

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

По выражению г-на Брайка Кроуфорда мл.

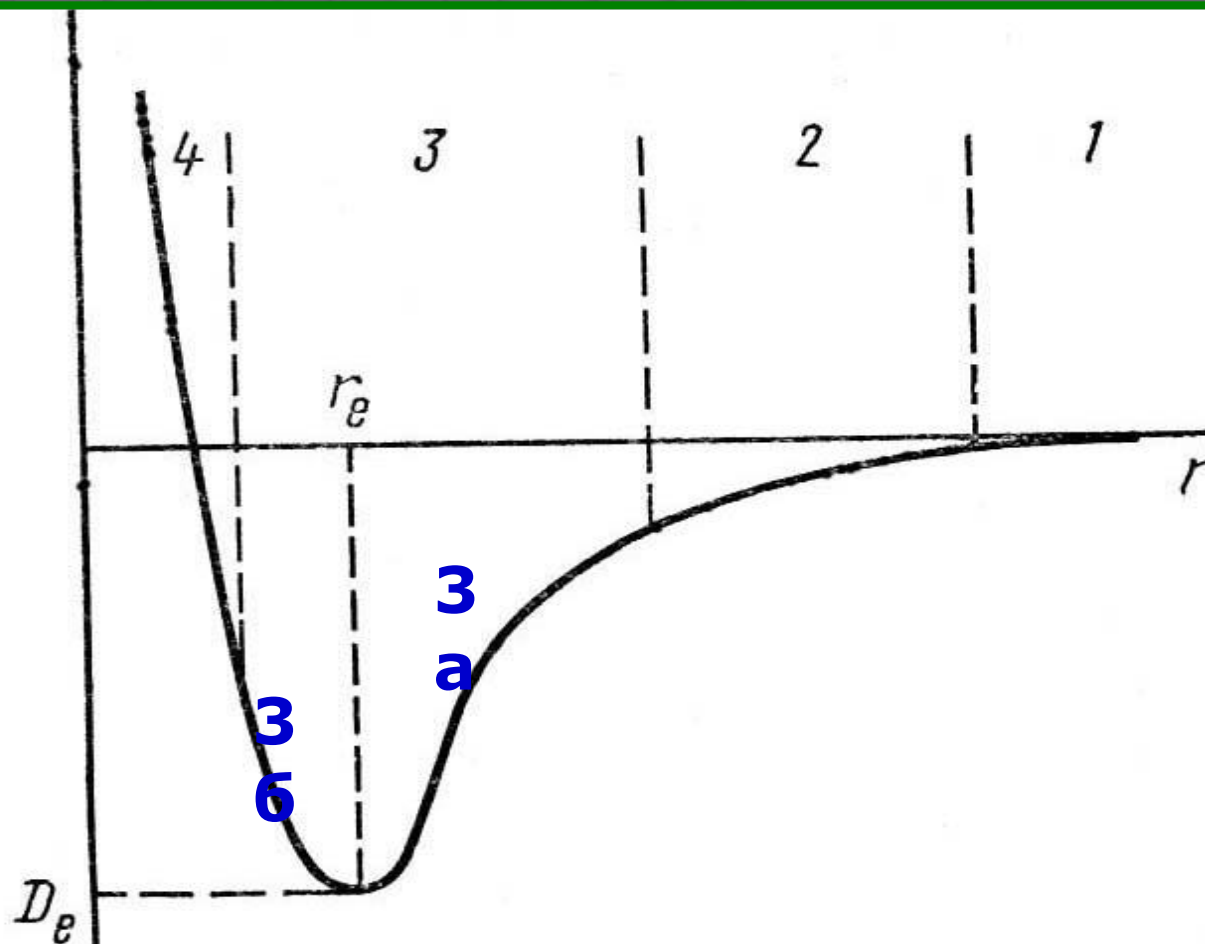
« Вопрос о природе химической связи – сердце всей химии (1953) »

План.

- 1. Электронная теория химической связи.**
- 2. Ковалентная связь. Полярность связи, дипольный момент.**
- 3. Ионная связь. Оценка степени ионности связи.**
- 4. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.**
- 5. Водородная связь.**
- 6. Силы межмолекулярного взаимодействия.**

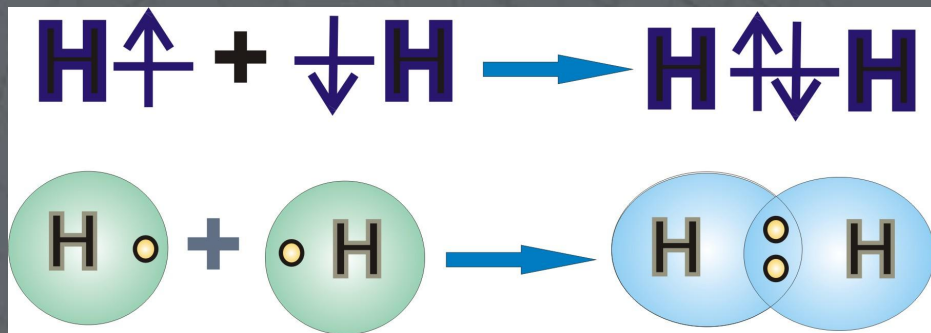
Энергетическая диаграмма двух постепенно сближающихся атомов

$A + A = A_2 + \text{энергия выделяется!!!}$



1 – расстояние большое, энергия взаимодействия близка к 0,
2 – слабое взаимодействие,
3 – взаимодействие сильное, сначала преобладает притяжение (3а), затем отталкивание (3б),
4 – сильное отталкивание до расстояния r_e

Ковалентная связь образуется парой электронов, распределенной между двумя атомами, которые обобществляют эту пару. Обобществленные электроны находятся на орбитали, которая принадлежит обоим атомам, и испытывают одновременное действие двух атомных ядер.



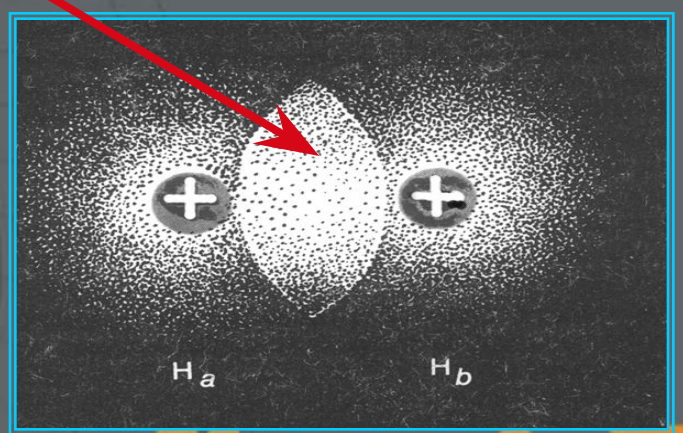
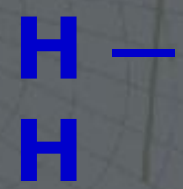
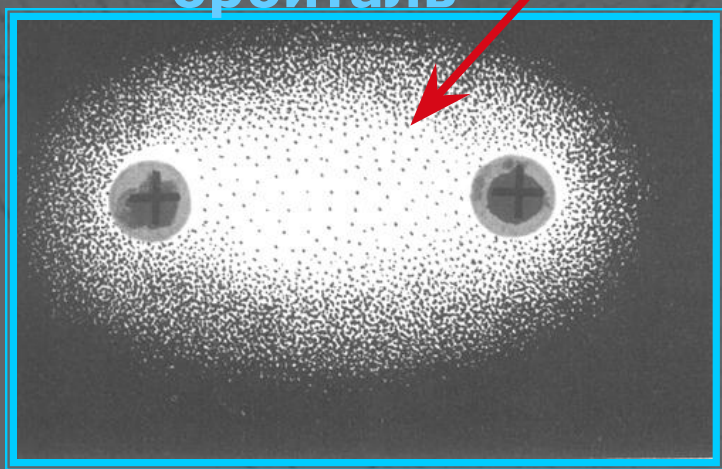
Одинаковые

