

Лекция 12

Химическая

СВЯЗЬ

ПЛАН

**12.1 Химическая связь
и ее типы.**

12.2 Ковалентная связь.

12.3 Водородная связь.

12.1 **Химическая**

СВЯЗЬ – результат
взаимодействия двух или
более атомов, приводящий
к образованию **устойчивой**
многоатомной системы.

**Природа сил, действующих
в многоатомных системах,
электрическая: притяжение
разноименно заряженных
частиц. Носителями
зарядов в веществе
являются ядра и электроны.**

**По характеру
распределения
заряженных частиц в
веществе различают
несколько типов
химической связи.**

Тип связи	Примеры	Энергия связи, кДж/моль
Ковалент- ная	H - H H - Cl	200 - 800
Ионная	Na⁺ Cl⁻	40 - 400
Металличес- кая	Fe Fe Al Al	

Силы межмолекулярного взаимодействия

<p style="text-align: center;">Водородная связь</p>	$\begin{array}{ccccccc} \dots & \text{H} & \text{---} & \text{O} & \dots & \text{H} & \text{---} & \text{O} & \dots \\ & & & & & & & & \\ & & & \text{H} & & & & \text{H} & \end{array}$	<p style="text-align: center;">4 - 40</p>
<p style="text-align: center;">Ион – дипольное взаимодействие</p>	$\text{Na}^+ (\text{H}_2\text{O})_n$	<p style="text-align: center;">4 - 40</p>
<p style="text-align: center;">Диполь – дипольное взаимодействие</p>	$\text{SO}_2 \cdots \text{SO}_2$	<p style="text-align: center;">0,4 - 4</p>
<p style="text-align: center;">Дисперсионные силы</p>	$\text{He} \dots \text{He}$	<p style="text-align: center;">4 - 40</p>

**Энергия связи (E ,
кДж/моль) – это**

**энергия, необходимая для
разрыва химической
связи в одном моль
вещества, находящегося в
газообразном состоянии.**

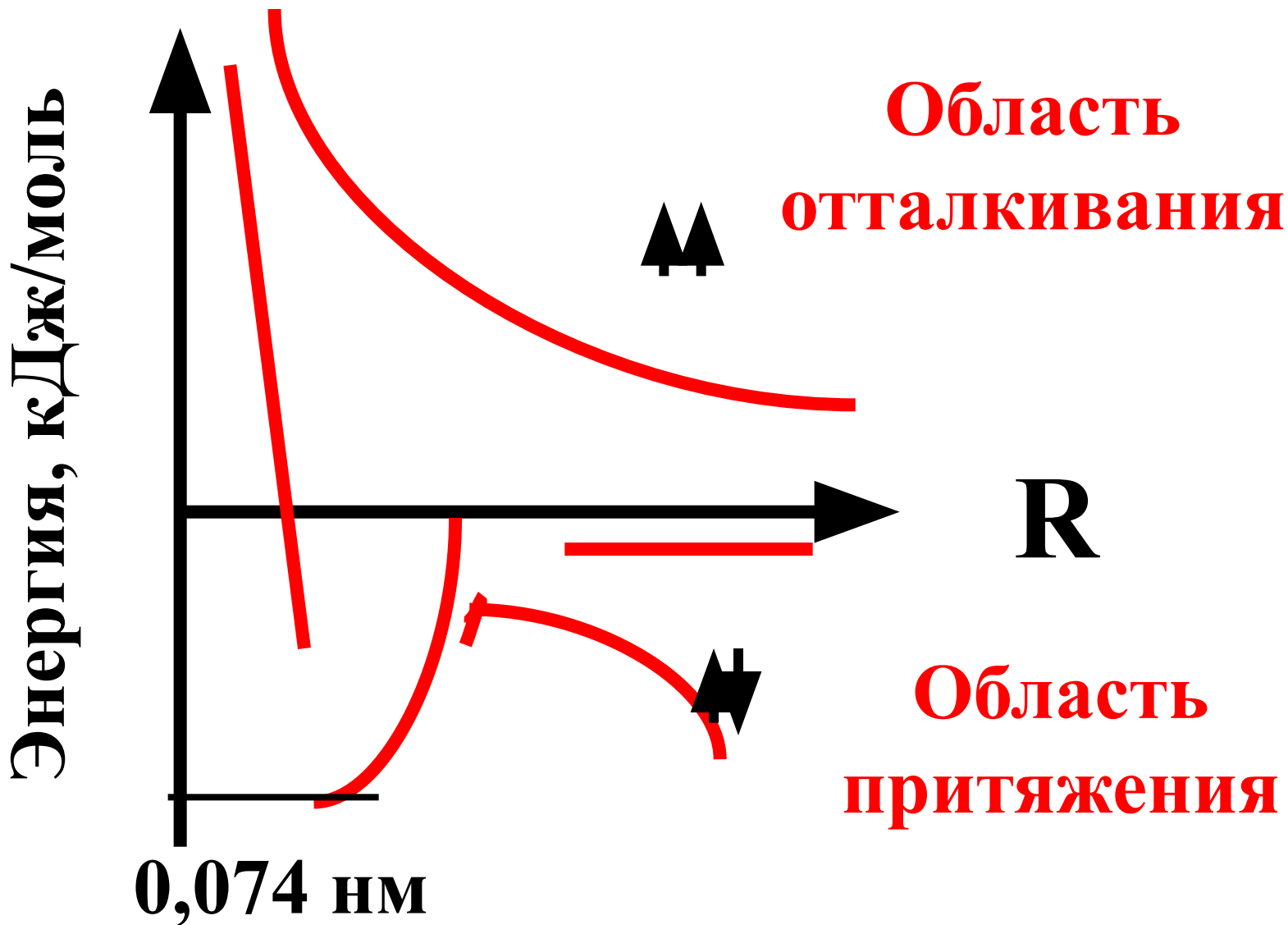
**Чем больше
энергия связи,
тем прочнее
химическая
связь.**

Энергетический подход к описанию химической связи

Образование химической связи энергетически выгодно, так как энергия связанной системы меньше, чем суммарная энергия изолированных атомов: $A + B \rightarrow AB$

$$E(A) + E(B) > E(AB)$$

Кривая потенциальной энергии молекулы H_2



**0,074 нм – это длина
связи в молекуле**

**H_2 . Длина связи –
это расстояние
между атомами в
молекуле.**

**12.2 Ковалентная связь
(КС) – самый
распространенный тип
химической связи. В
органических соединениях
практически все связи
являются ковалентными.**

**Существует два
квантово-механических
подхода к описанию
КС: метод валентных
связей (ВС) и метод
молекулярных
орбиталей (МО).**

12.2.1 Основные положения метода ВС.

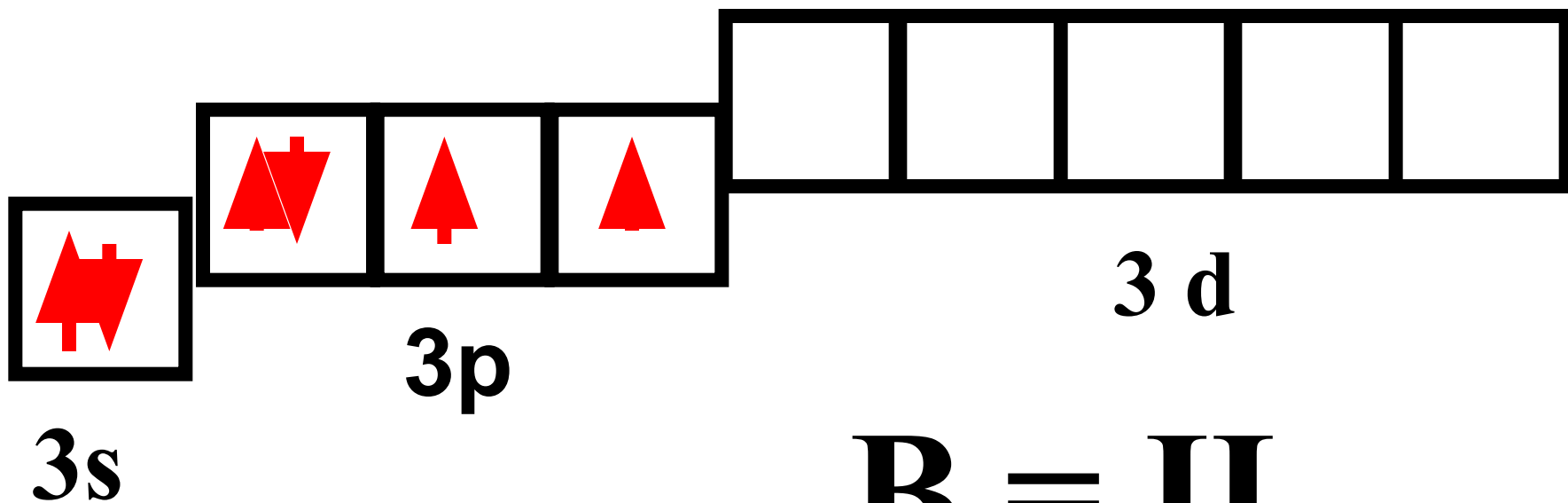
**1. В образовании КС
участвуют только
валентные электроны.**

**Валентными называются
электроны, наиболее
удаленные от ядра.**

Валентность атома
можно предсказать по
числу неспаренных
электронов в его
стационарном и
возбужденных
состояниях.

