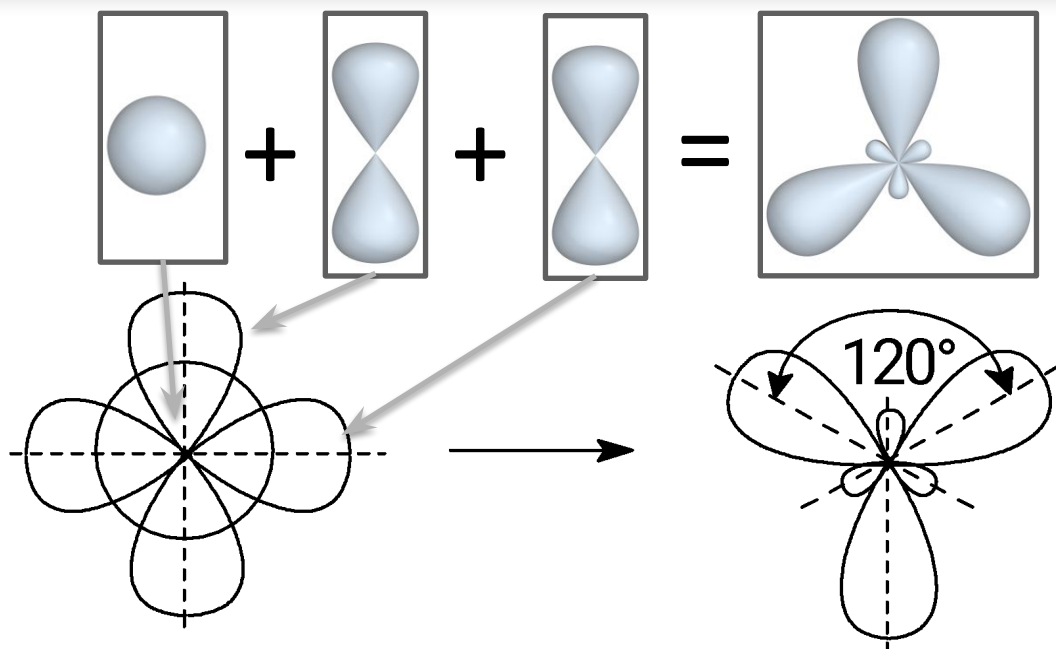
**Гибридизация** — смешивание нескольких атомных орбиталей различной формы и близкой энергии с образованием такого же числа новых гибридных орбиталей, расположение которых в пространстве соответствует геометрии молекулы. Для элементов 2-го периода гибридные орбитали имеют одинаковую форму и энергию

### sp-гибридизация



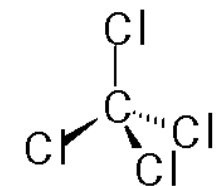
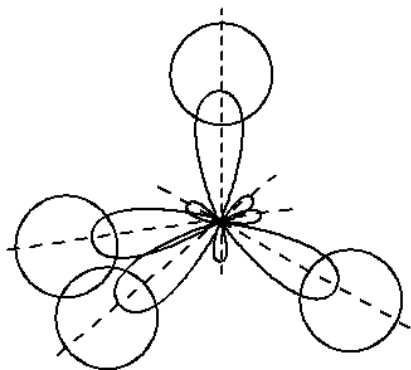
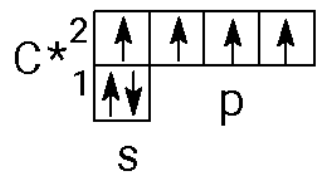
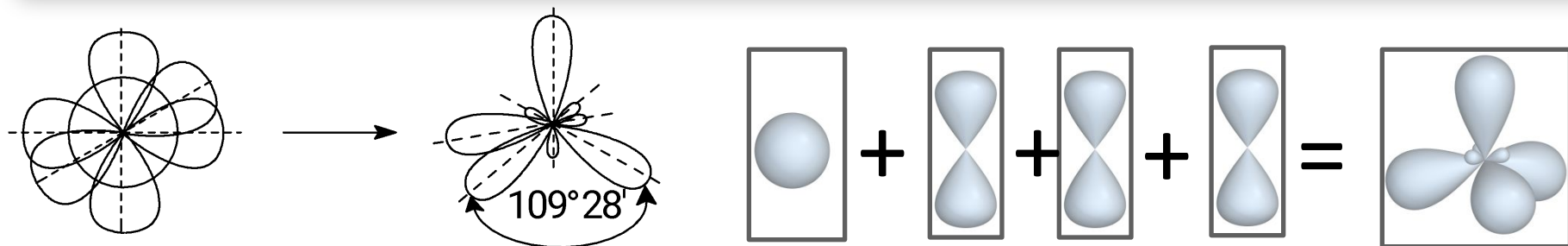
H—Be—H  
линейная молекула

# $sp^2$ -гибридизация

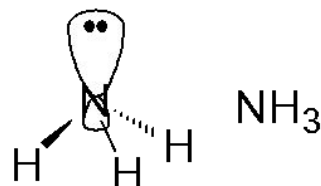
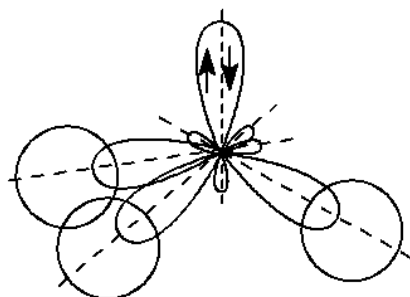
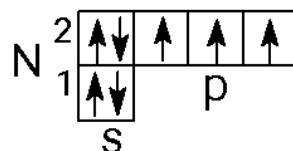


плоская (тригональная)  
молекула

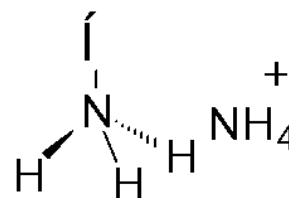
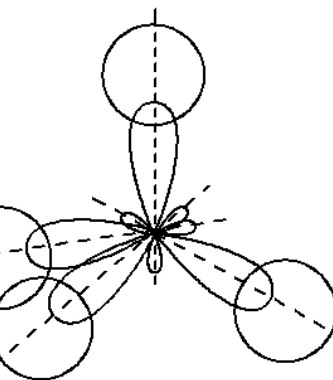
# sp<sup>3</sup>-гибридизация



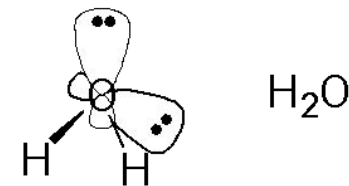
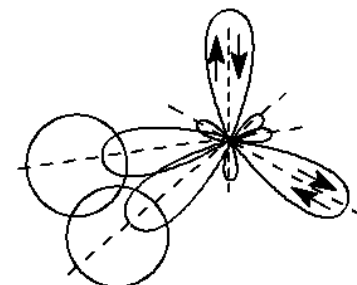
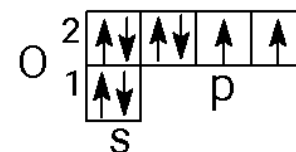
òãòðàýäð



ï èðàì èää



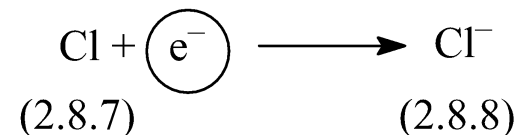
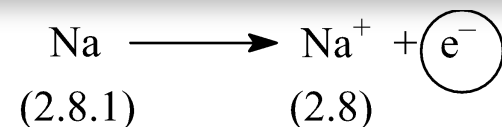
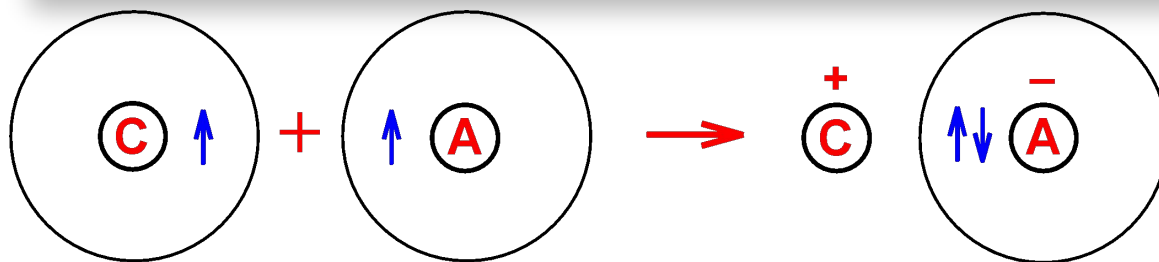
òãòðàýäð