Электродоотрицательности равные

ковалентная неполярная

связь

электронное облако, молекулярная орбиталь



АТОМЫ
РАЗНЫЕ

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛ
Ь-НОСТИ НЕ РАВНЫ



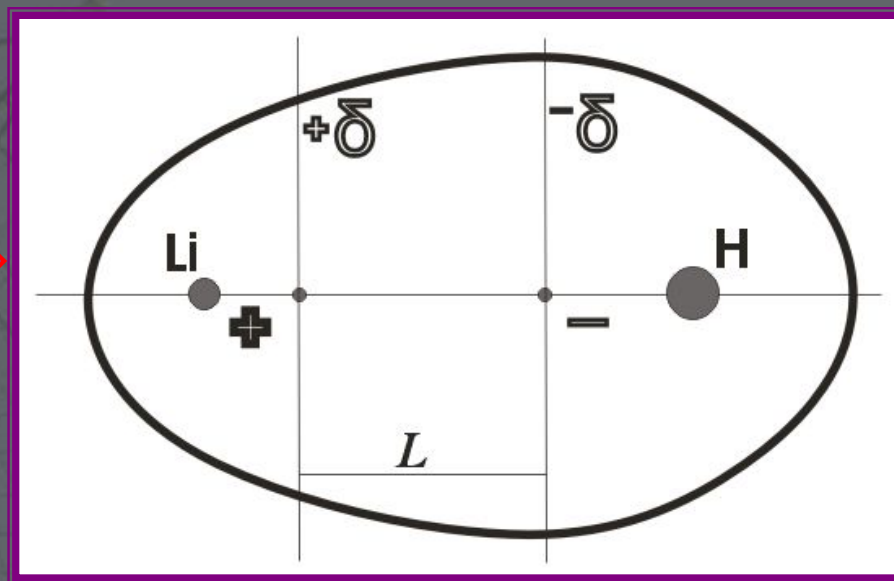
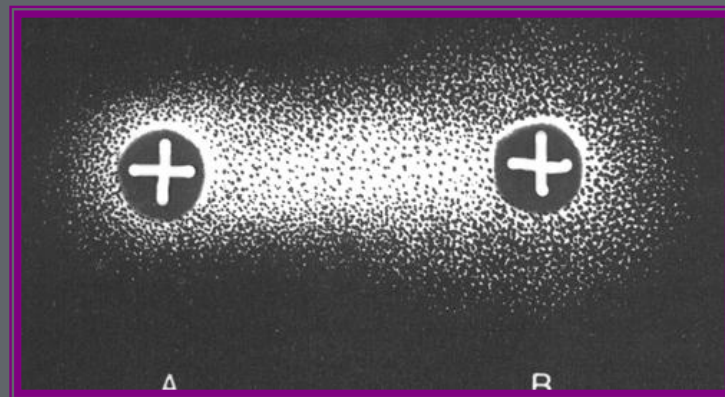
КОВАЛЕНТНАЯ
ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

$\text{ЭО}(\text{Li})=1,0 < \text{ЭО}(\text{H})=2,2$

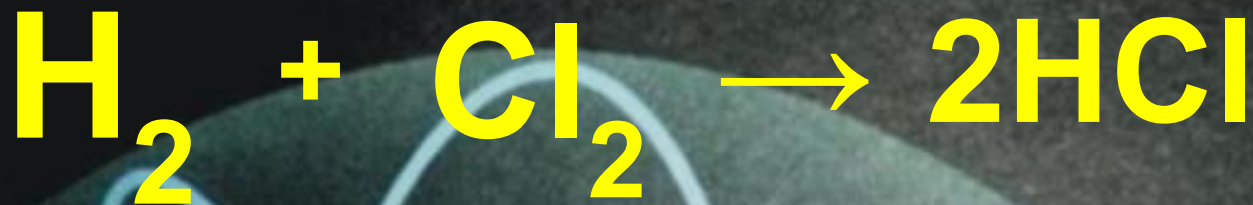


$\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^-$

МОЛЕКУЛА
ПОЛЯРНАЯ



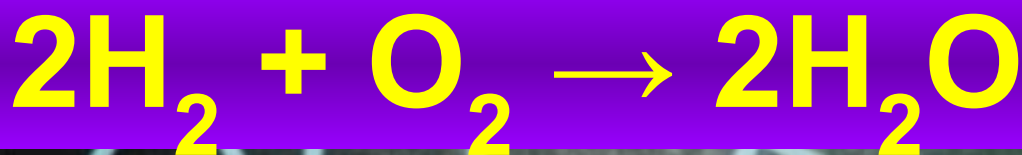
$+\delta$ и $-\delta$ – УСЛОВНЫЙ
ЗАРЯД – СТЕПЕНЬ
ОКИСЛЕНИЯ



$\text{ЭО}=2,2$

$<$

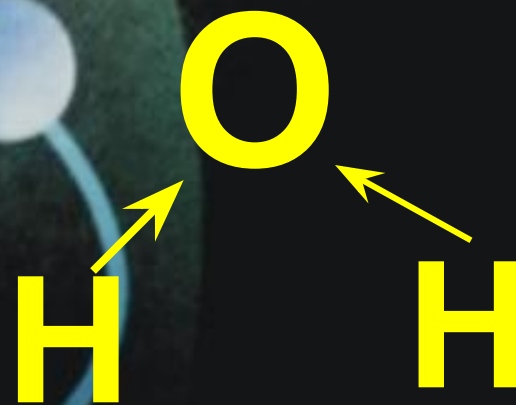
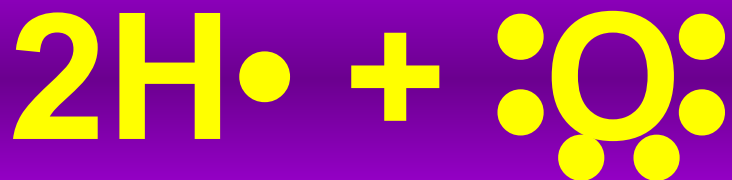
$\text{ЭО}=3,1$



$\text{ЭО}=2,2$

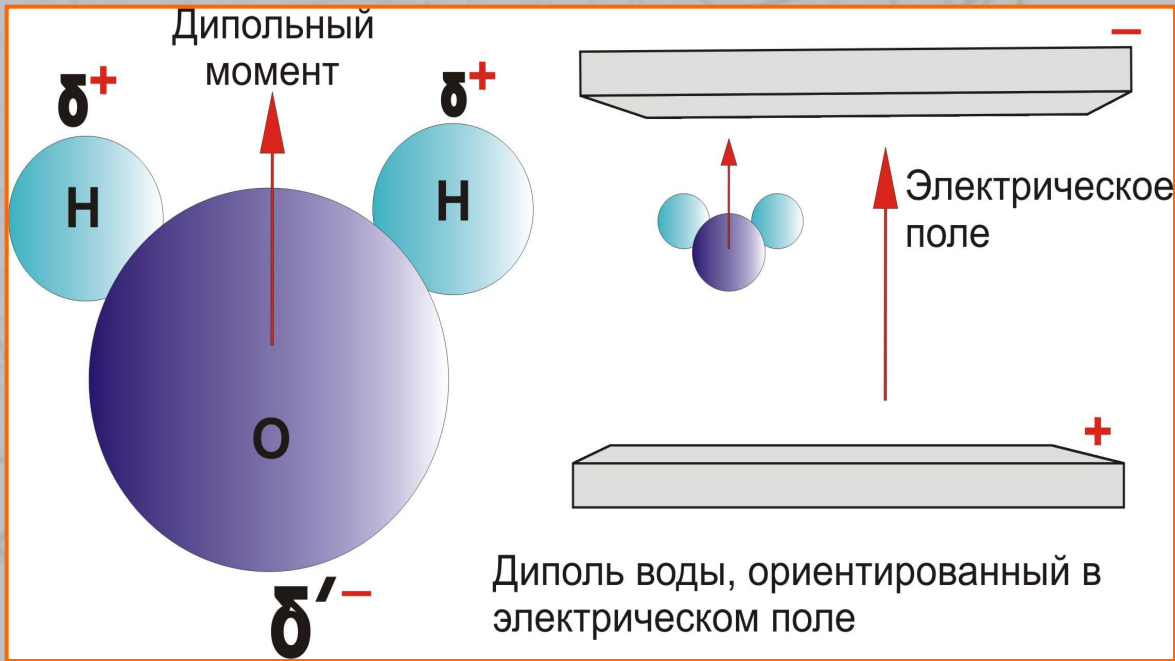
$<$

$\text{ЭО}=3,5$

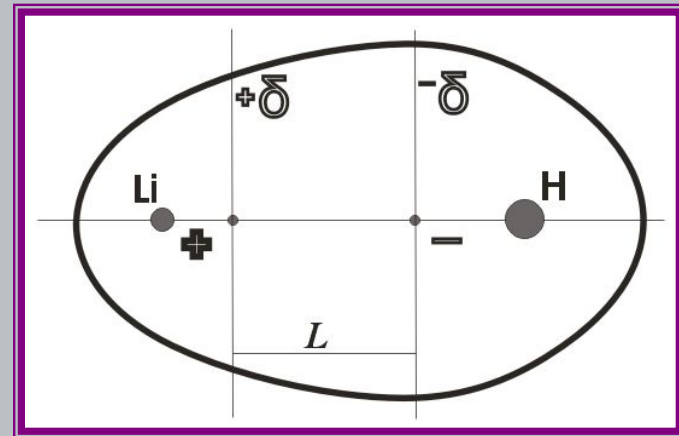


ПОЛЯРНАЯ МОЛЕКУЛА (H_2O , HCl , CaO , NH_3)