Валентные возможности атома серы

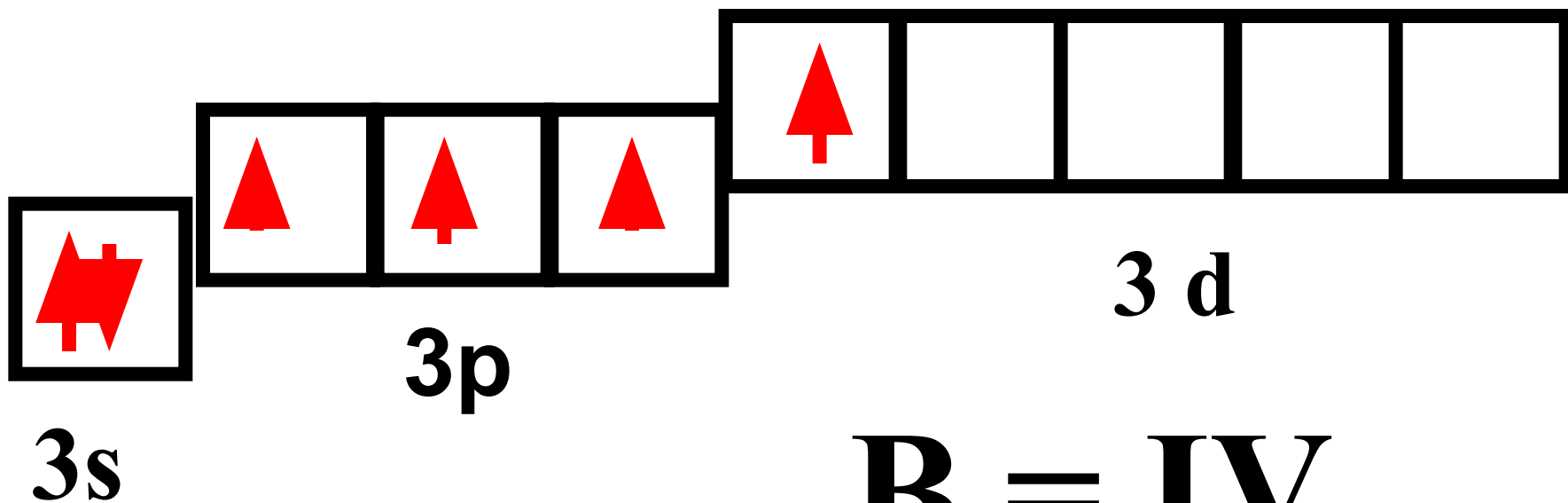
Стационарное состояние атома



V = II

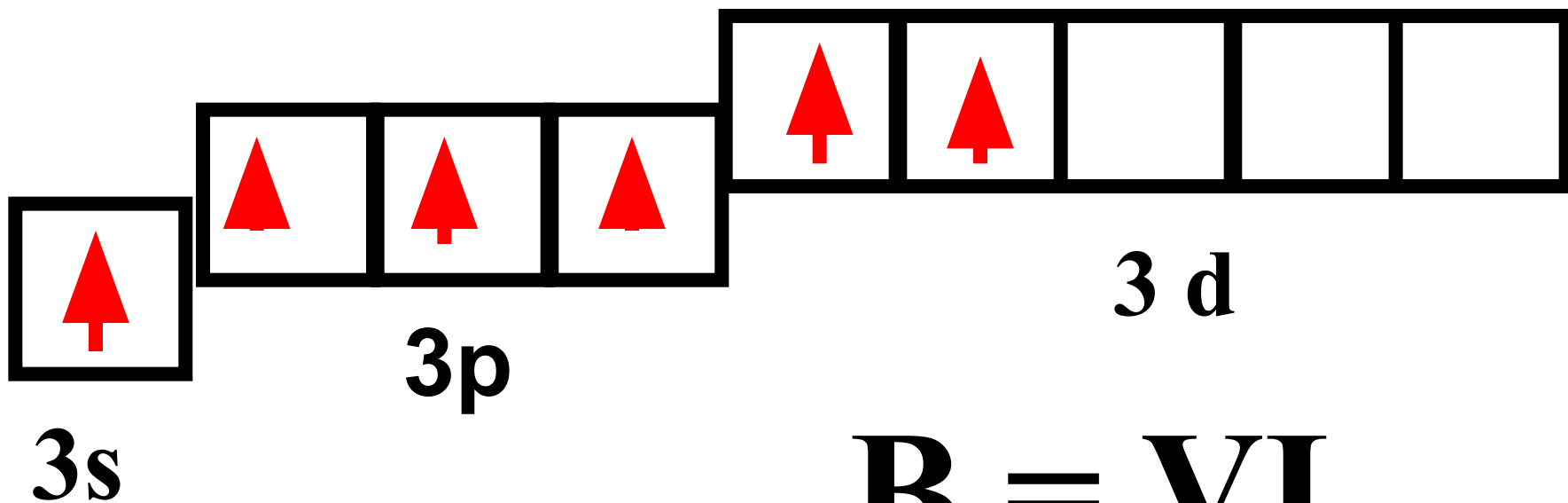
Валентные возможности атома серы

Возбужденное состояние атома-1



Валентные возможности атома серы

Возбужденное состояние атома-2



2. Единичную КС образуют 2 электрона с антипараллельными спинами, принадлежащими двум атомам (общая электронная пара).

Ковалентная связь —

это химическая связь,

образованная при

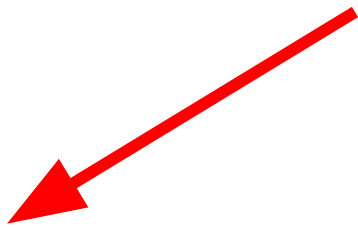
помощи общих

электронных пар,

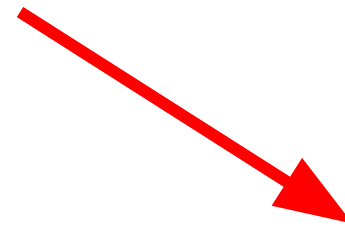
принадлежащих двум

или более атомам.

Механизм образования КС

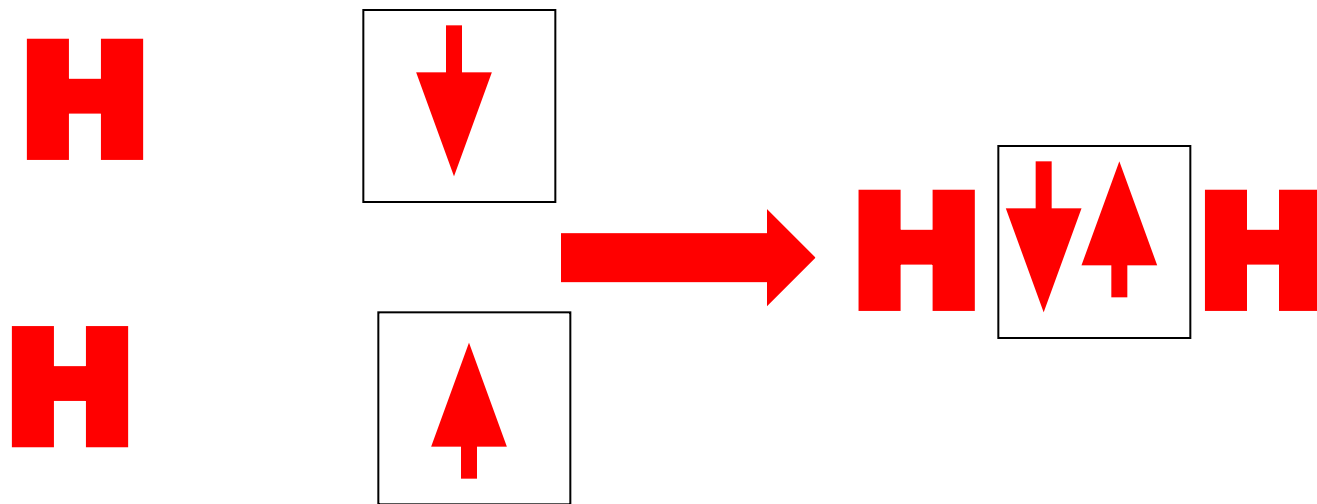


**Обмен-
ный**



**Донорно-
акцептор-
ный**

**Обменный механизм –
обобществление
неспаренных электронов
взаимодействующих атомов**



Донорно-акцепторный

механизм –

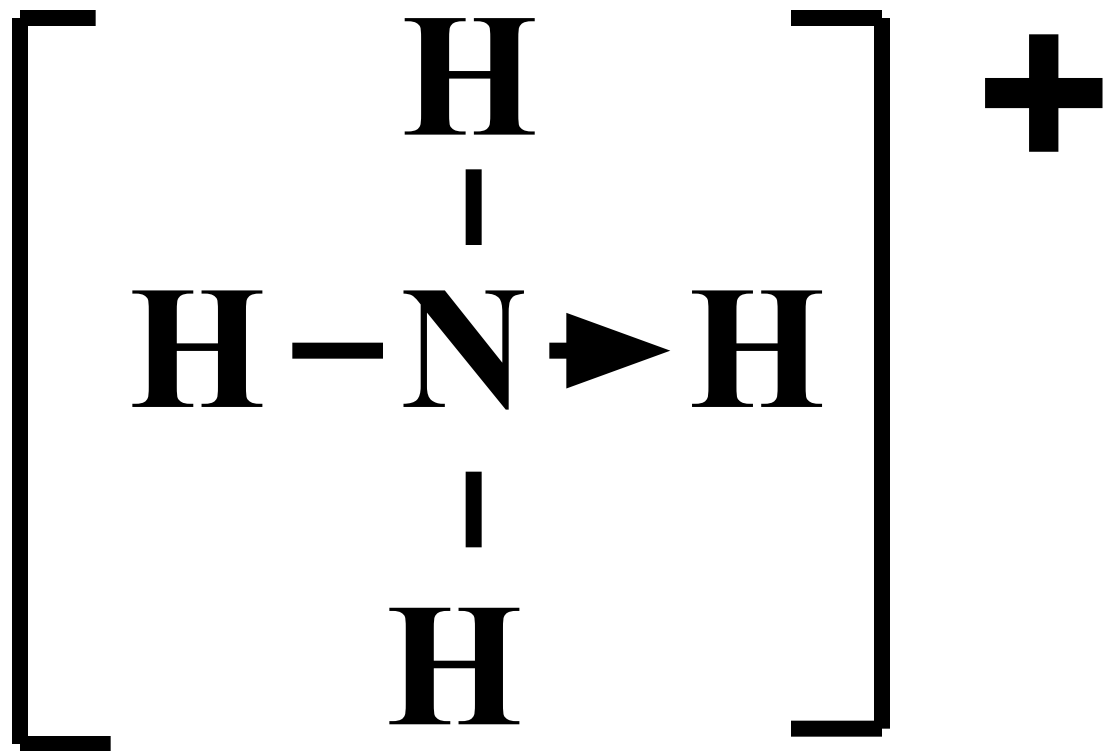
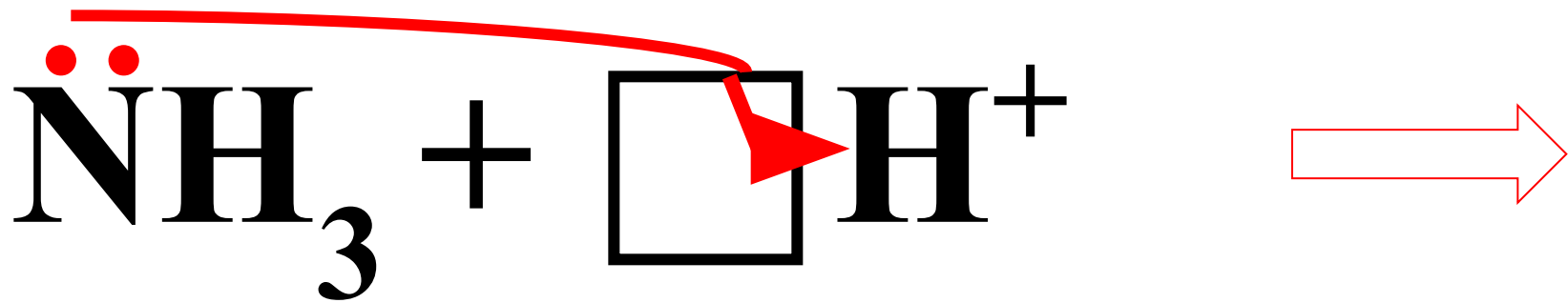
атом-донор отдает

неподеленную

электронную пару на

вакантную орбиталь

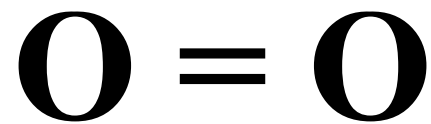
атома-акцептора



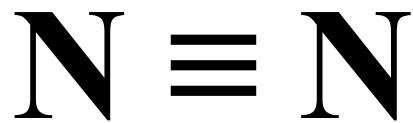
**Кратность связи (n)
равна числу общих
электронных пар:**



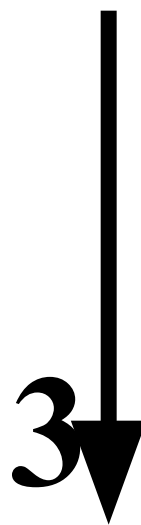
$$n = 1$$



$$n = 2$$



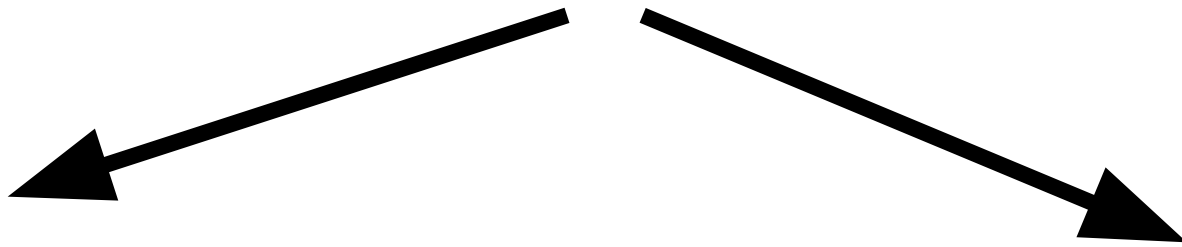
$$n = 3$$



**Увеличение
прочности
связи**

3. С точки зрения волновых представлений, образованию общей электронной пары соответствует перекрывание АО взаимодействующих атомов.