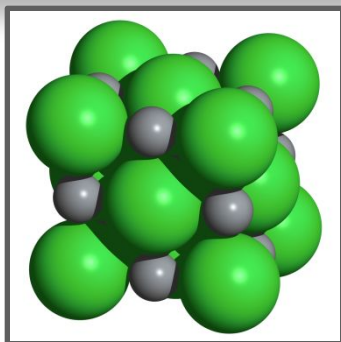
óæî âàý ì î èãéóèà



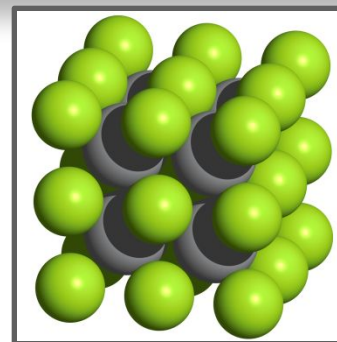
**Ионная связь** — связь, образованная за счет электростатического притяжения между ионами в результате перехода электронов от одного атома к другому. Образуется между атомами, значительно различающимися по электроотрицательности ( $\Delta \text{ЭО} > 1,7$ )



### Ионные кристаллические решетки



Хлорид натрия  
(NaCl)



Фторид цезия (CsF)

**СВОЙСТВА:** 1. Хорошая растворимость в полярных растворителях (вода, кислоты и т.д.).

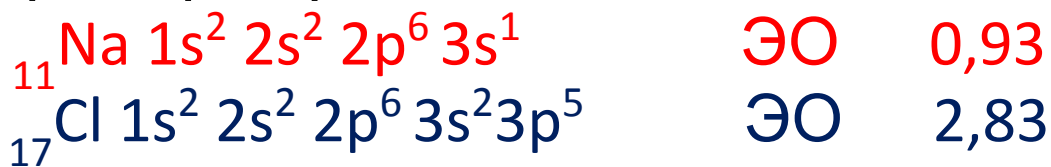
2. При растворении выделяется энергия, так как суммарная энергия образованных связей растворитель-ион больше энергии связи анион-катион.

**Исключение!** Соли азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) при растворении поглощают тепло (растворы охлаждаются)

## Ионная связь

Соединения, которые образовались из ионов, называют гетерополярными или ионными.

Пример образования ионной связи:

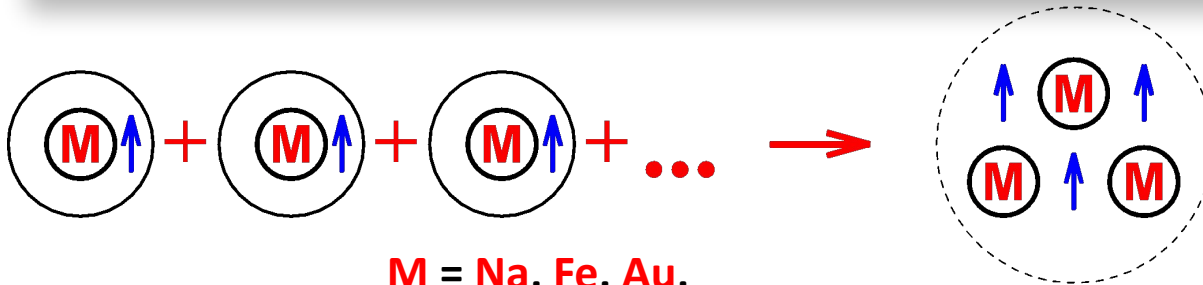


$\Delta\text{ЭО} = 1,9$  связь ионная:



*Ионные соединения состоят из отдельных молекул только в парообразном состоянии. В кристаллическом состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов. В обычных условиях ионные соединения представляют собой кристаллические вещества с высокими температурами плавления и кипения.*

**Металлическая связь** — существует в металлах и сплавах. Катионы и атомы металлов находятся в узлах кристаллических решеток, а между ними — валентные электроны, образующие "электронный газ"

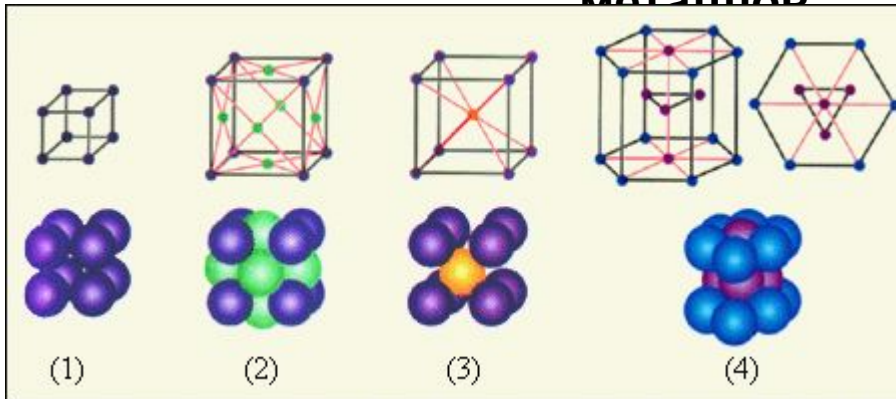
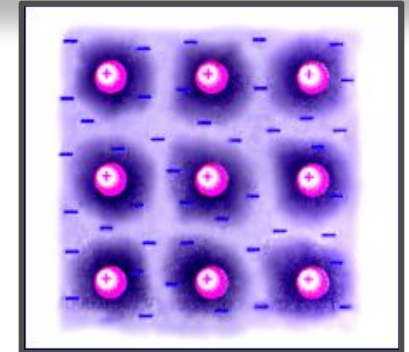


$M = \text{Na, Fe, Au,}$

...

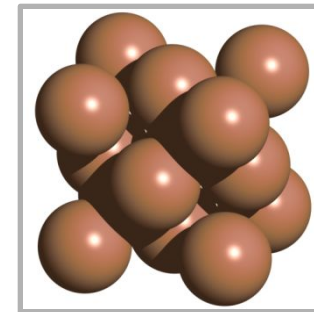
**Кристаллические решетки**

**металлов**

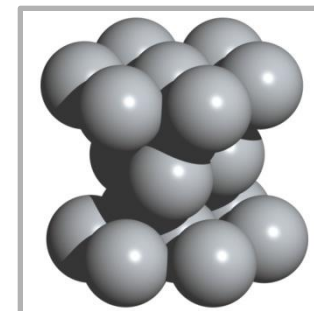


**Простые кристаллические решетки:**

- 1 – простая кубическая решетка;
- 2 – гранецентрированная кубическая решетка;
- 3 – объемноцентрированная кубическая решетка;
- 4 – гексагональная решетка