электрический дипольный момент молекулы



$$1\text{D} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м} - 1 \text{ дебай}$$



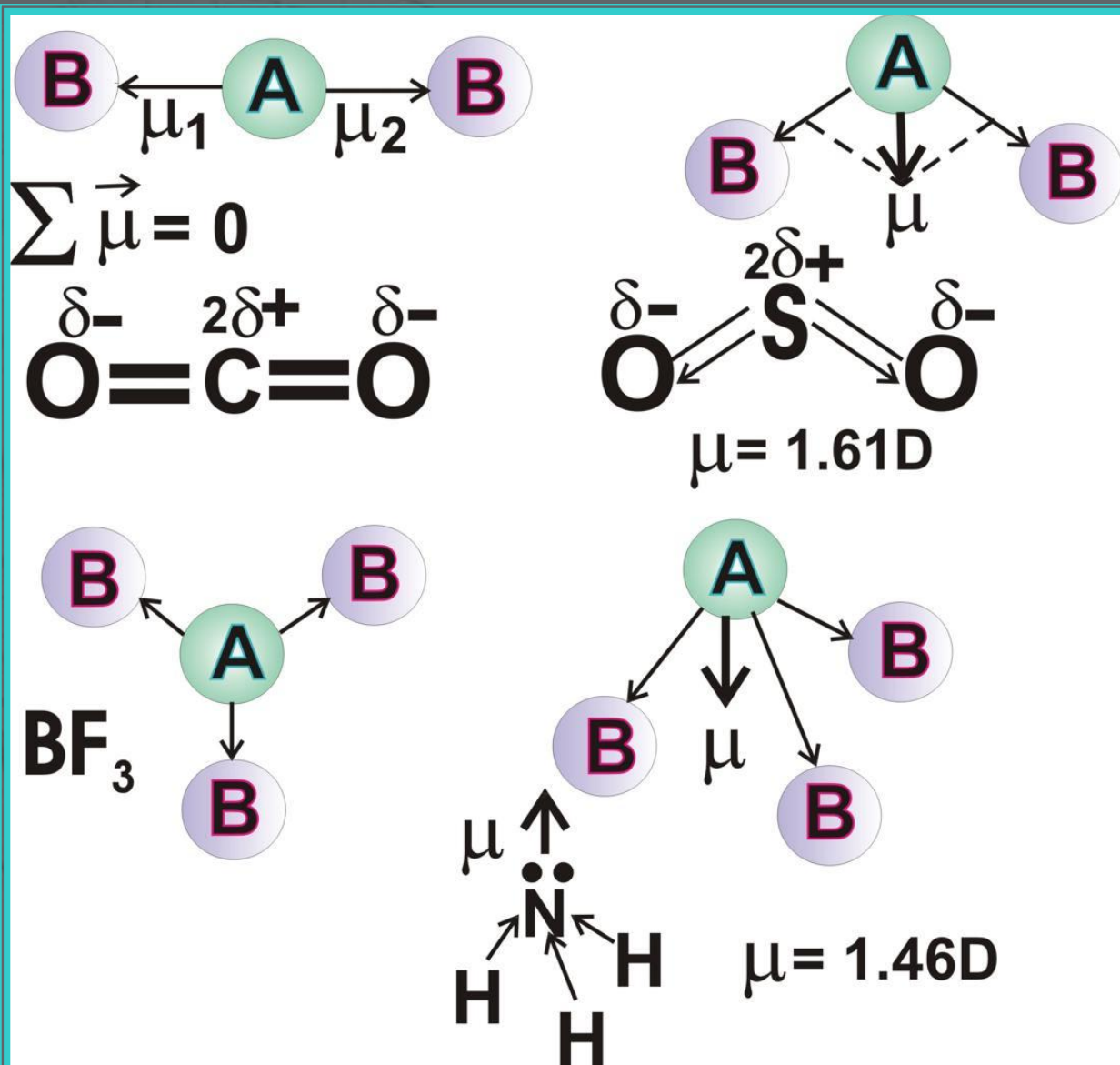
ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

электрический дипольный момент связи

$$\mu = el,$$

e – величина
заряда, l – расстоя-
ние между
центрами зарядов

молекулы полярные и неполярные



Полярность молекулы зависит от ее геометрической структуры

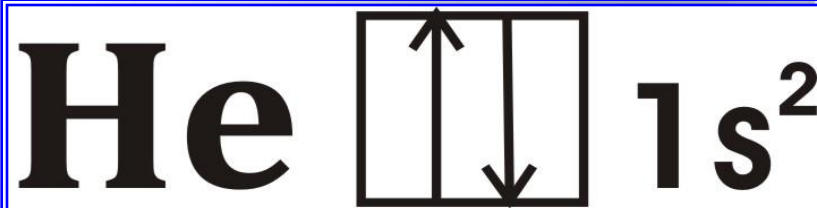
Свойства ковалентной связи

насыщаемость – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей; количество связей равно валентности элемента, а последняя равна количеству неспаренных электронов;

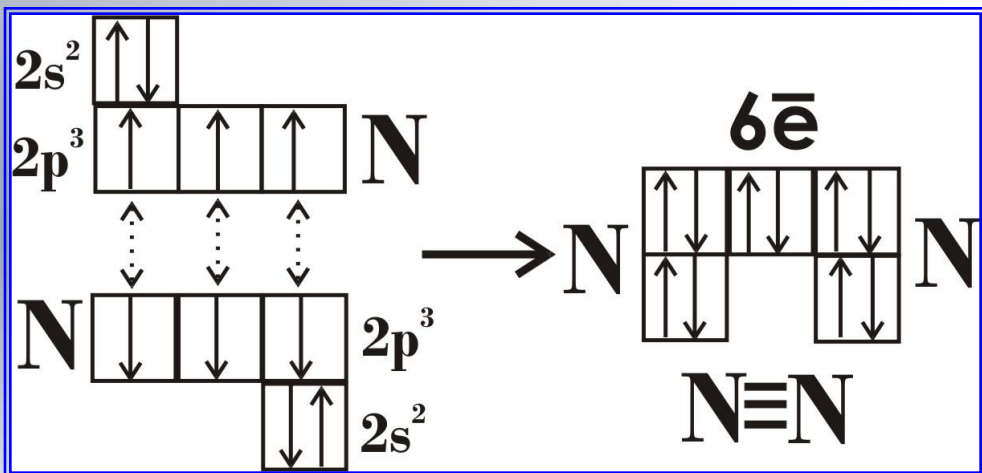
$H_2 \rightarrow$ только 1 ковалентная связь.