Способы перекрывания АО



Осевое

Боковое

Ось молекулы –

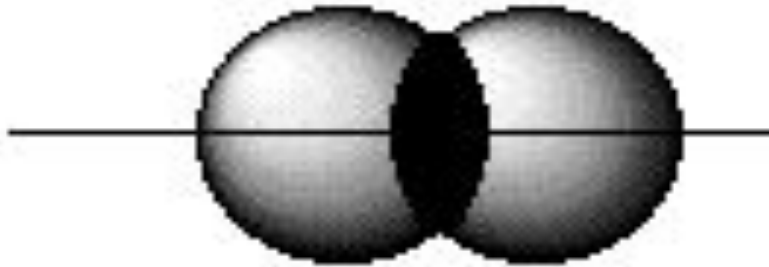
это условная

линия,

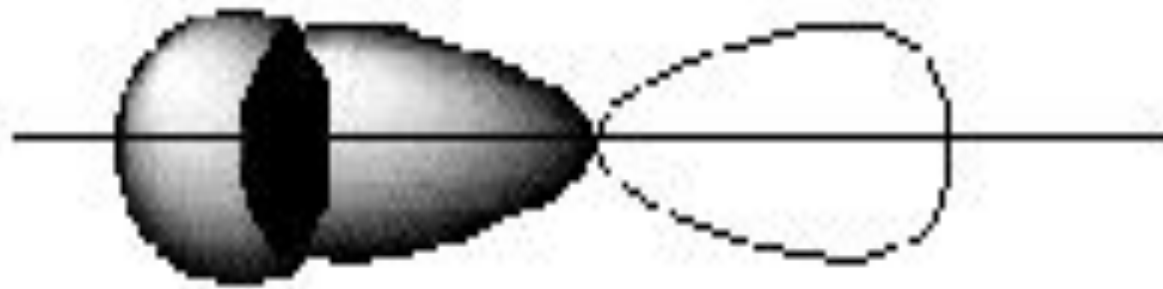
соединяющая ядра

атомов в молекуле

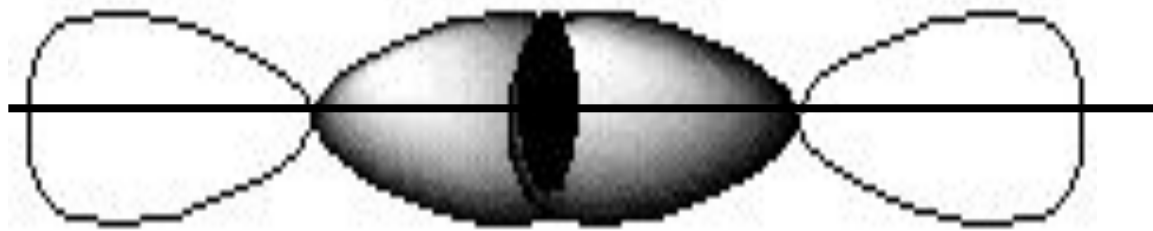
Способы осевого перекрывания АО



s - s



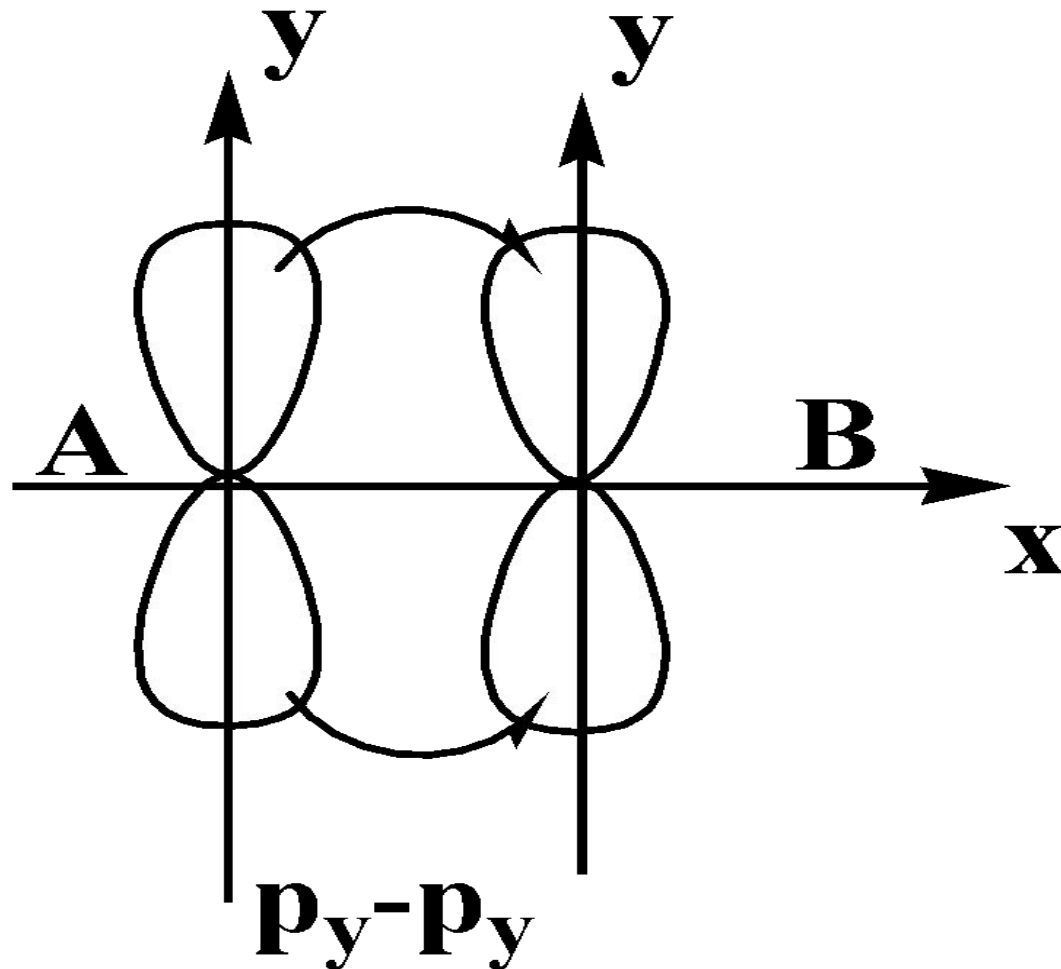
s - p_x



p_x - p_x

**При осевом
перекрывании орбиталей
образуется
разновидность
ковалентной связи,
называемая σ -связью.**

Способы бокового перекрывания АО



**При боковом
перекрывании
орбиталей образуется
разновидность
ковалентной связи,
называемая**

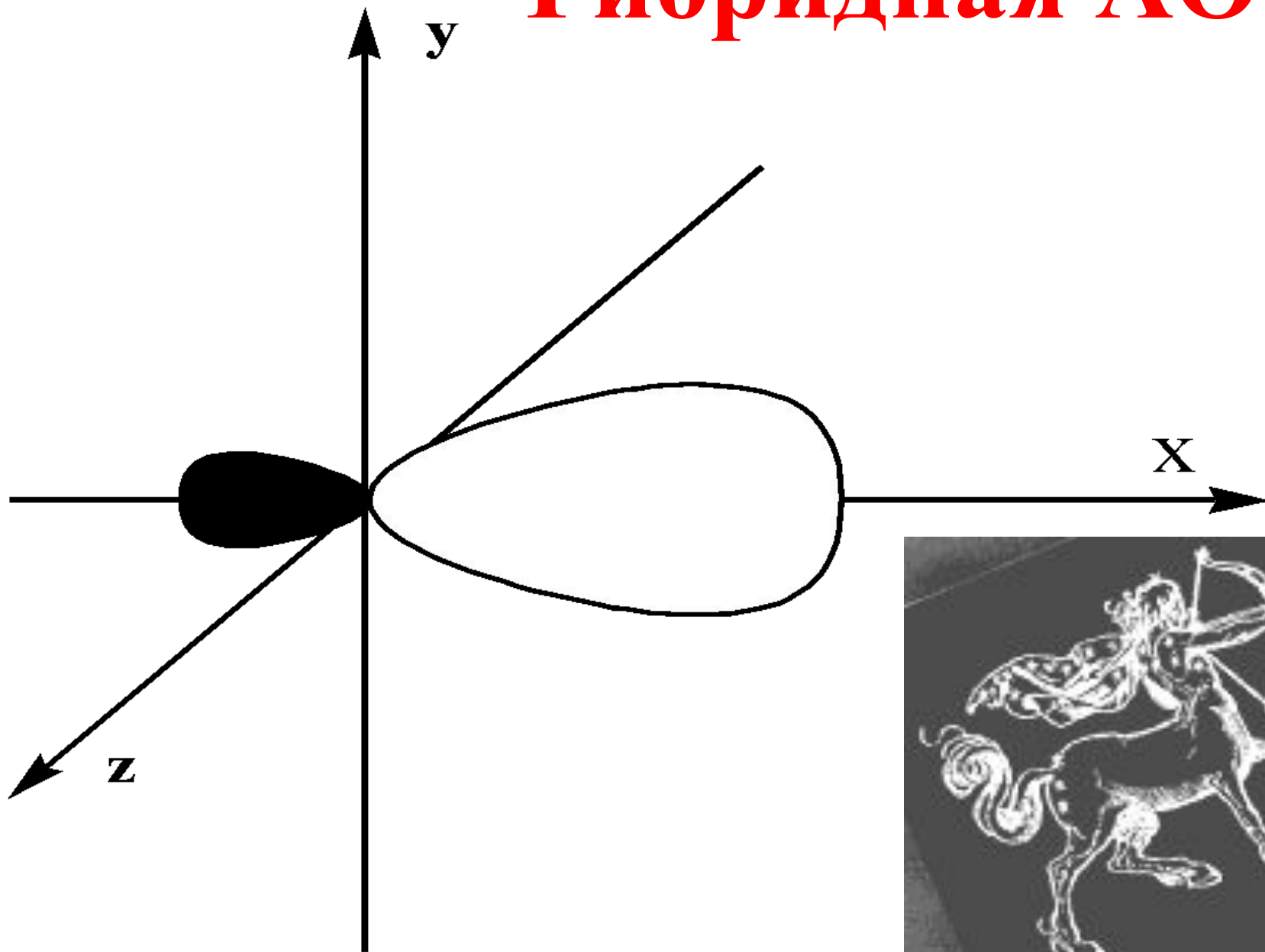
π - СВЯЗЬЮ

**Чем сильнее
перекрываются
орбитали, тем прочнее
КС. Вот почему
 σ -связи прочнее π -
связей.**

**4. Если в молекуле
три и более атомов,
то орбитали ее
центрального атома,
как правило,
гибридизованы.**

Гибридизация –
выравнивание
орбиталей атома по
форме и энергии в
процессе
образования КС.

Гибридная АО



Гибридизация-
энергетически
выгодный процесс,
обеспечивающий
максимальное
перекрытие АО.