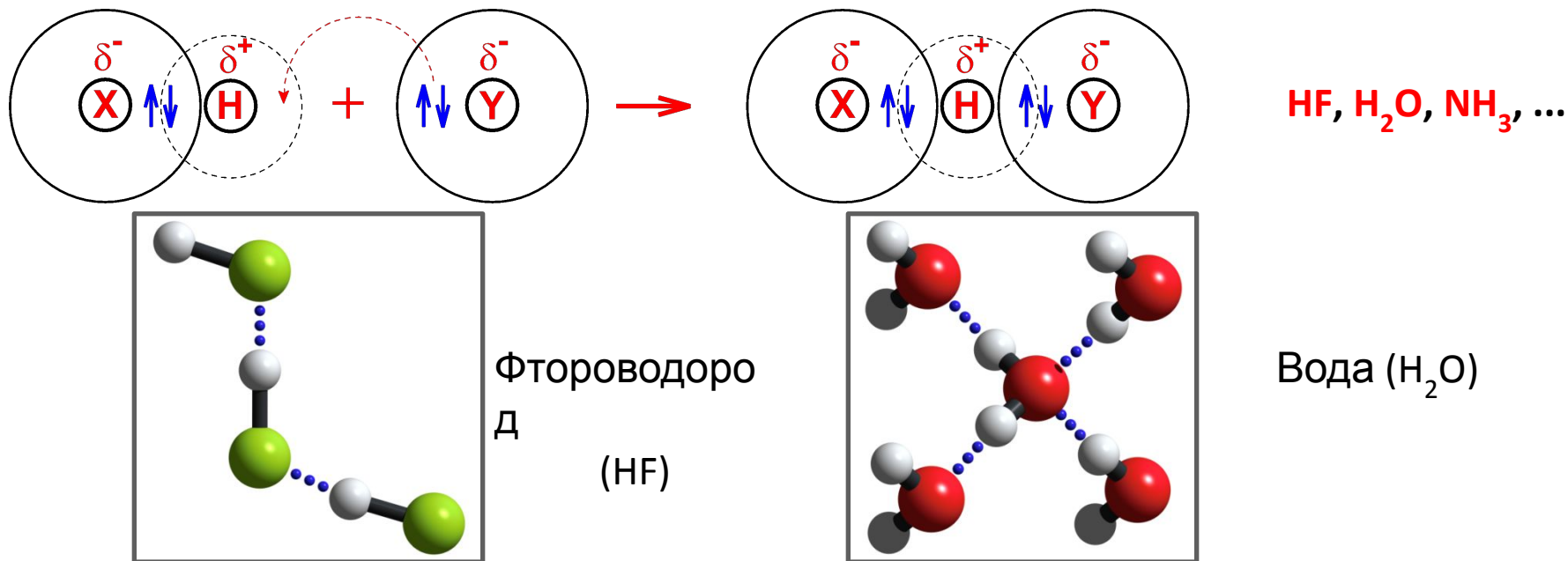


Медь (Cu)



Цинк (Zn)

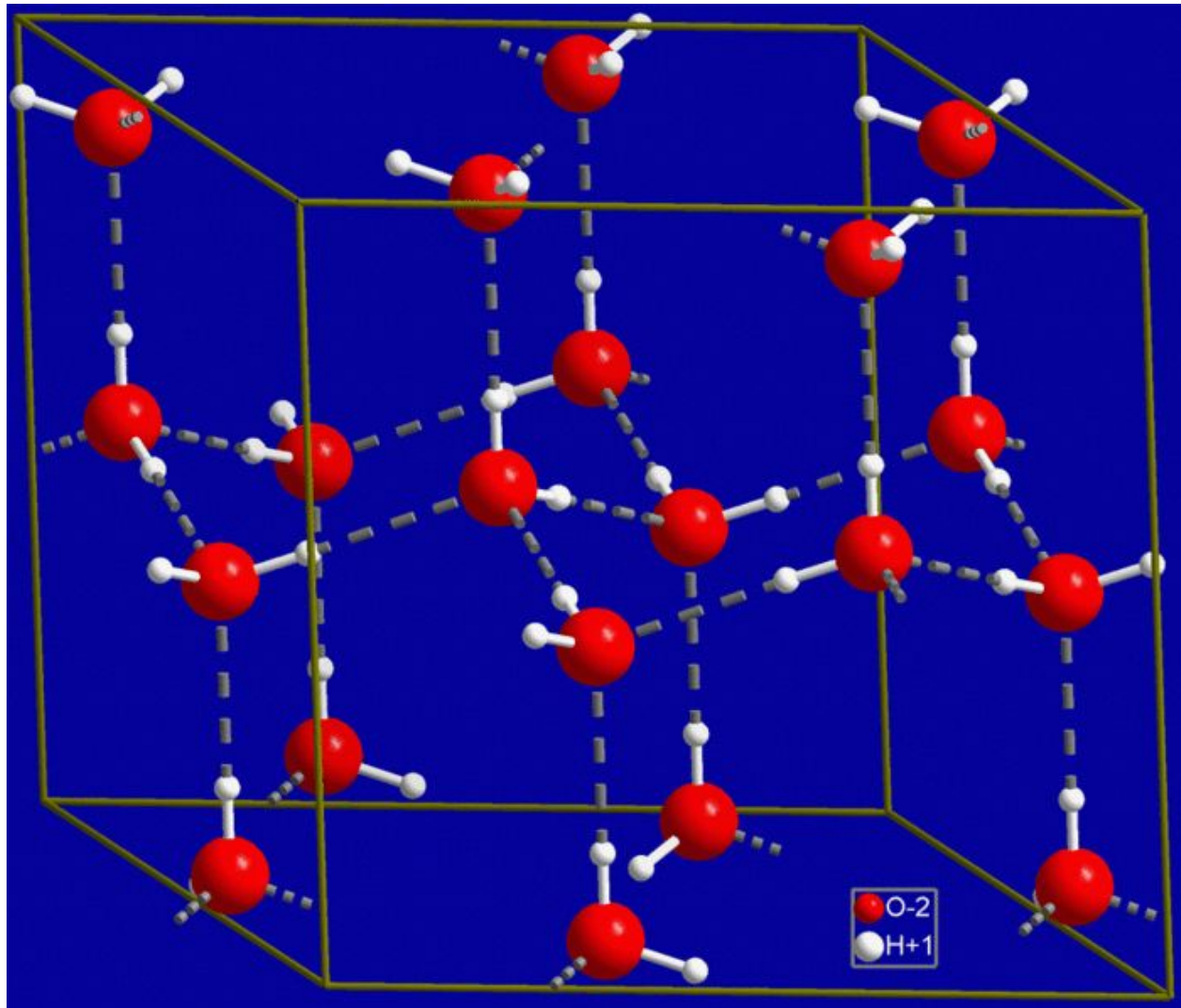
**Водородная связь** — слабая химическая связь, образующаяся между атомом водорода, ковалентно связанным с электроотрицательным атомом (обычно F, O, N) и несущим частичный положительный заряд, и другим сильно электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную пару электронов (обычно F, O, N)



### Факторы, влияющие на прочность водородной связи

Прочность водородной связи зависит от полярности комплекса: от ~ 6 кДж/моль для комплексов молекул галогеноводородов с инертными газами до 160 кДж/моль для ион-молекулярных комплексов (АНВ)<sup>±</sup>; для комплекса H<sub>2</sub>O•H•OH<sub>2</sub><sup>+</sup> образованного H<sub>2</sub>O и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> — 132 кДж/моль в газовой фазе.

# Кристаллическая решетка льда



# Квантомеханические теории связи

Математическая сущность теории состоит в построении молекулярных орбиталей на основе сложения или вычитания орбиталей атомов, образующих молекулу.

Основной смысл метода МО ЛКАО можно свести к следующим положениям:

Электроны в молекуле распределены по МО, также как в атоме, по АО.

Число МО равно общему числу АО, которые участвуют в образовании связей.

Часть МО образуется сложением АО. Эти орбитали называются *связывающими*. Энергия связывающих орбиталей ниже, чем энергия исходных атомных орбиталей. Электронная плотность связывающей МО сосредоточена между ядрами.

Другая часть образуется вычитанием. Такие МО имеют энергию выше энергии исходных АО и называются *разрыхляющими*. Электронная плотность в этом случае сосредоточена за ядрами связывающихся атомов.