Не образует связи



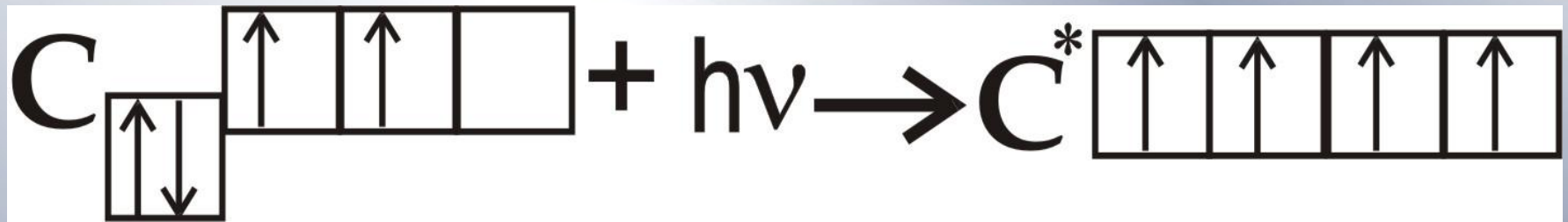
Только 3 связи



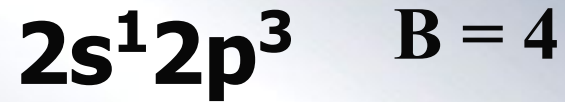
Переход в возбужденное состояние



Валентность увеличивается



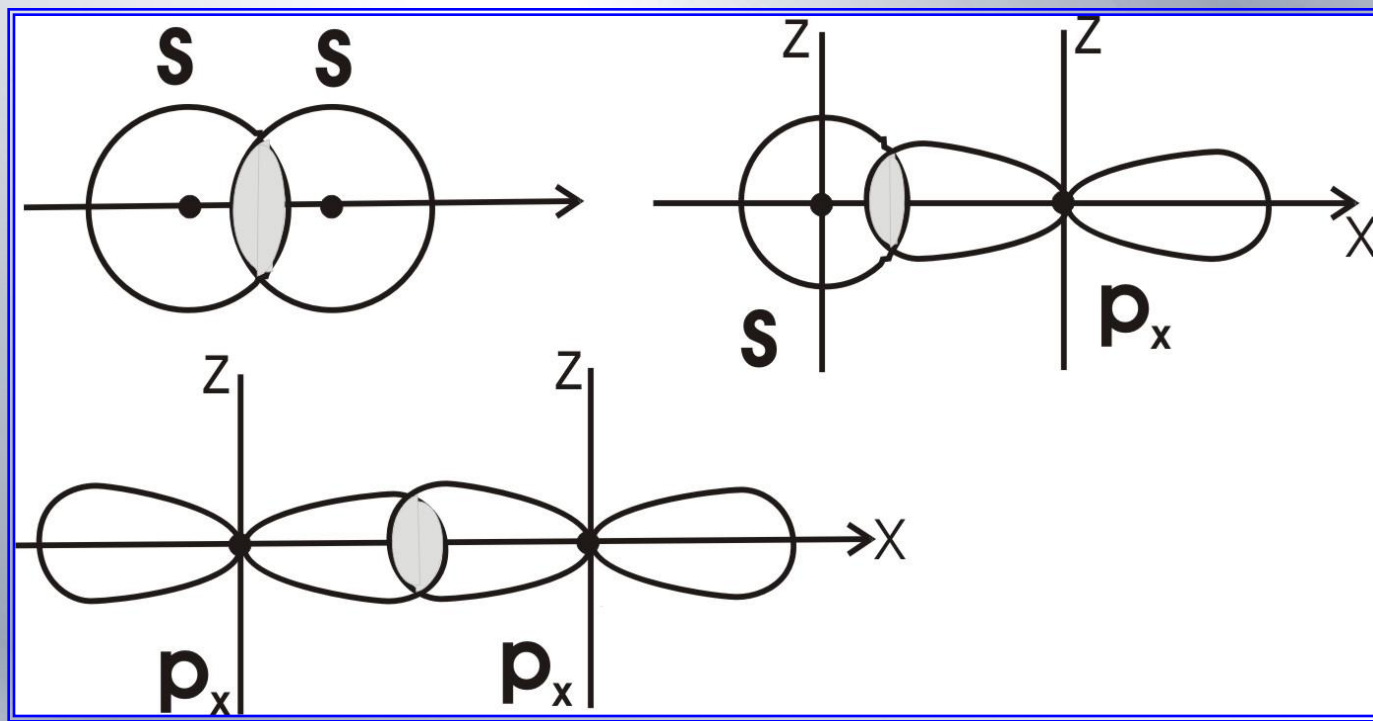
Нормальное состояние



Возбужденное состояние

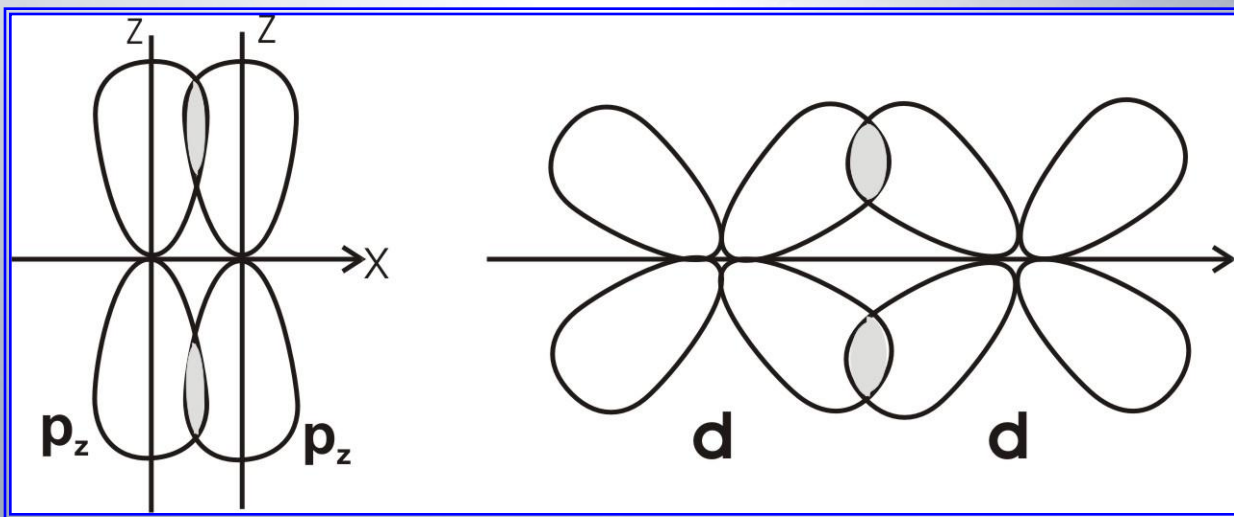
направленность – каждая ковалентная связь имеет строго определенное направление в пространстве. Направленность связи – это следствие направленности в пространстве перекрывающихся в связи АО.

1. σ -перекрывание (σ -связь) – перекрывание АО по линии, соединяющей ядра атомов



2. π -связь – перекрывание АО по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов. Степень перекрывания меньше, связь менее прочная, но более жесткая, фрагменты молекул не могут вращаться без разрыва связи.

При наложении нескольких связей образуются кратные связи: двойные и тройные.

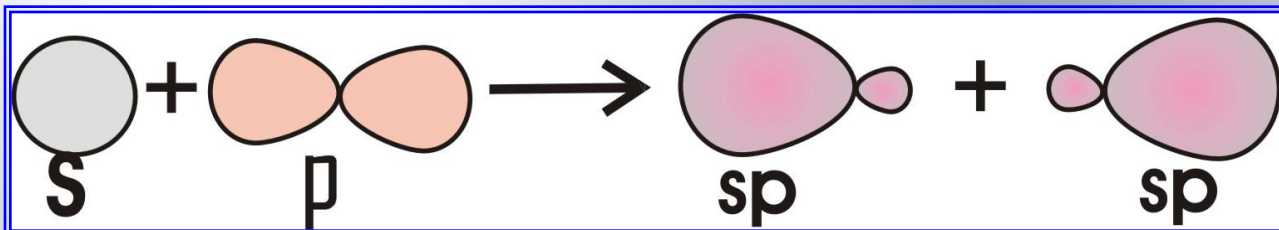


$\text{H}-\text{H} \rightarrow$ только 1 σ -связь;

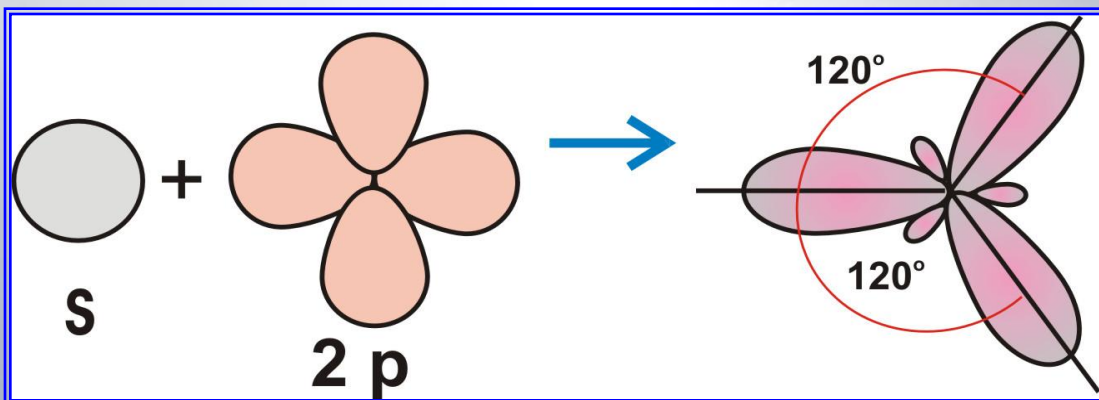
$\text{N}\equiv\text{N} \rightarrow$ из 3 связей 1 σ -связь: p_x-p_x

и 2 π -связи: p_z-p_z и p_y-p_y .