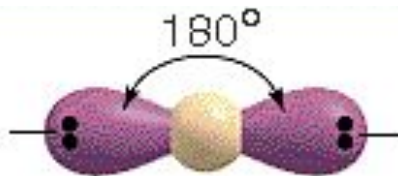
**Тип
гибриди-
зации**

**Форма
гибридных
орбиталей**

**Геометрия
молекулы**

Примеры

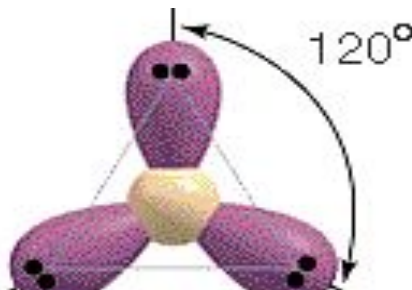
sp



линейная

BeCl_2

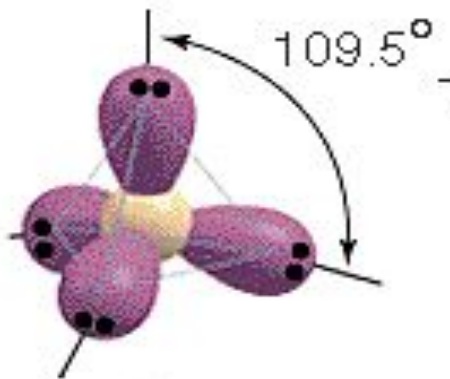
sp^2



тригональная

BCl_3

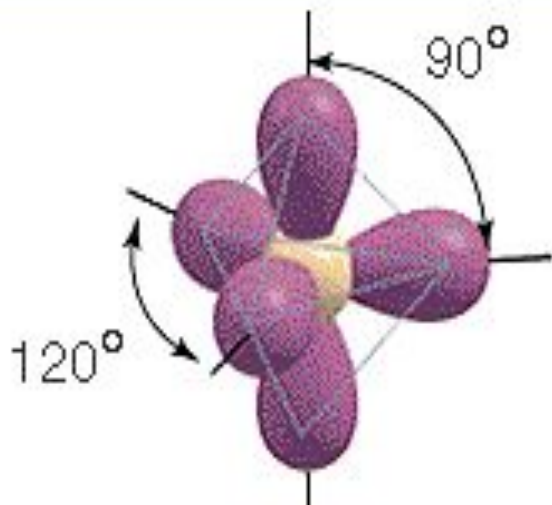
sp^3



тетраэдрическая

CH_4

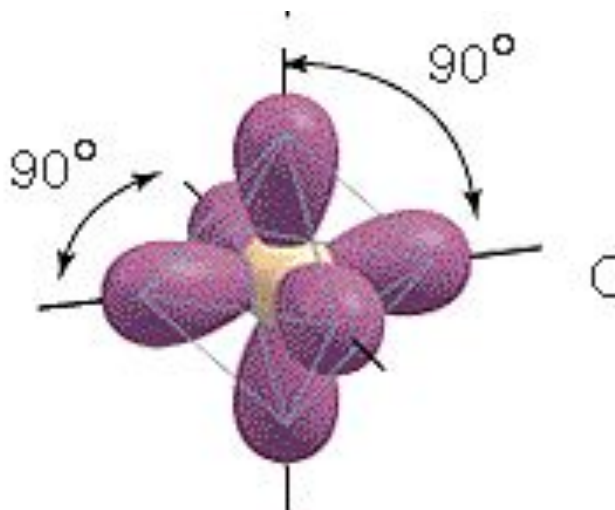
sp^3d



PCl_5

тригонально-
бипирами-
дальная

sp^3d^2

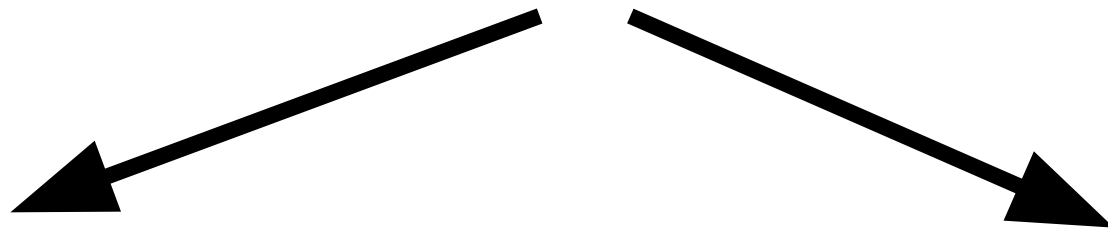


SF_6

октаэдрическая

5. Ковалентная

СВЯЗЬ



Неполярная **Полярная**

Неполярные КС

связывают атомы

одного химического

элемента:

H-H, O=O, N≡N.

Полярные КС

**связывают атомы
разных химических
элементов:**

H-Cl, H-O-H, C≡O.

**Полярность связи
обусловлена смещением
общей электронной
пары в сторону более
электроотрицательного
атома.**

**Полярная молекула –
это диполь,
характеризующийся
величиной
дипольного момента
(μ).**

$$\mu = \ell q,$$

ℓ – расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов в молекуле,

q – эффективный заряд.

$\delta+$

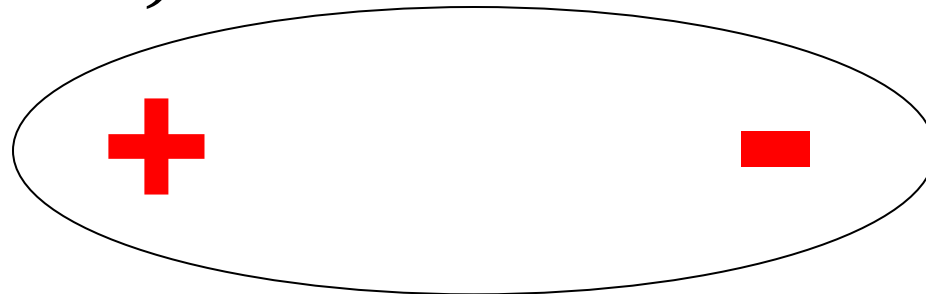
$\delta-$

H - F

030

2,10

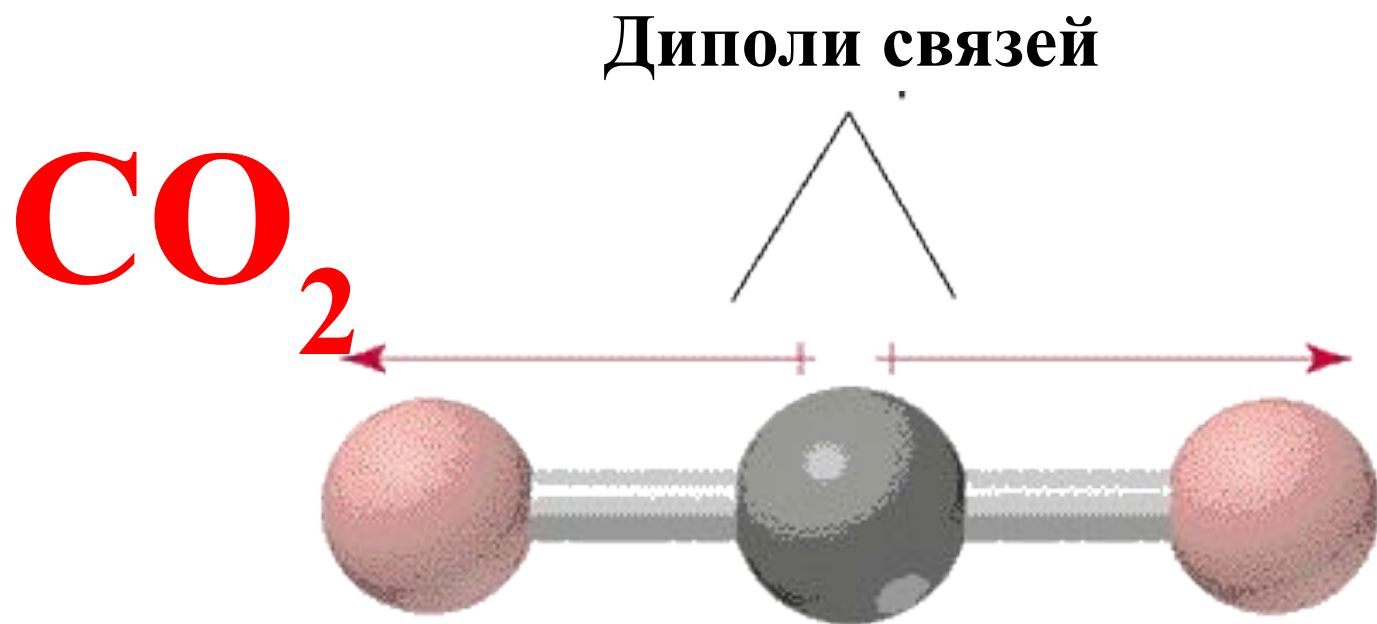
4,10



ℓ

Молекула	μ, Д	Эффективный заряд
HF	5,82	$\pm 0,77$
CO	0,11	$\pm 0,02$
HCl	1,08	$\pm 0,18$

Полярность сложных молекул зависит от их конфигурации и полярности связей.

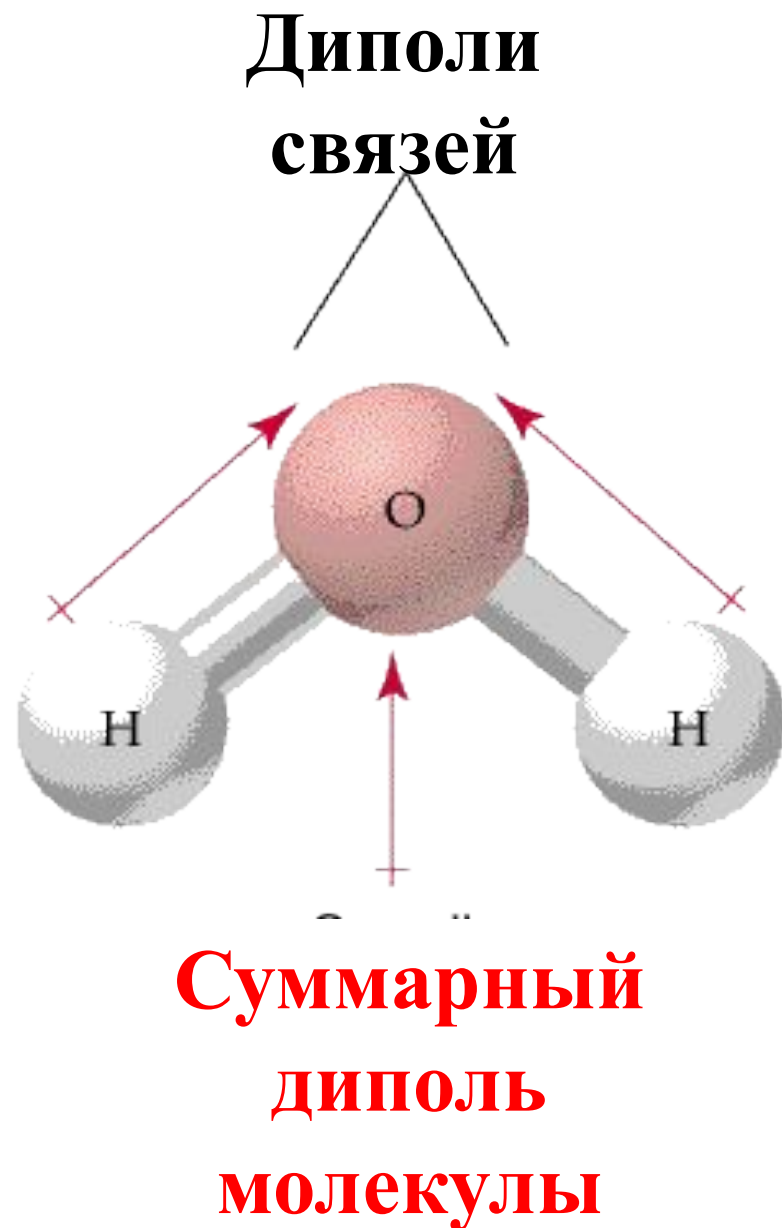


Суммарный диполь молекулы равен 0

Симметричные молекулы как правило неполярны.

**Ассиметричные
молекулы,
содержащие
полярные связи,
являются
полярными.**

**Молекула воды
полярна.**



12.2.2 Основные положения метода МО.

**1. В образовании КС
участвуют все
электроны в атоме.**

2. Электроны в молекулах занимают молекулярные орбитали (МО), подобно тому, как в атомах они занимают атомные орбитали (АО).

**3. МО заполняются
электронами в
соответствии с**

принципом

минимальной энергии,

принципом Паули и

правилом Гунда.