Например: при сложении двух *s*-орбиталей образуется две МО –  $\sigma_{\text{св}}$  и  $^*\sigma_{\text{разр}}$ ; трех *p*-орбиталей одного атома и 3-х *p*-орбиталей другого атома образуется 6 МО: две  $\sigma$  и четыре  $\pi$ , из которых половина связывающих и половина разрыхляющих.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

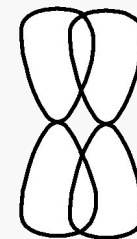
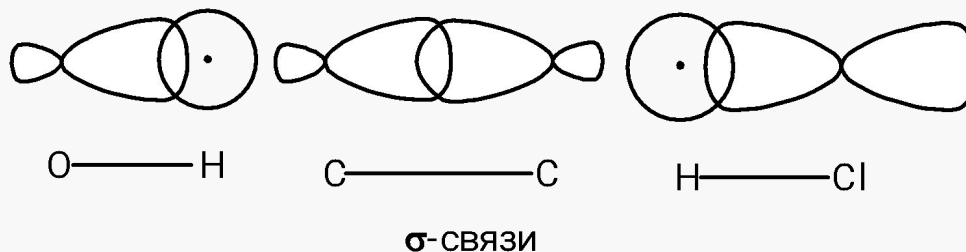
1. Химическая связь – результат перехода электронов с атомных орбиталей (АО) на новые энергетические уровни – молекулярные орбитали ( $\sigma$ ,  $\pi$ )



Роберт  
Сандерсон  
Малликен  
1896 – 1985



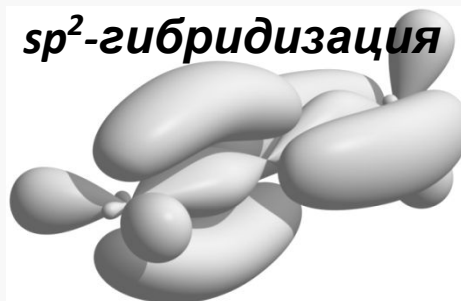
Джон Эдвард  
Леннард-Джонс  
1894 – 1954



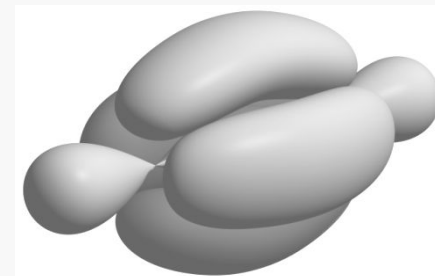
$\pi$ -СВЯЗЬ

**Молекула  $CO_2$ :**  
**двойные связи,  $sp$ -  
и**

**$sp^2$ -гибридизация**



**Молекула  $N_2$ :**  
**тройная связь,  
 $sp$ -гибридизация**



2. Для того, чтобы АО комбинировали с образованием МО, они должны иметь близкую энергию, перекрываться в значительной степени и иметь одинаковую симметрию относительно линии связи.

3. Сумма АО исходных атомов равна числу МО образующейся частицы

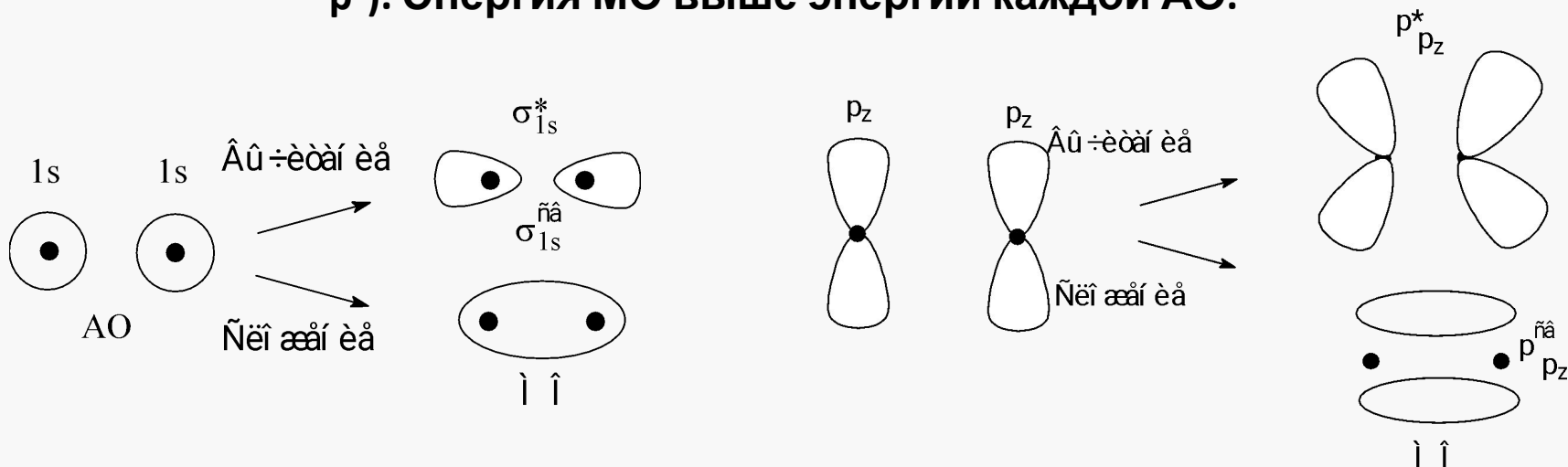


3. МО в большинстве случаев многоцентровые, т.к. частицы образованы двумя и более атомами. В первом приближении МО представляют собой линейную комбинацию АО (МО ЛКАО).

4. Молекула (и любая иная многоатомная частица) – единое целое, каждый электрон движется в поле всех ядер. Между атомами действуют силы *притяжения* и *отталкивания*.

Силы притяжения больше сил отталкивания: сложение АО, область связывания (повышение электронной плотности между атомами,  $s^{CB}$ ,  $p^{CB}$ ). Энергия МО ниже энергии каждой АО.

Силы отталкивания преобладают – вычитание АО. Электронная плотность концентрируется за ядрами, образуется разрыхляющая МО ( $s^*$ ,  $p^*$ ). Энергия МО выше энергии каждой АО.

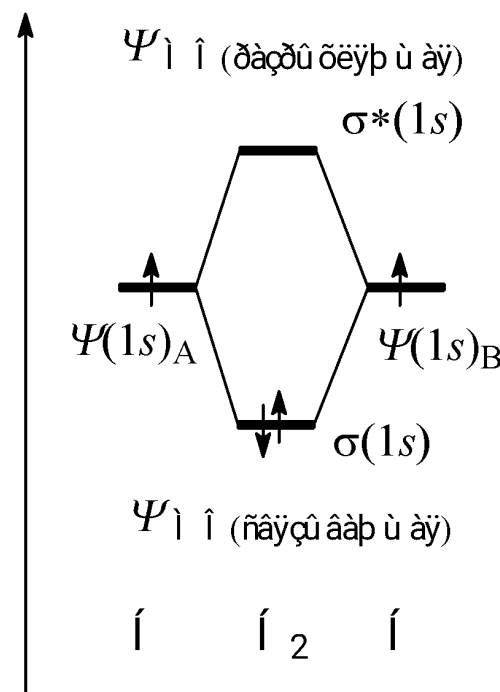
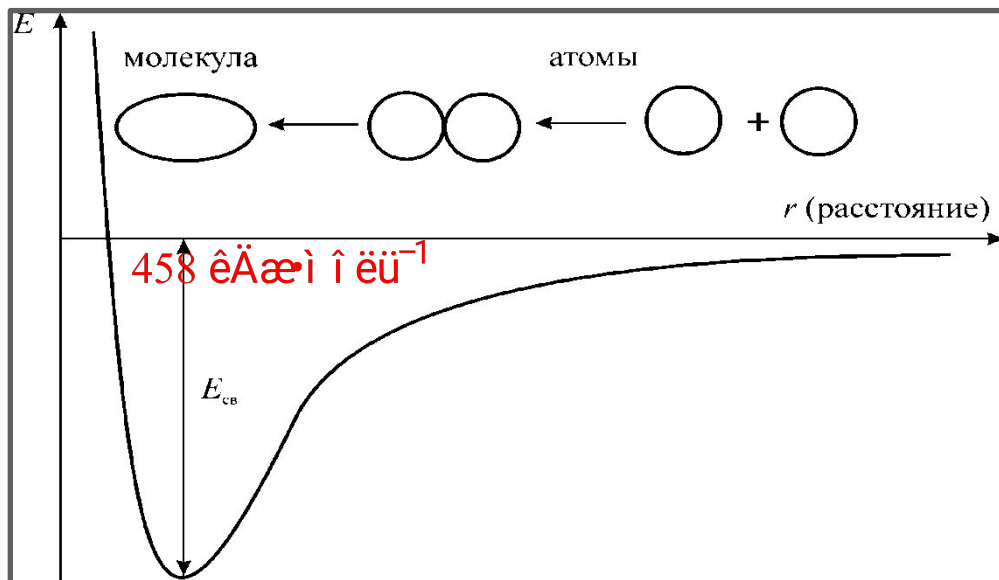