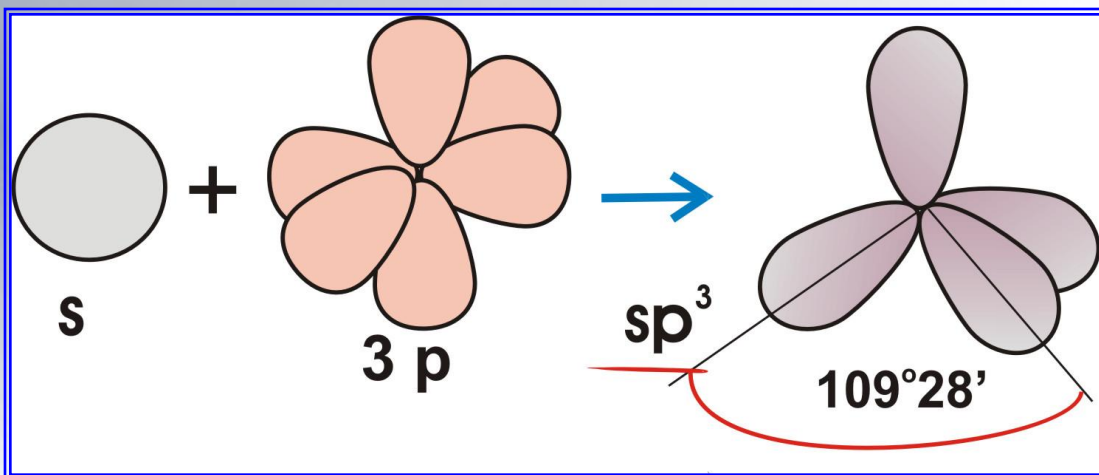
Гибридизация – смешение разных АО и выравнивание их по энергии и геометрии. АО при этом меняют свою форму и энергию.



sp-гибридизация



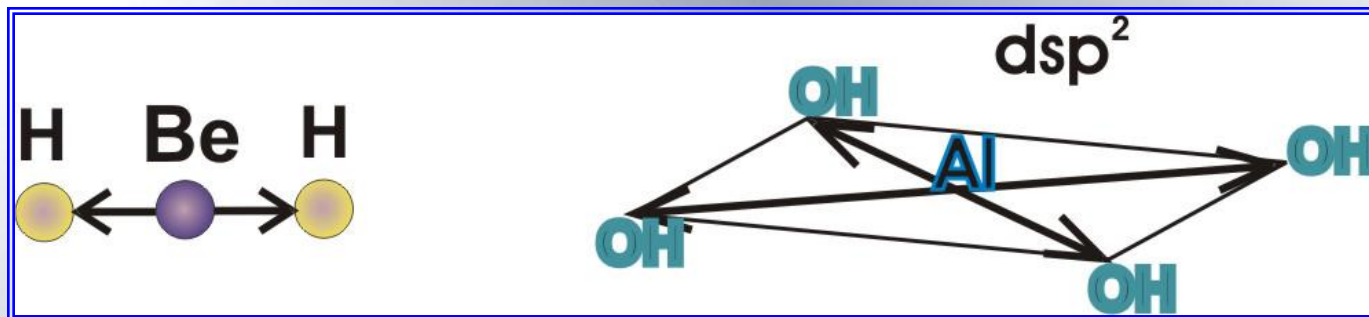
sp² -гибридизация



sp³-гибридизация

Структуры молекул, соответствующие различным видам гибридизации:

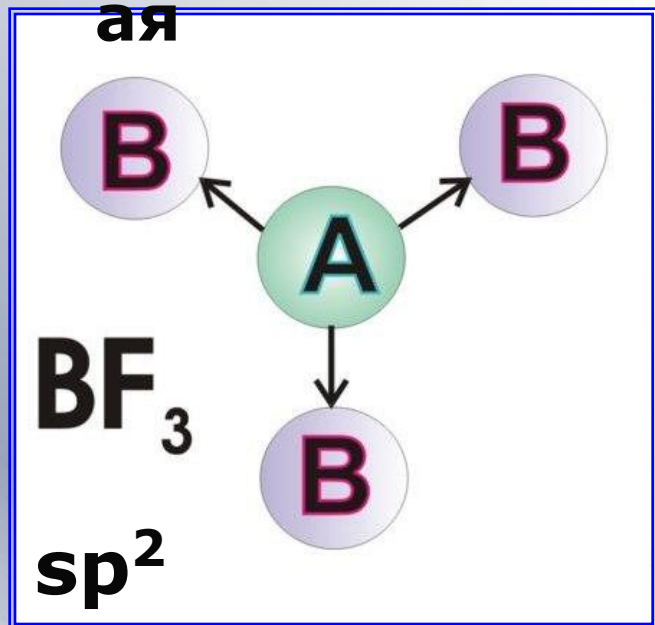
sp



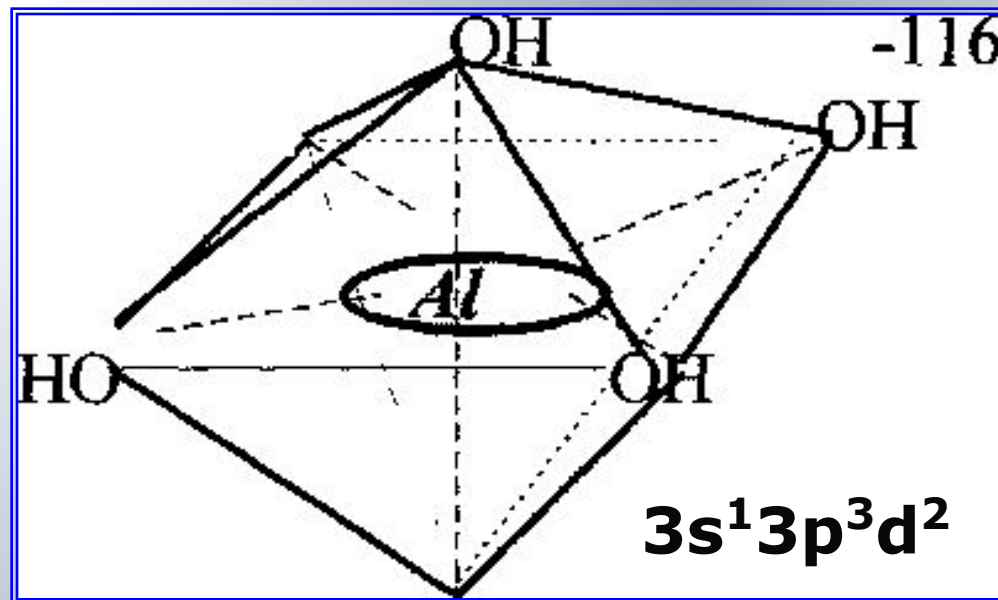
линейн

плоская квадратная

ая



плоская треугольная



октаэдрическая

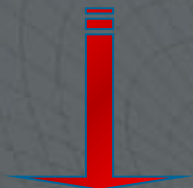
Генри Кавендиш, 1800 г.:

$\text{H}_2\text{O} + \text{соль} \rightarrow \text{электричество!}$

Ионная
связь

1877г. Сванте Аррениус:

вещества диссоциируют на ионы, увеличивая число заряженных частиц, способных переносить электрические заряды:

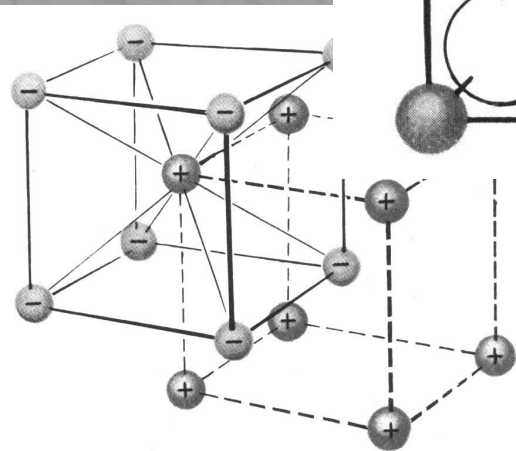
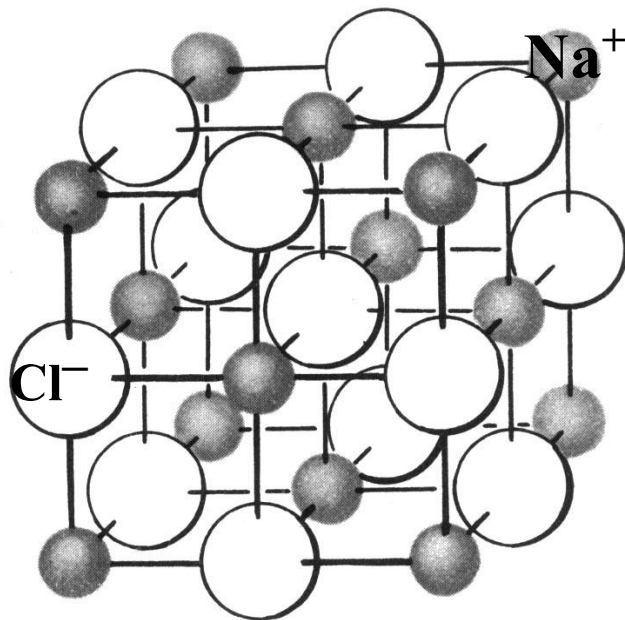
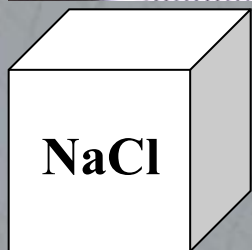


В NaCl и других подобных соединениях молекул нет!