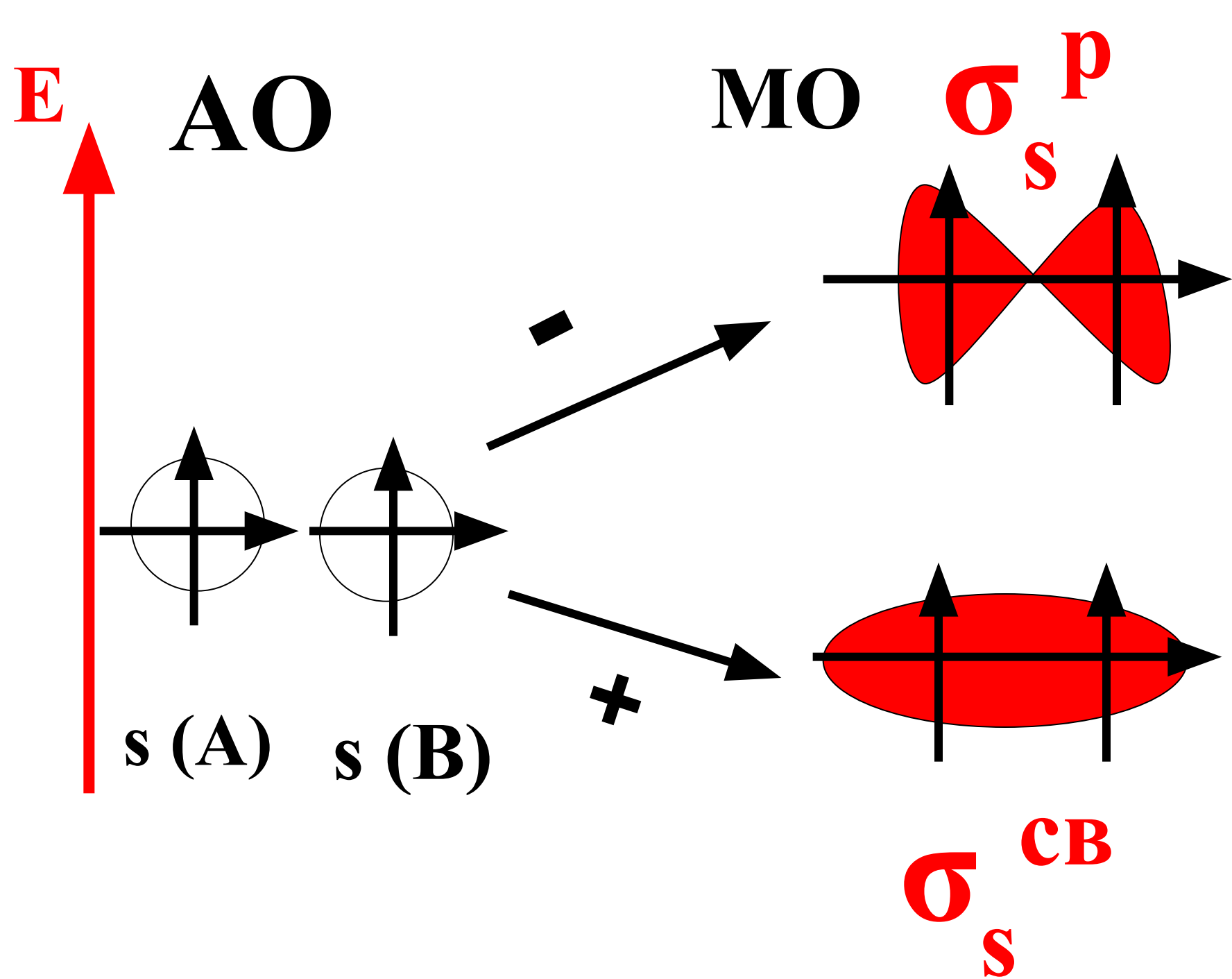
МО есть результат
сложения или
вычитания волновых
функций АО
взаимодействующих
атомов.

**При сложении АО
образуется**

связывающая МО,

**энергия которой меньше
энергии исходных
атомных орбиталей.**

**При вычитании АО
образуется
разрыхляющая МО,
энергия которой больше
энергии исходных
атомных орбиталей.**



Кратность связи

$$n = \frac{N - N'}{2}$$

N – число электронов
на связывающих
орбиталях,

N' – число электронов
на разрыхляющих
орбиталях.

Молекула не
образуется,
если $n = 0$

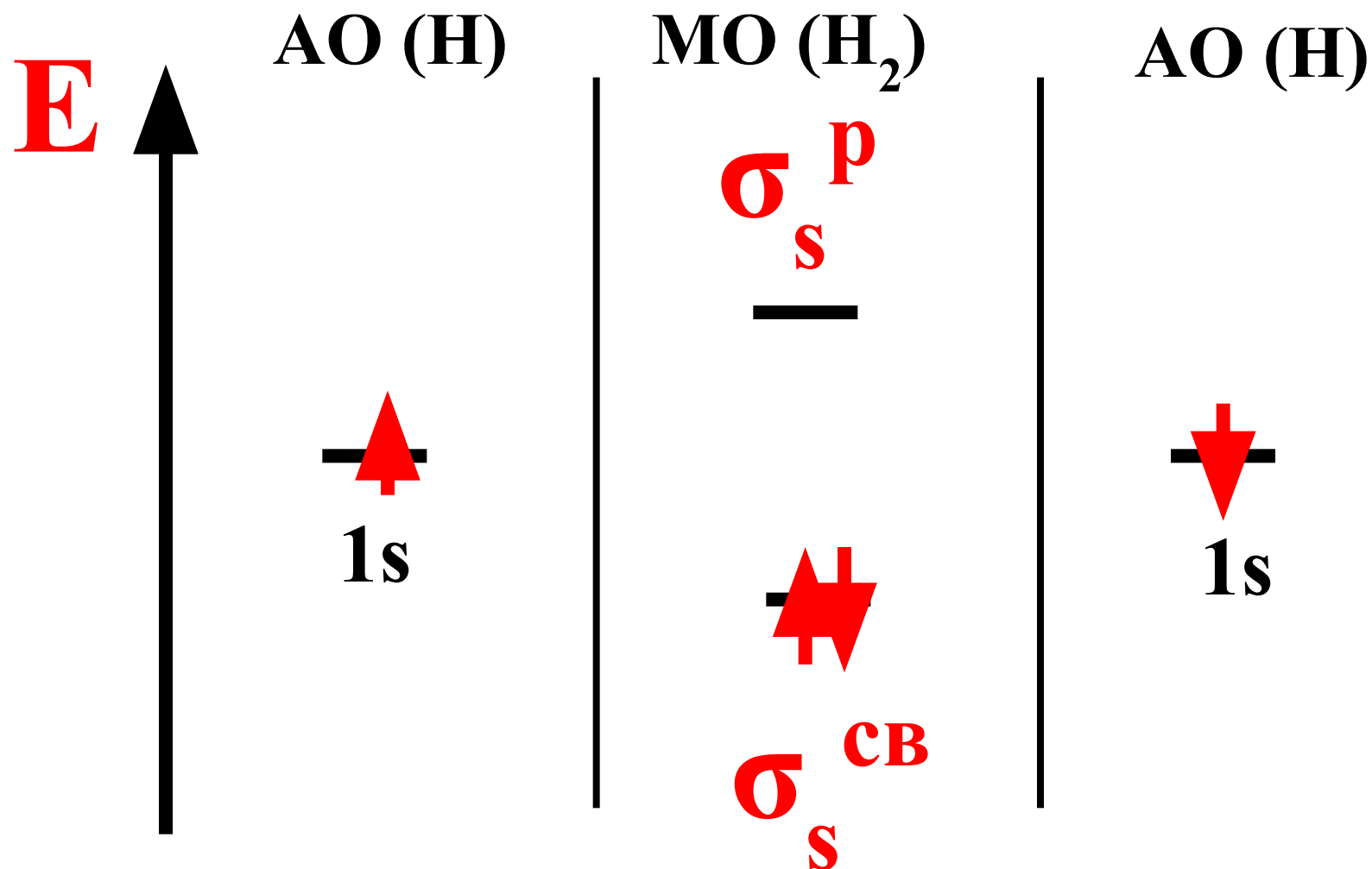
Метод МО
позволяет
определить
магнитные
свойства молекул.

**Парамагнитные
молекулы,
генерирующие
электромагнитное поле,
содержат неспаренные
электроны на МО.**

**Диамagnetные молекулы,
не генерирующие
собственное
электромагнитное поле,
не содержат неспаренных
электронов на МО.**

**Для описания
молекул
используются
энергетические
диаграммы.**

Энергетическая диаграмма молекулы H_2

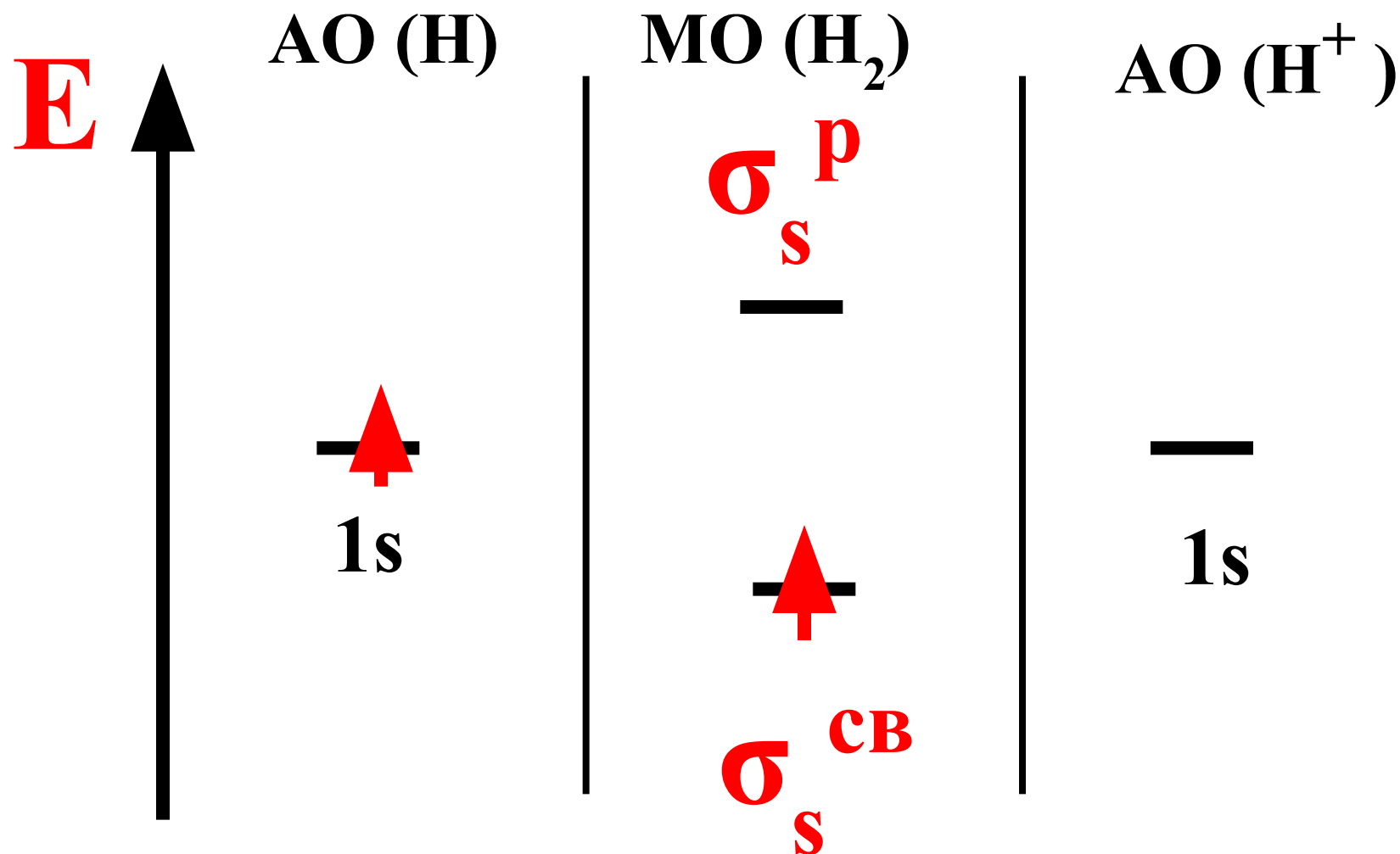


Молекула **диамагнитна**, так как не содержит неспаренных электронов на МО

$$n = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Энергетическая диаграмма