# Энергия связи. Образование двухатомной молекулы $H_2$

Для достижения стабильной  $s$ -оболочки атом водорода ( $1s^1$ ) может:

1. Захватить электрон и стать анионом  $H^-$  с электронной конфигурацией  $1s^2$
2. Обобществить электроны с другим атомом (молекула  $H_2$ )

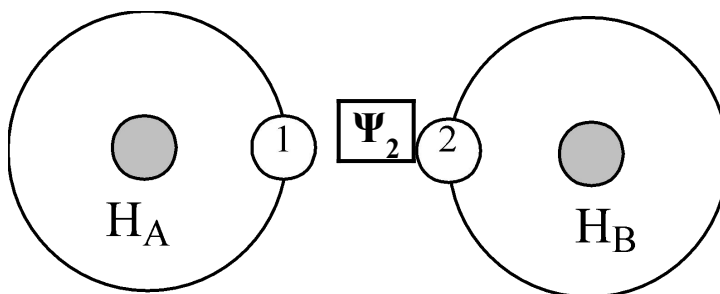
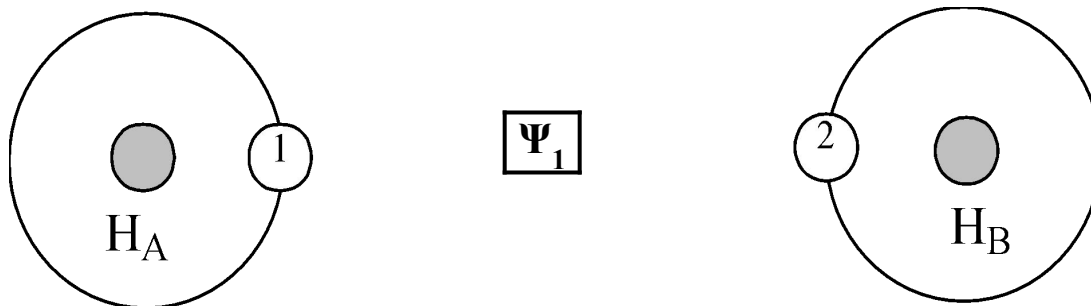


Порядок связи – мера взаимодействия между атомами

$$\text{ПС} = 0.5 \cdot (\text{число связывающих электронов} - \text{число разрыхляющих электронов})$$

# ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ $H_2$ : ИСХОДНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В теории Валентных связей (ВС) электроны распределяются по двухцентровым связывающим орбиталям или оказываются локализованными на отдельных атомах

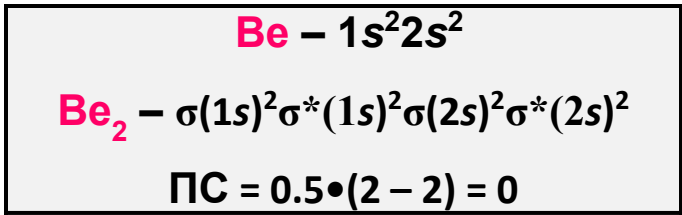
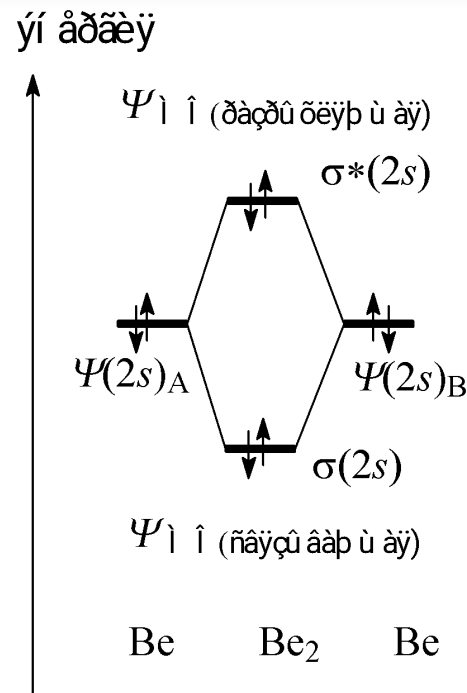
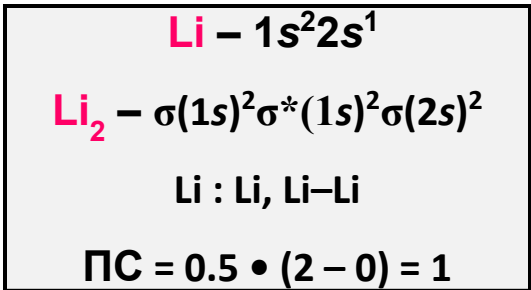
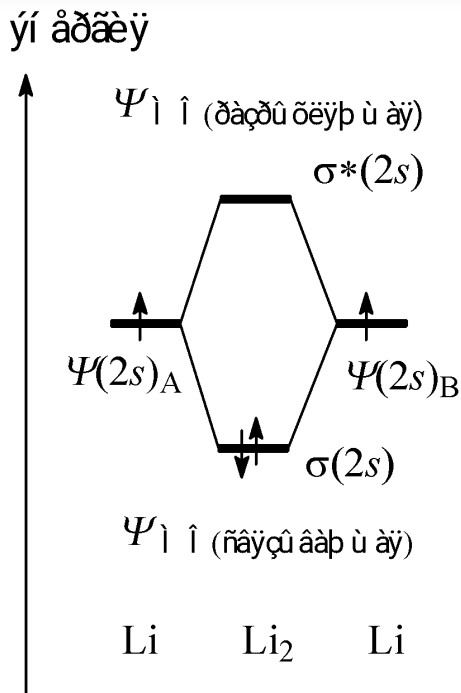


Межъядерное  
расстояние  
**Теор.** 0.087 нм  
Энергия диссоциация  
**Теор.** 303 кДж•моль<sup>-1</sup>