А есть положительные и отрицательные ионы

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах (1913 г.) доказала:

квасц
ы



КРИСТАЛЛ – АГРЕГАТ ИЗ КАТИОНОВ И АНИОНОВ:

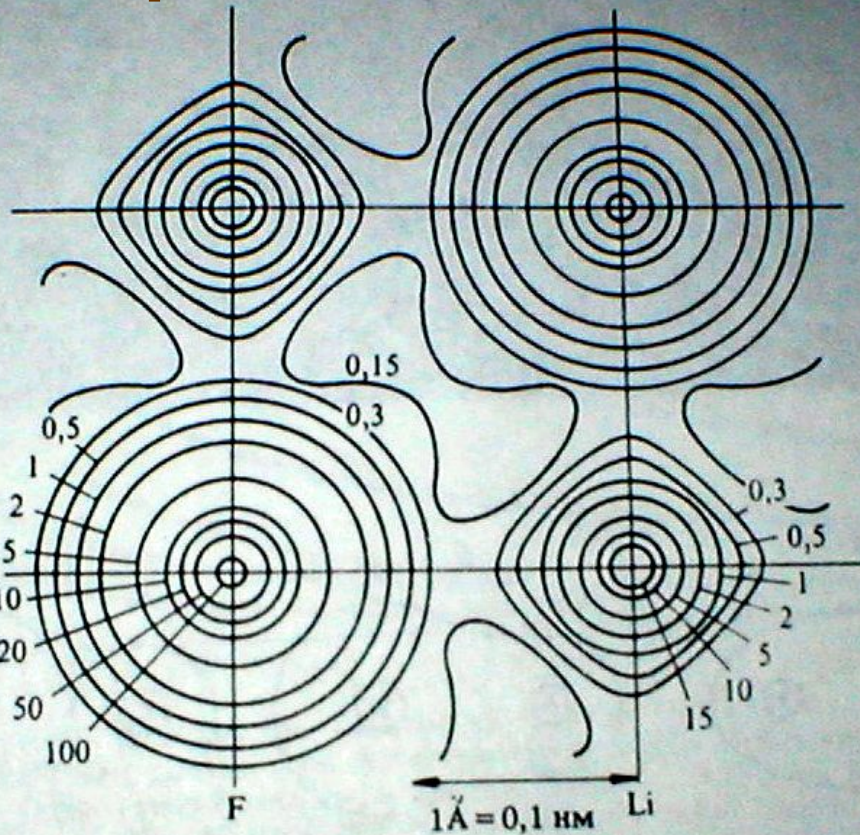
каждый ион связан с каждым из шести своих соседей электростатической или ионной связью

Сила взаимодействия между ионами:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r \cdot r}$$

q_1, q_2 – электрические заряды взаимодействующих ионов; ε – диэлектрическая проницаемость среды; r – расстояние между зарядами.

В кристаллах солей – ионная химическая связь – это предельный случай ковалентной полярной связи



Карта распределения электронной плотности в кристалле LiF (кол-во e^- в 1 \AA^3)

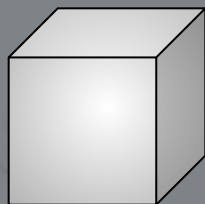


НЕТ четкой и резкой границы между ионной связью и ковалентной полярной!!!

Приближенная оценка характера связи:
 $\Delta \text{ЭО} \geq 1,9$ – связь ионная,
 $\Delta \text{ЭО} = 1,9 \div 0,5$ – ковалент-ная полярная,
 $\Delta \text{ЭО} \leq 0,5$ – ковалентная неполярная.
 $\Delta \text{ЭО}$ – разность электроотрицательностей связанных атомов

растворимость солей в воде

Степень ионности или ковалентности связи



NaCl хорошо растворяется в воде!

NaCl

$$\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}(\text{Cl}) - \text{ЭО}(\text{Na}) = 3,0 - 0,9 = 2,1$$



связь ионная

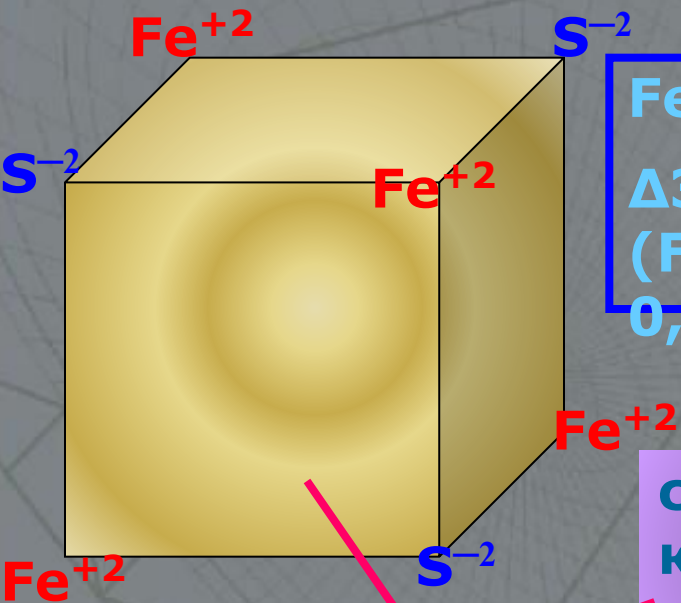
Сильно слабеет в полярном растворителе

FeS

$$\Delta \text{ЭО} = \text{ЭО}(\text{S}) - \text{ЭО}(\text{Fe}) = 2,5 - 1,8 = 0,7$$



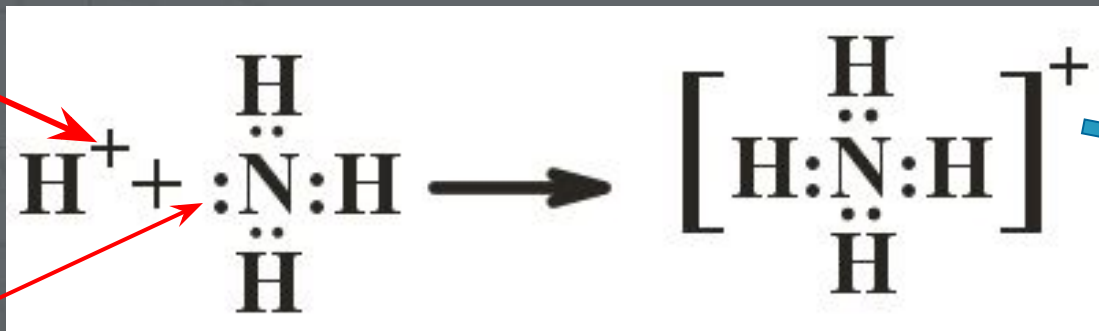
связь ковалентная полярная



Не растворяется в воде!