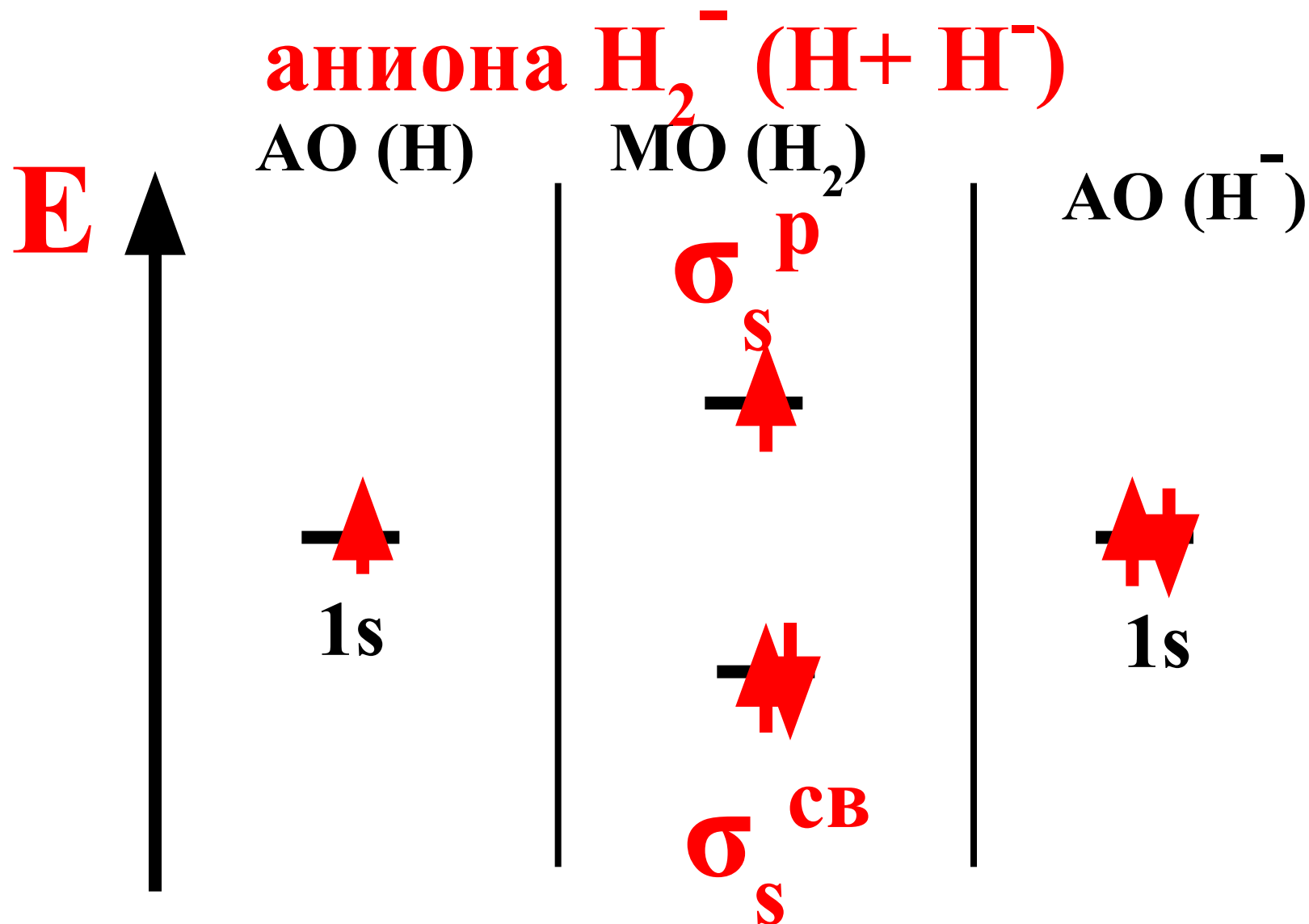
катиона H_2^+ ($\text{H} + \text{H}^+$)



Катион парамагнитен, так как содержит неспаренный электрон на МО

$$n = \frac{1 - 0}{2} = 1/2$$

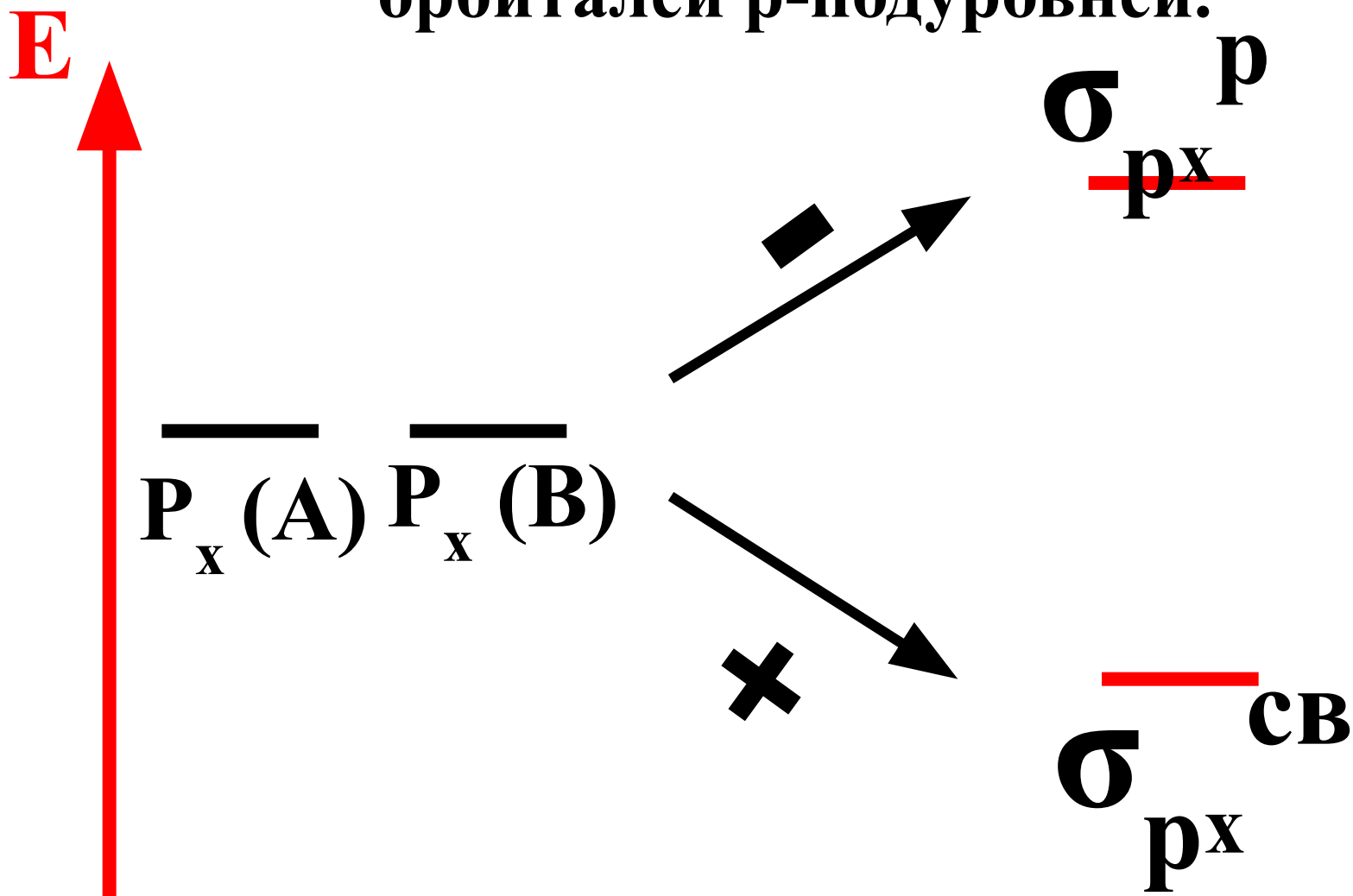
Энергетическая диаграмма



**Анион парамагнитен, так как
содержит неспаренный
электрон на МО**

$$n = \frac{2 - 1}{2} = 1/2$$

В образовании молекул, состоящих из атомов 2-го периода, участвуют МО, полученные путем сложения и вычитания атомных орбиталей p-подуровней.



E

A vertical red arrow on the left points upwards, labeled with a bold black 'E' at its tip. To the right of the arrow, two horizontal black bars represent energy levels. The left bar is labeled 'P_y (A)' and the right bar is labeled 'P_y (B)'. Two arrows originate from the space between these bars: one points up and to the right, ending with a small black square above it; the other points down and to the right, ending with a black 'x' below it. On the far right, two energy levels are shown as horizontal red bars. The upper bar is labeled 'π_{py}^p' and the lower bar is labeled 'π_{py}^{CB}'.

—

—

P_y (A)

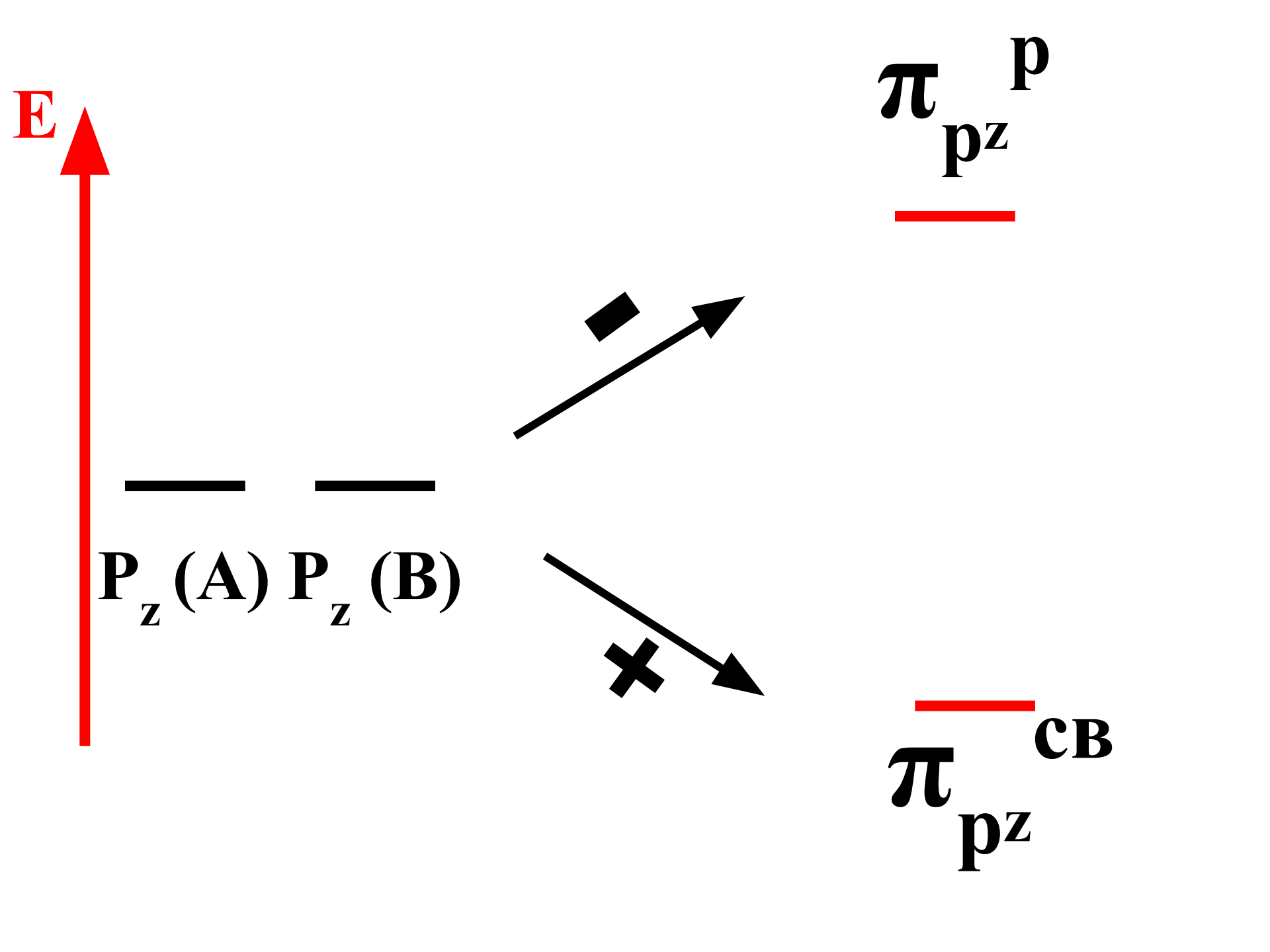
P_y (B)