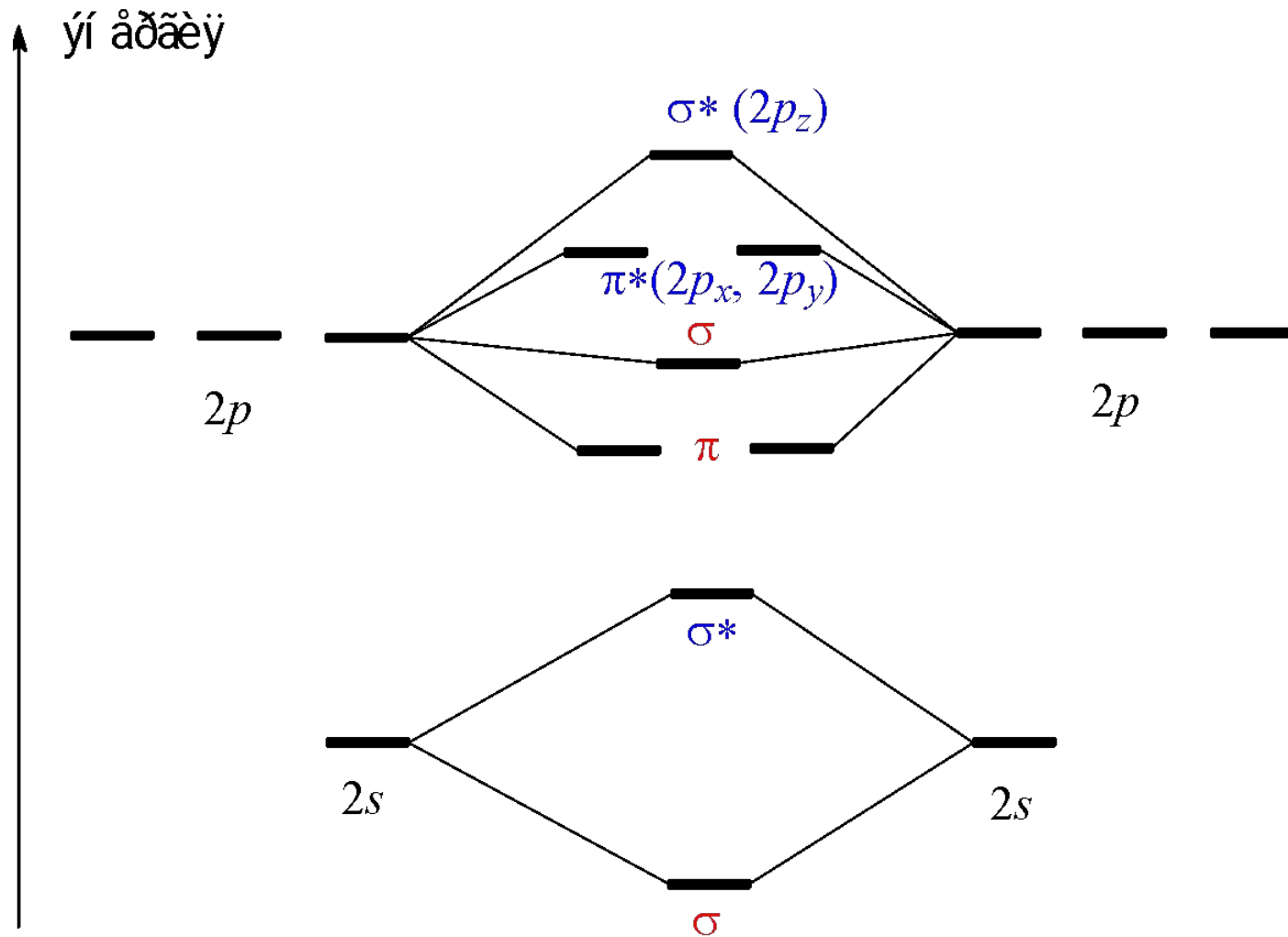
$$\Psi_{\text{КОВ}} = \Psi_1 + \Psi_2$$

Межъядерное  
расстояние  
**Экс.** 0.074 нм  
Энергия диссоциация  
**Экс.** 436 кДж•моль<sup>-1</sup>

# ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ s-ЭЛЕМЕНТОВ (II ПЕРИОД)

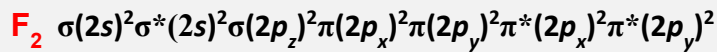
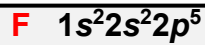
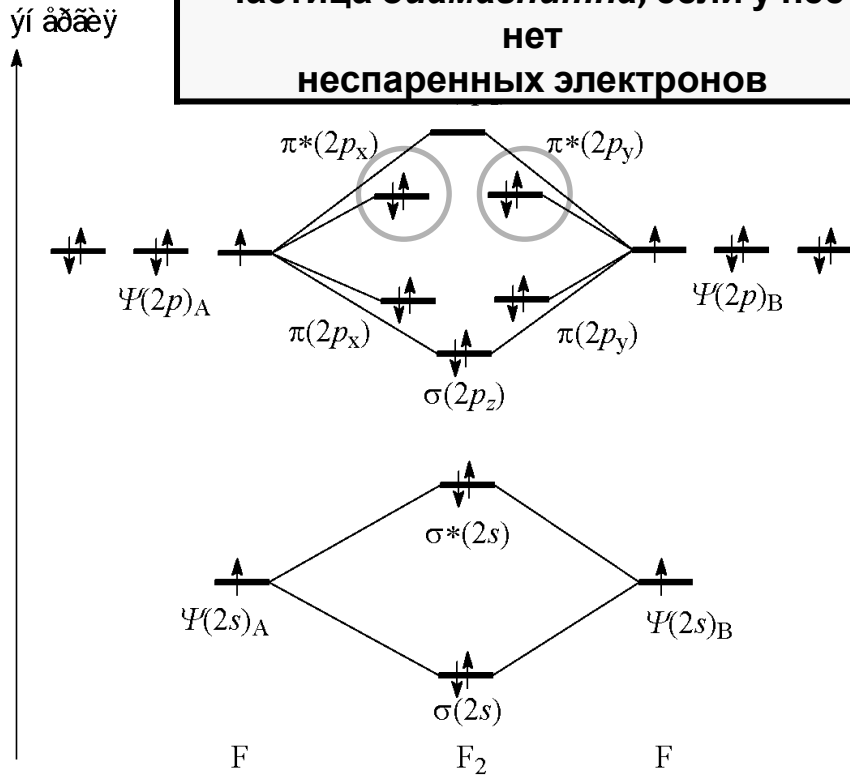


# СМЕШИВАНИЕ ОРБИТАЛЕЙ И $\sigma$ - $\pi$ -ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

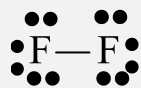


# ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ Р-ЭЛЕМЕНТОВ (II ПЕРИОД)

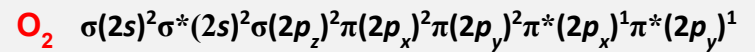
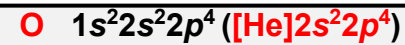
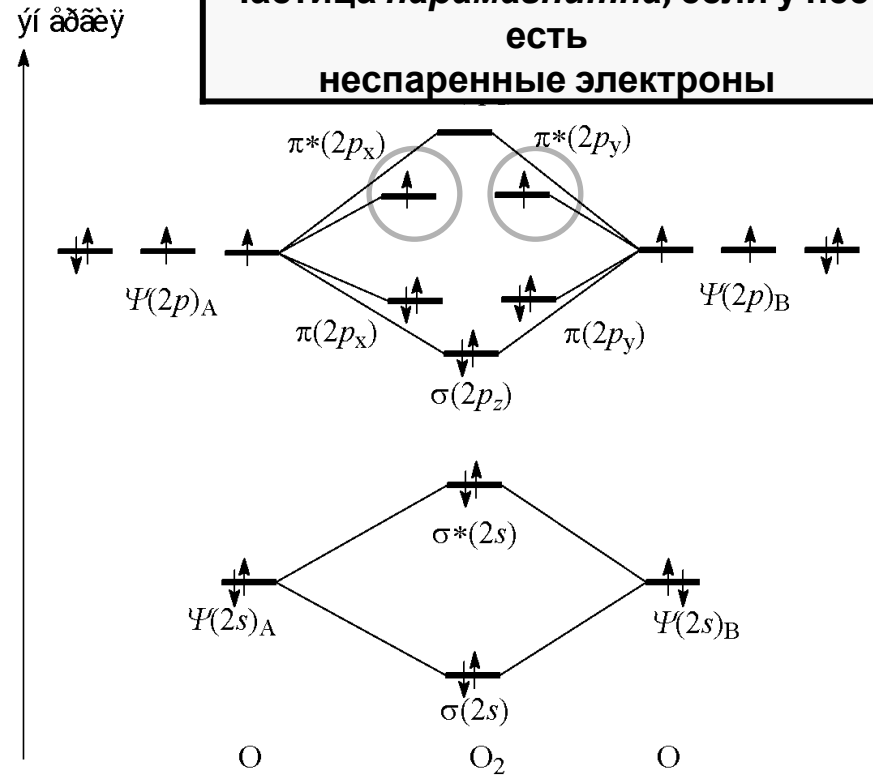
Частица диамагнитна, если у нее нет неспаренных электронов