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

вакантна
я АО

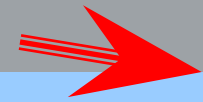


неподеле
н-ная
пара е

комплексный
ион



КОМПЛЕКСНЫЕ



Катионы



Ионы

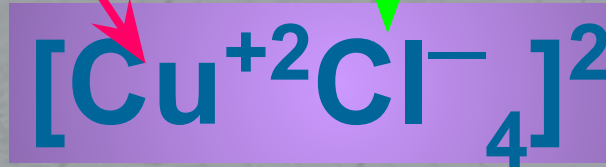
Анионы



структура комплексного иона



+



-

**ион-
комплексобразователь**

лиганды

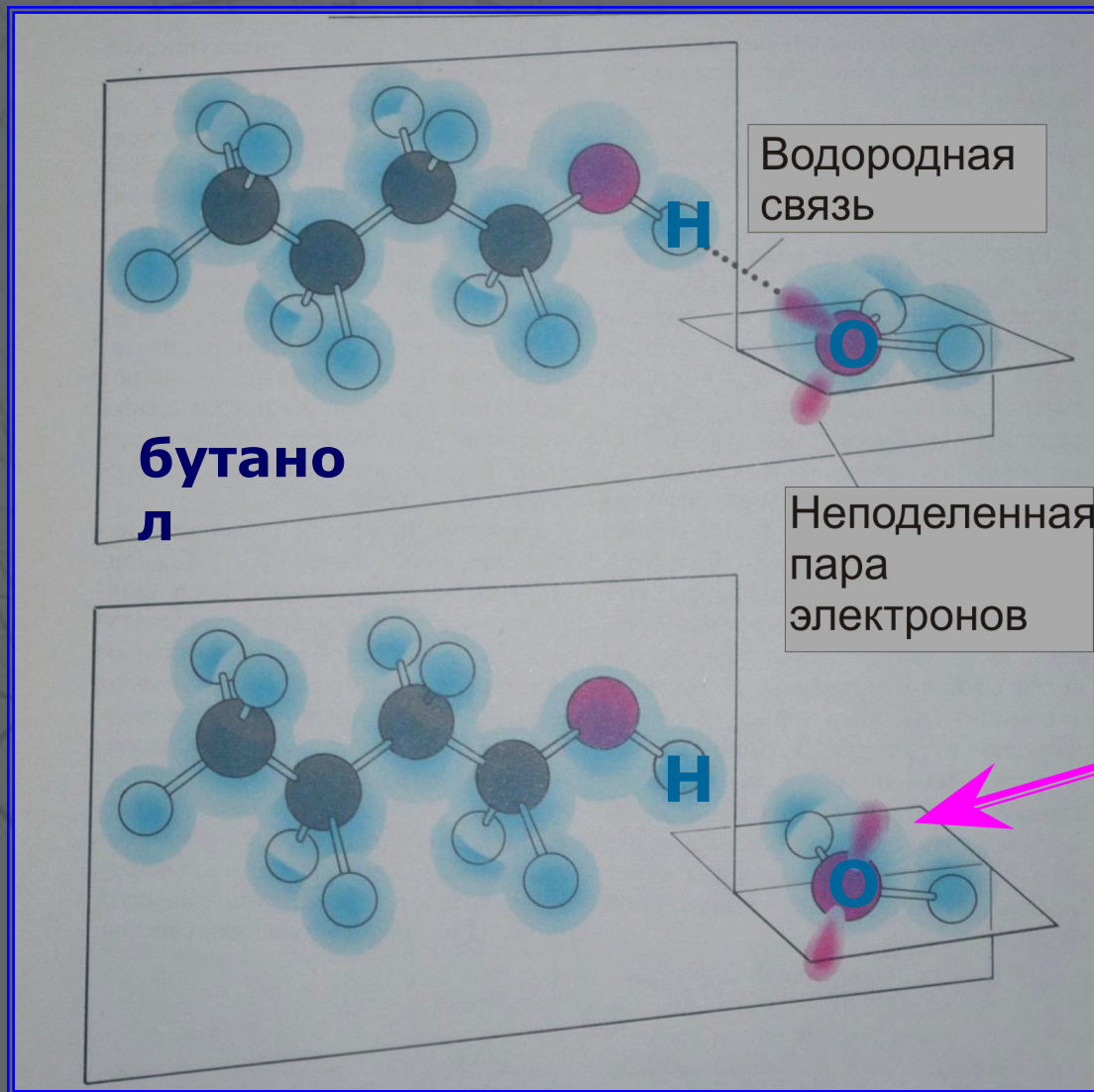
координационное число

Комплексные соединения:
 $[\text{NH}_4]\text{OH}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}[\text{CuCl}_4]$

Сульфат тетраамминцинка, тетрахлорокупрат натрия

Водородная связь

Образуется в соединениях с полярными связями $\text{H} \rightarrow \text{O}$, $\text{H} \rightarrow \text{N}$, $\text{H} \rightarrow \text{F}$, $\text{H} \rightarrow \text{S}$



Необходима определенная ориентация молекул: если неподеленная пара электронов удалена от протона, то водородная связь не образуется

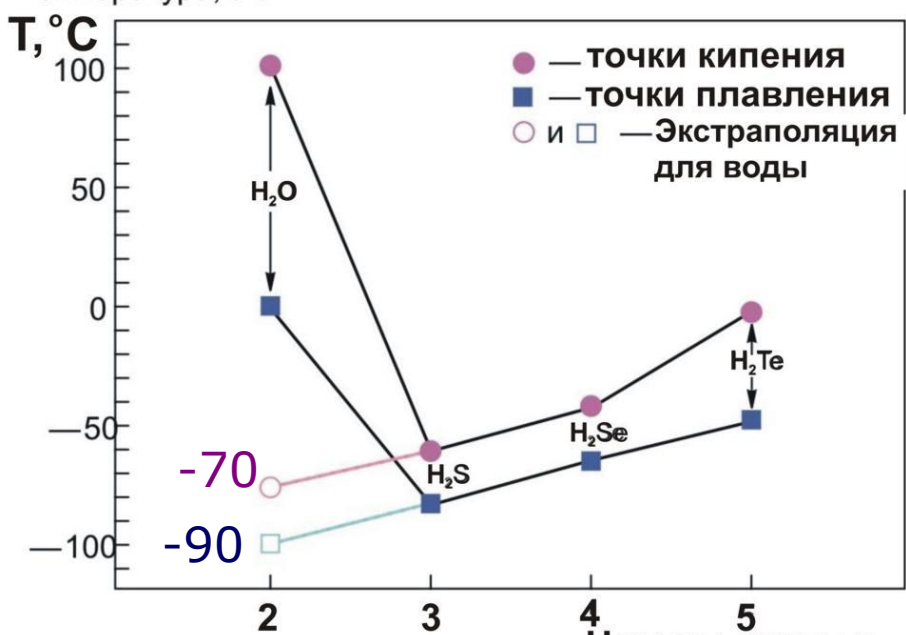
Водородная связь между молекулами ВОДЫ



Водородная связь между молекулами фтороводорода



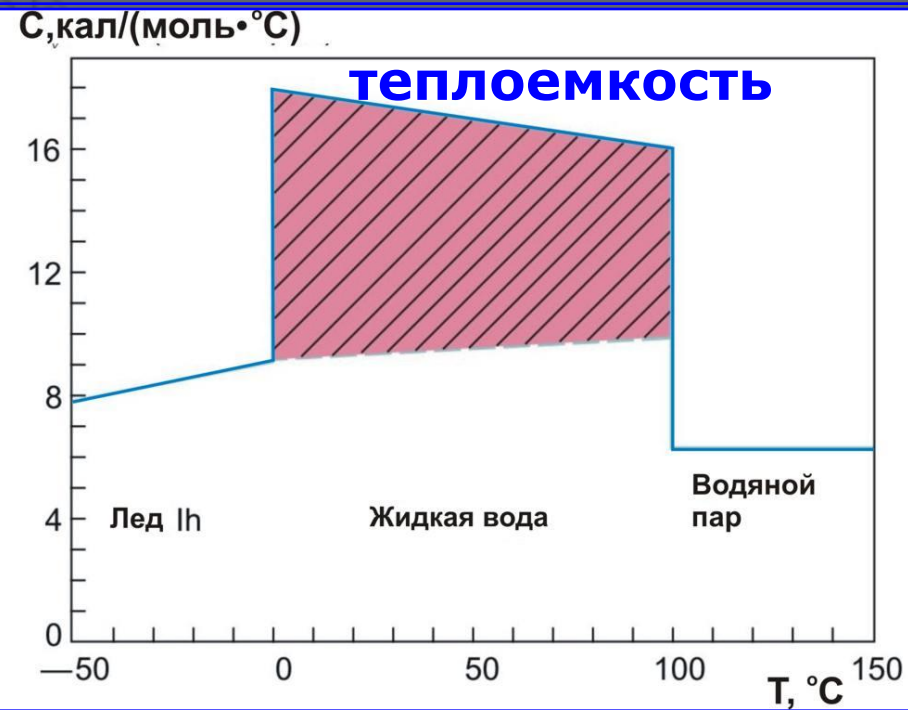
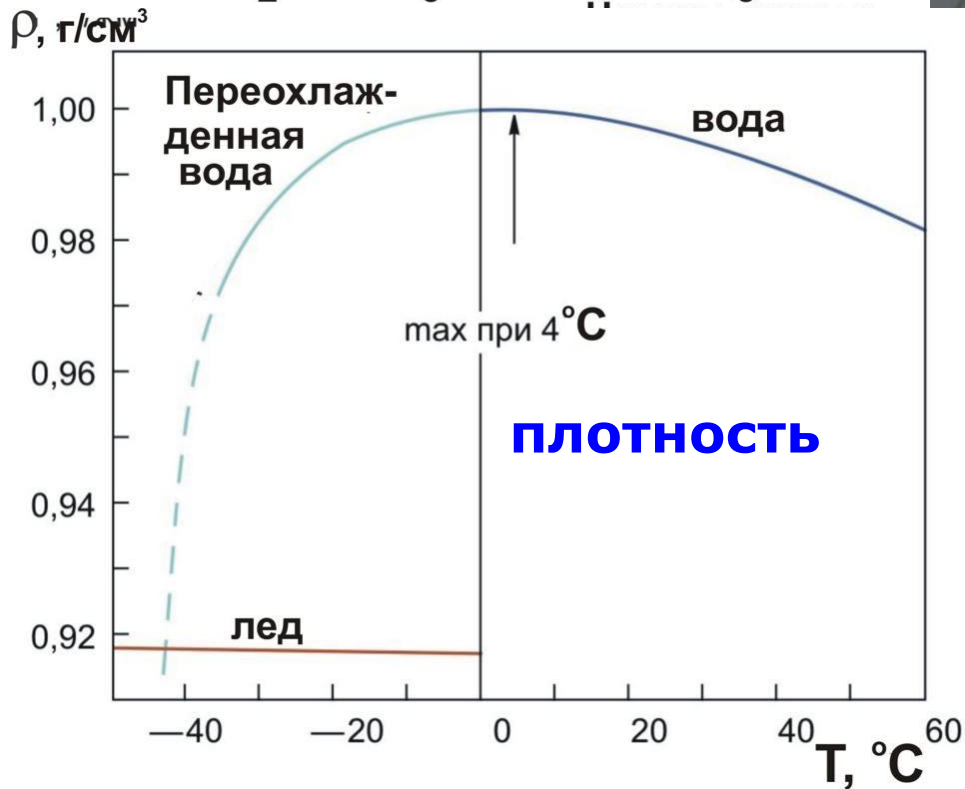
кластер
ВОДЫ