π_{py}^p

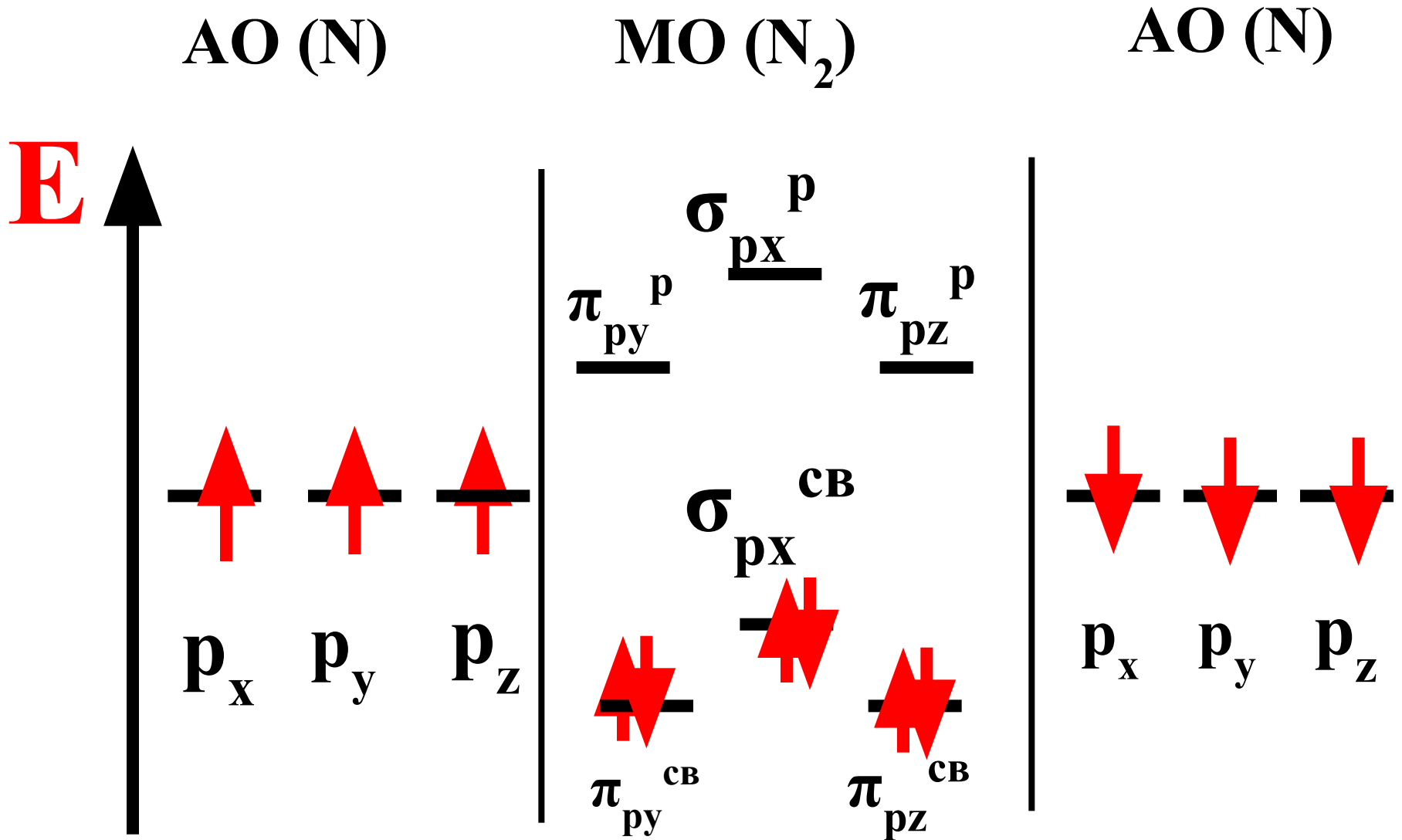
—

—

π_{py}^{CB}



Энергетическая диаграмма молекулы N₂



Молекула **диамагнитна**, так как не содержит неспаренных электронов на МО

$$n = \frac{6 - 0}{2} = 3$$

12.3 Водородная связь - это особый

вид меж- и

внутримолекулярного
взаимодействия, который
описывается схемой:



где А и В – сильно

электроотрицательные атомы:

F, O, N, реже Cl и S.

Механизм образования водородной связи

**СОСТОИТ В ТОМ, ЧТО
ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ АТОМ
ВОДОРОДА ВНЕДРЕТСЯ В
ЭЛЕКТРОННУЮ ОБОЛОЧКУ
СОСЕДНЕГО, КОВАЛЕНТНО С
НИМ НЕ СВЯЗАННОГО, АТОМА.**

**Ввиду низкой
прочности
водородной связи, ее
обозначают
пунктиром или
многоточием.**

Межмолекулярная водородная связь

приводит к ассоциации
молекул и существенно
влияет на физические

свойства веществ: $t_{\text{кип}}$,
 $t_{\text{пл}}$, растворимость и др.

Например, температура кипения родственных соединений растет с увеличением их молярной массы. Однако эта зависимость может нарушаться. Соединения с водородной связью имеют аномально высокие температуры кипения.

Зависимость температуры кипения водородных соединений от их молярной массы.

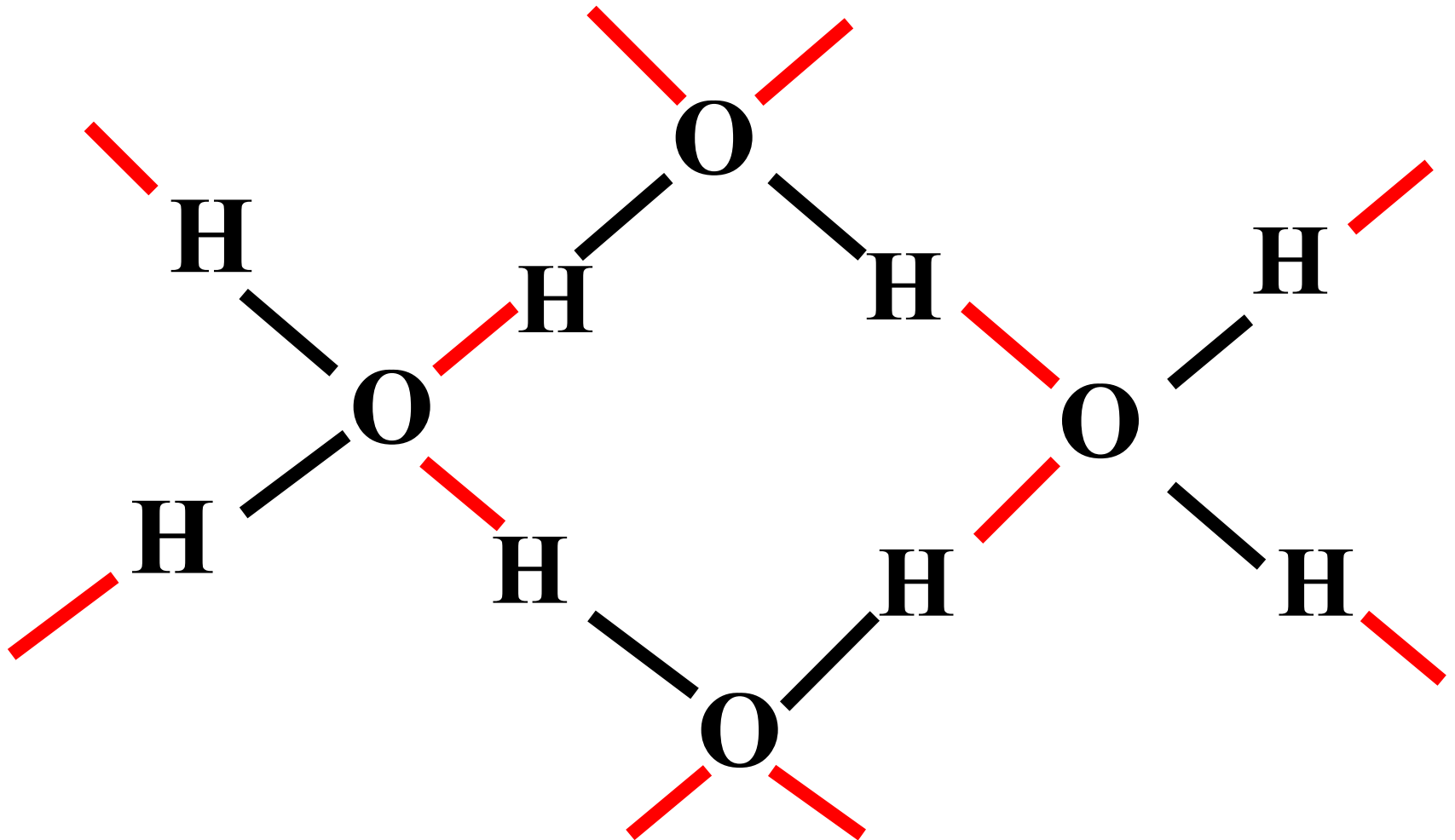


ПРИМЕРЫ СОЕДИНЕНИЙ С МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

1) Вода

Во льду молекула H_2O образует четыре водородные связи, что формирует его трехмерную ажурную структуру.

Ажурная структура льда



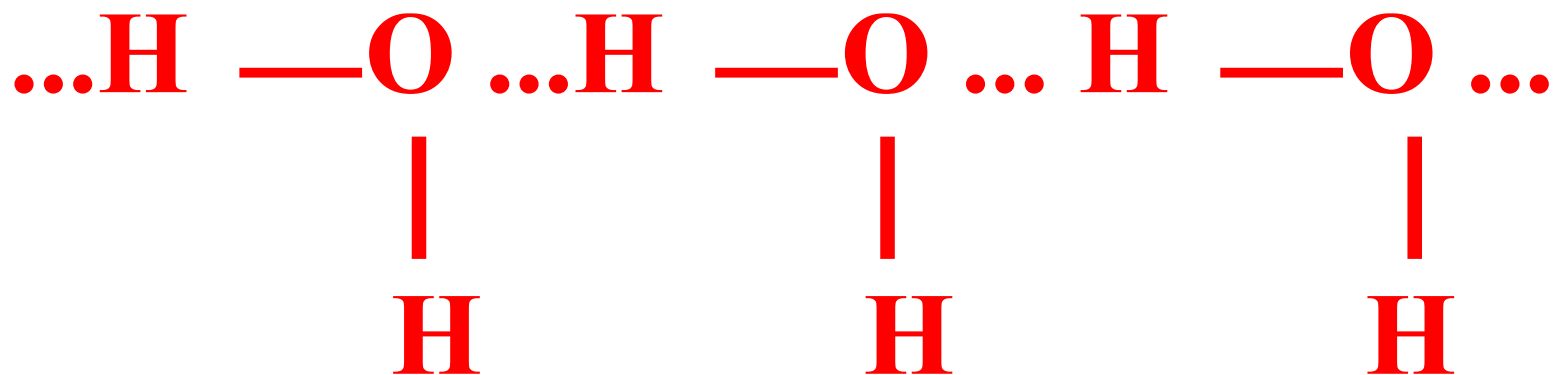
**При плавлении льда часть
водородных связей
разрывается (при 20°C их
сохраняется 46%) и молекулы
воды заполняют пустоты в
структуре льда. С ЭТИМ
связана аномалия плотности
ВОДЫ.**