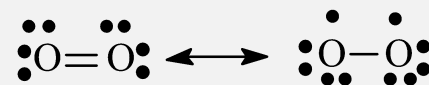
$\text{ПС} = 0.5 \cdot (8 - 6) = 1$

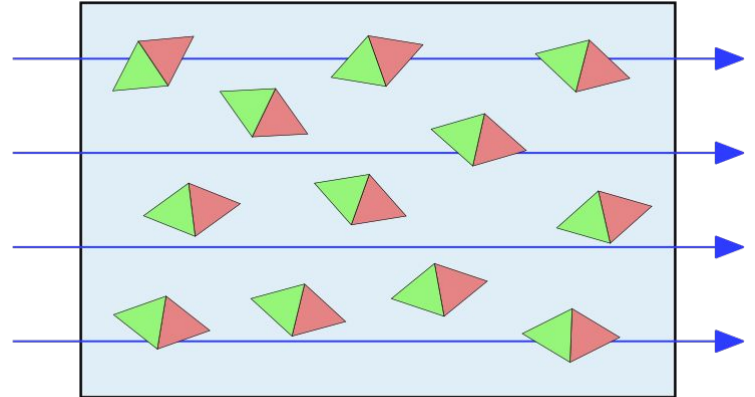
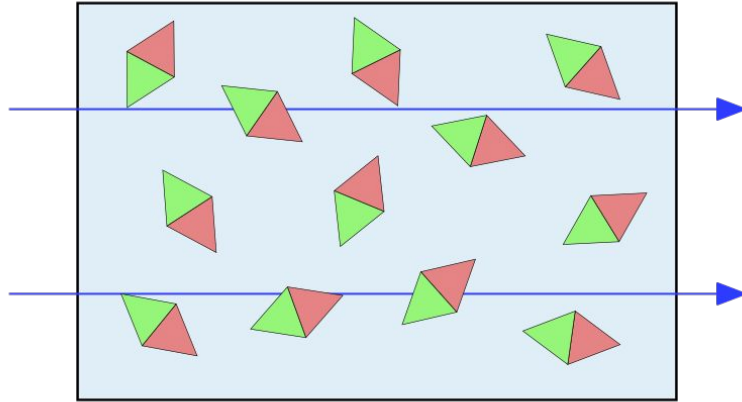
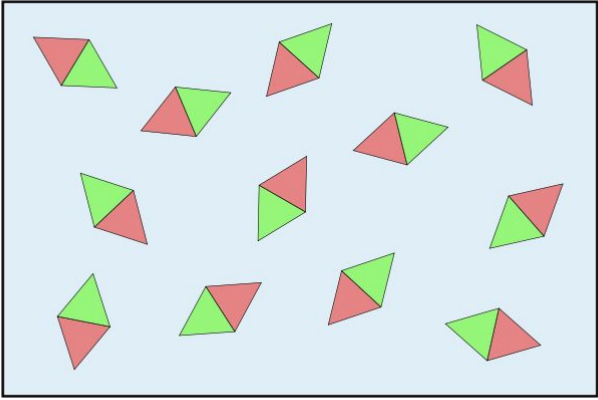


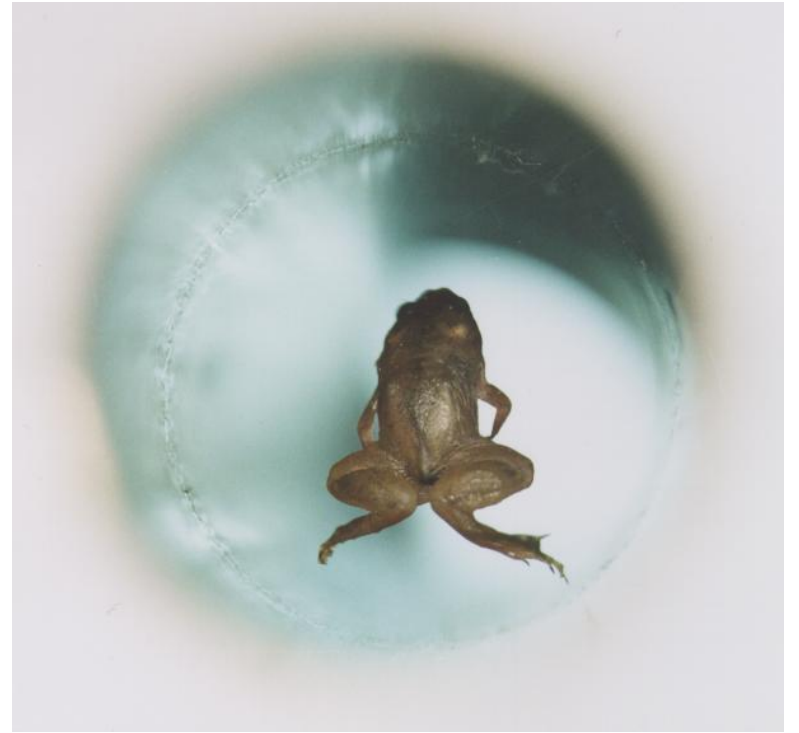
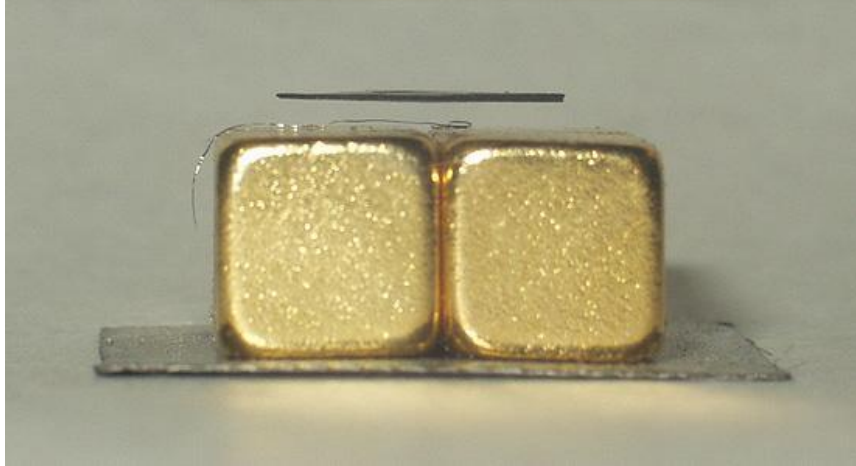
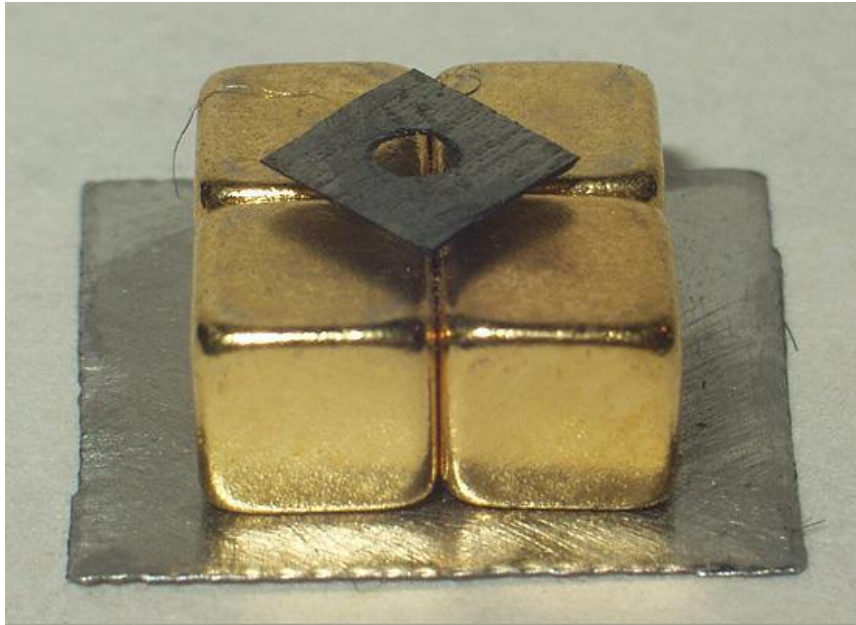
Частица парамагнитна, если у нее есть неспаренные электроны



$\text{ПС} = 0.5 \cdot (8 - 4) = 2$







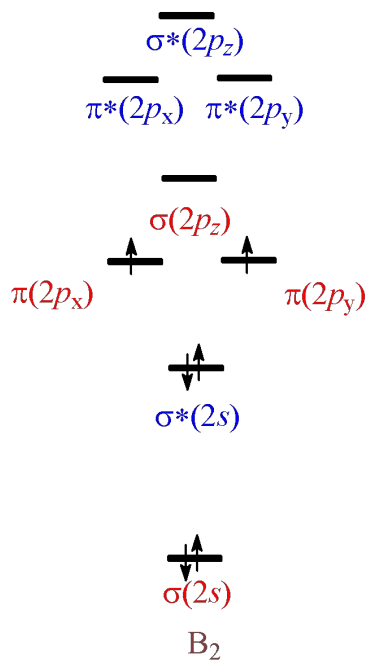
$$B_2 - \sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_x)^1 \pi(2p_y)^1$$

$$\text{ΠC} = 0.5 \cdot (4 - 2) = 1$$

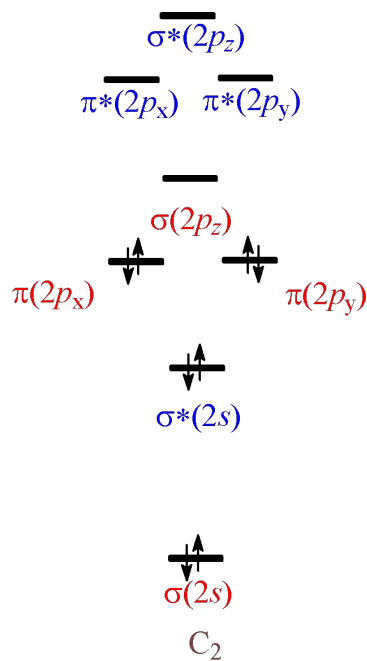
$$N_2 - \sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2 \sigma(2p_z)^2$$

$$\text{ΠC} = 0.5 \cdot (8 - 4) = 2$$

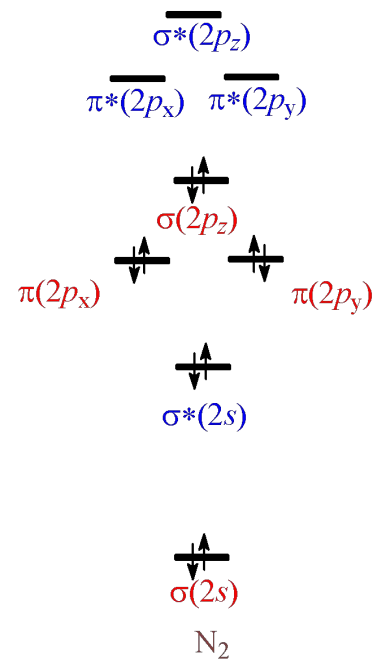
↑ yí ãðãèÿ



↑ yí ãðãèÿ



↑ yí ãðãèÿ



$$C_2 - \sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2$$

$$\text{ΠC} = 0.5 \cdot (6 - 2) = 2$$





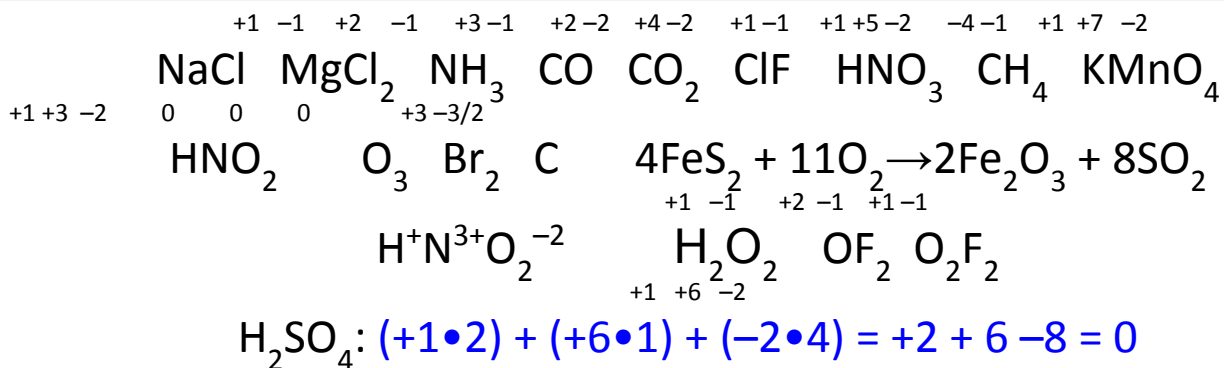
## КАКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ $\text{H}_2$ МОГУТ БЫТЬ ПРЕДСКАЗАНЫ ТЕОРИЕЙ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И МЕТОДОМ МО

Структура Льюиса показывает, что молекула  $\text{H}_2$  имеет одну одинарную ковалентную связь  $\text{H}-\text{H}$  и все валентные электроны в ней спарены

Теория ВС: связь в молекуле  $\text{H}_2$  может быть описана волновой функцией ( $\Psi$ ) с ковалентной и ионной составляющими

Метод МО: связь в молекуле  $\text{H}_2$  носит преимущественно ковалентный характер и осуществляется за счет локализованной связывающей орбитали. Два валентных электрона спарены

**Степень окисления** (*формальный заряд*) — условная величина для записи процессов окисления–восстановления и окислительно-восстановительных реакций, численно равная величине электрического заряда, приписываемого атому в молекуле в предположении, что электронные пары, осуществляющие связь, полностью смещены в сторону более электроотрицательных атомов



**Химическая связь** — совокупность сил, связывающих атомы, ионы или молекулы друг с другом в новые устойчивые образования: молекулы, сложные ионы, ассоциаты

КОВАЛЕНТНАЯ

ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
СВЯЗИ

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ

ИОННАЯ

ВОДОРОДНАЯ

# Степени окисления некоторых неметаллов

Элемент	Степень окисления	Примеры соединений	Элемент	Степень окисления	Примеры соединений
F	-1	Фториды: HF, Na <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	P	-3	PH <sub>3</sub> , PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , P <sup>3-</sup>
O	-2	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , SO <sub>2</sub>		+5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , PCl <sub>5</sub>
	-1	Пероксиды: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>		Промежуточные значения	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>
N	-3	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N <sup>3-</sup>	Si	+4	SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>
	+5	HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Br	-1	HBr, Br <sup>-</sup>
	Промежуточные значения	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> OH, N <sub>2</sub> O, NO, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub>		+5	HBrO <sub>3</sub> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BrF <sub>5</sub>
C	+4	CO <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , CF <sub>4</sub>		Промежуточные значения	BrF, BrF <sub>3</sub>
	-4	CH <sub>4</sub>	I	-1	HI, I <sup>-</sup>
Cl	-1	HCl, Cl <sup>-</sup>		+5, +3, +1	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ICl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ICl
	+7	HClO <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		+7	HIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> , IF <sub>7</sub>
	Промежуточные значения	ClO <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Se, Te	-2	H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> Te
S	-2	H <sub>2</sub> S, S <sup>2-</sup>		+4	SeO <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub>
	+4	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		+6	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , Te(OH) <sub>6</sub>
	+6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SF <sub>6</sub>	As, Sb	-3	AsH <sub>3</sub> , SbH <sub>3</sub>
	Промежуточные значения	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>		+3	AsCl <sub>3</sub> , SbCl <sub>3</sub>
				+5	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>