**Плотность льда
меньше плотности
жидкой воды(0,92 и
1,0 г/мл).**



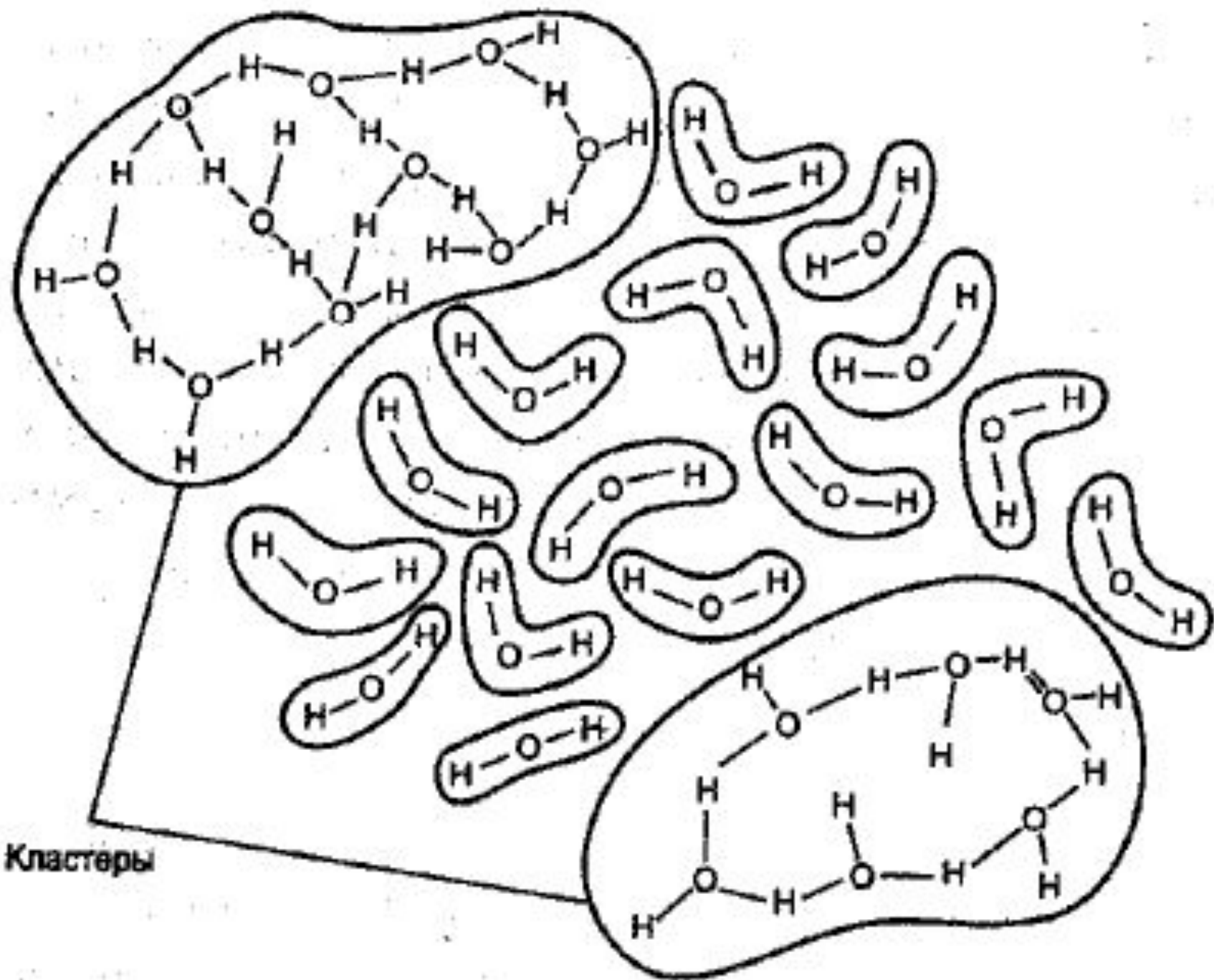
**Вследствие этого в зимнее время
лед закрывает поверхность
водоемов и, выполняя роль
теплоизолятора, сохраняет в них
жизнь.**

**Ассоциацию молекул воды в
жидкой фазе можно
представить схемой:**



Жидкая вода содержит как ассоциаты (кластеры), так и молекулы, не связанные водородными связями.

Кластеры называют мерцающими, т.к. среднее время их жизни составляет $\sim 10^{-10}$ с.

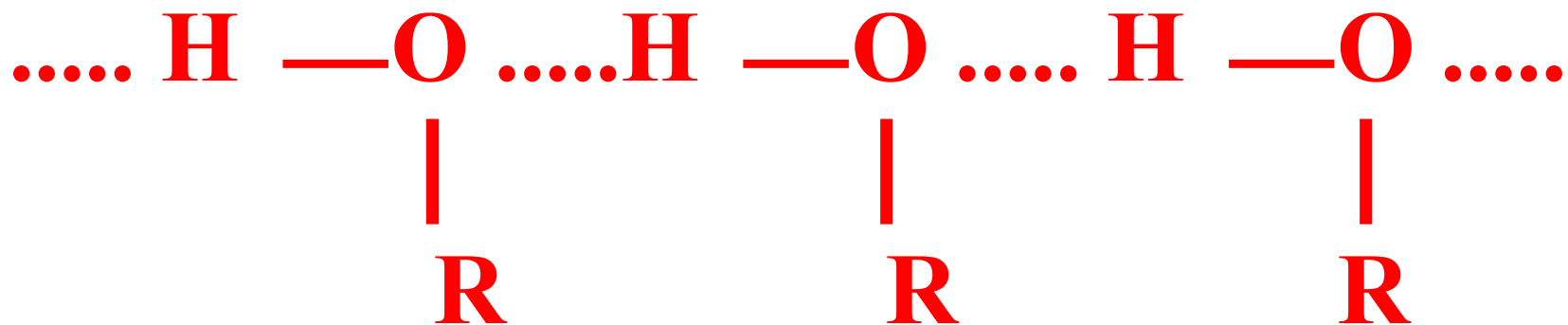


Кластеры

2) Фтороводородная кислота



3) Спирты (R —OH)



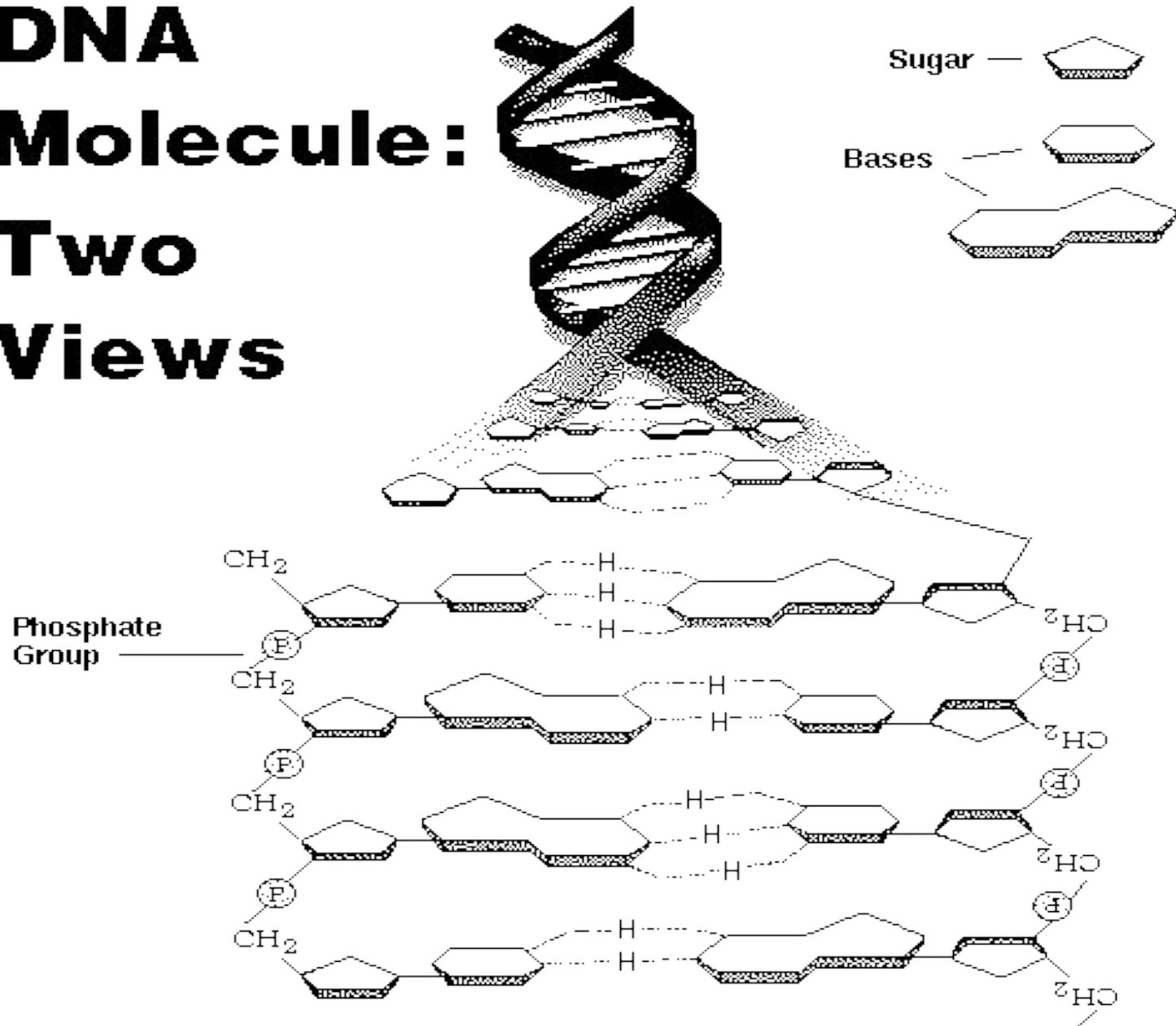
Значение

внутримолекулярных

водородных связей

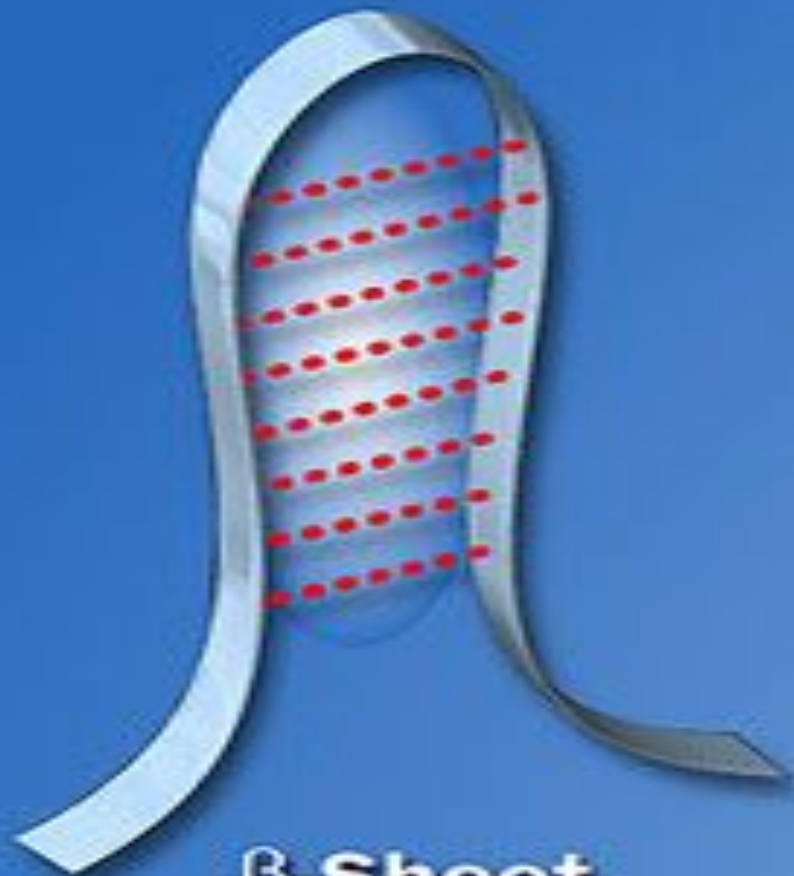
**заключается в том, что они
участвуют в формировании
пространственных структур
биополимеров (белков,
нуклеиновых кислот,
полисахаридов).**

DNA Molecule: Two Views





α -Helix



β -Sheet

Вторичная структура белков

Благодарим

за

внимание!!!