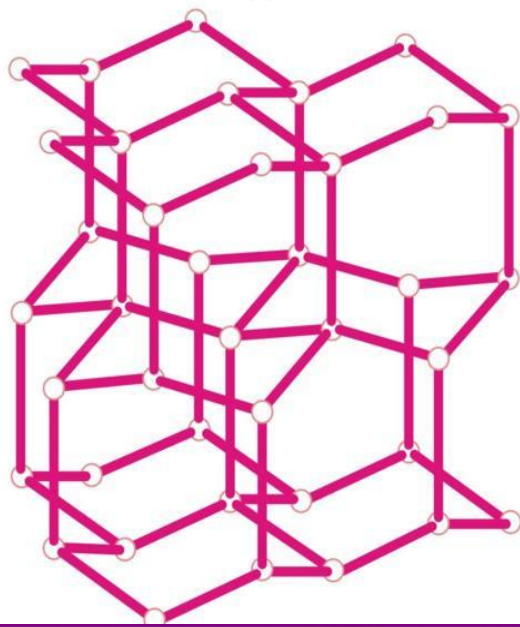
Аномальные свойства воды:

Плотность льда меньше плотности жидкой воды

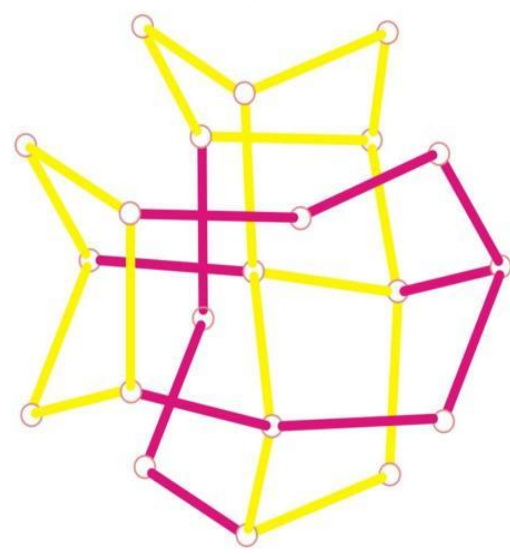
Теплоемкость в 2 раза больше, чем у льда



(в)



(г)



**Структуры
льдов**

**Структуры образуются
посредством
водородных
связей**

**перестройка
структур - причина
аномалий**

**При нагревании
воды тепловая
энергия в большом
количестве
затрачивается на
перестройки**

**При плавлении сетка
водородных связей
сохраняется, но угол
между ними меняется,
структура уплотняется**

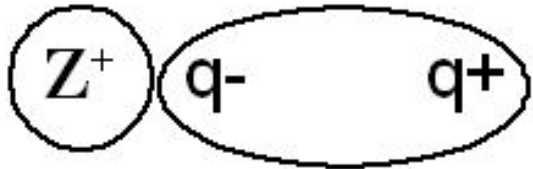
**теплоемкость
высокая**

**плотность
увеличивается**

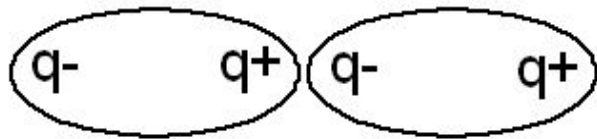
Силы межмолекулярного взаимодействия

Силы Ван-дер-Ваальса: электростатическая природа, слабые,

электронные облака не перекрываются!!!

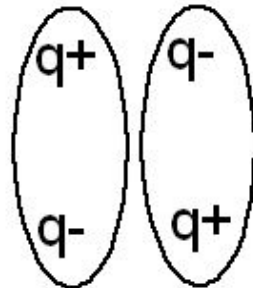


Ион-дипольное взаимодействие
гидраты ионов в водных растворах, например, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$, $[\text{F}(\text{H}_2\text{O})_y]^-$ в водном растворе NaF



осевое

боковое



Диполь-дипольное взаимодействие

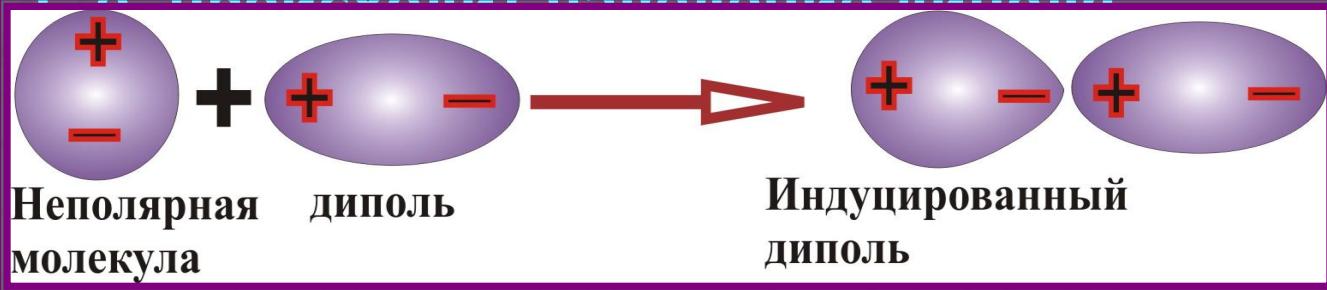
Энергия притяжения $>$ кинетическая энергия

Только в жидкостях и твердых телах!!!

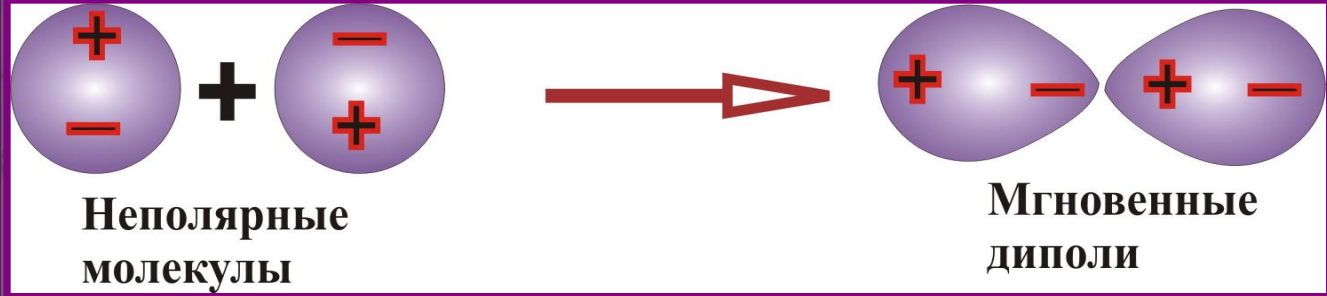
Т.Судакова, СамГТУ

Индукционное взаимодействие -

взаимодействие постоянного диполя с наведенным диполем. Если ион сближается с неполярной молекулой, то электронное облако молекулы искажается и связь в некоторой степени поляризуется,



Дисперсионное взаимодействие:



– взаимодействие типа «мгновенный диполь – наведенный диполь».

Межмолекулярное

отталкивание: отталкиванием атомных ядер разных молекул (касается только малых по размерам молекул, например, H_2) или, в общем случае, отталкиванием внутренних электронов. Эти силы действуют только на очень малых расстояниях.

Энергия межмолекулярных взаимодействий очень мала и сильно зависит от расстояния между молекулами:

Ориентационное, индукционное, дисперсионное:

$$U \sim 1/(r^6), \quad F \sim 1/(r^7)$$

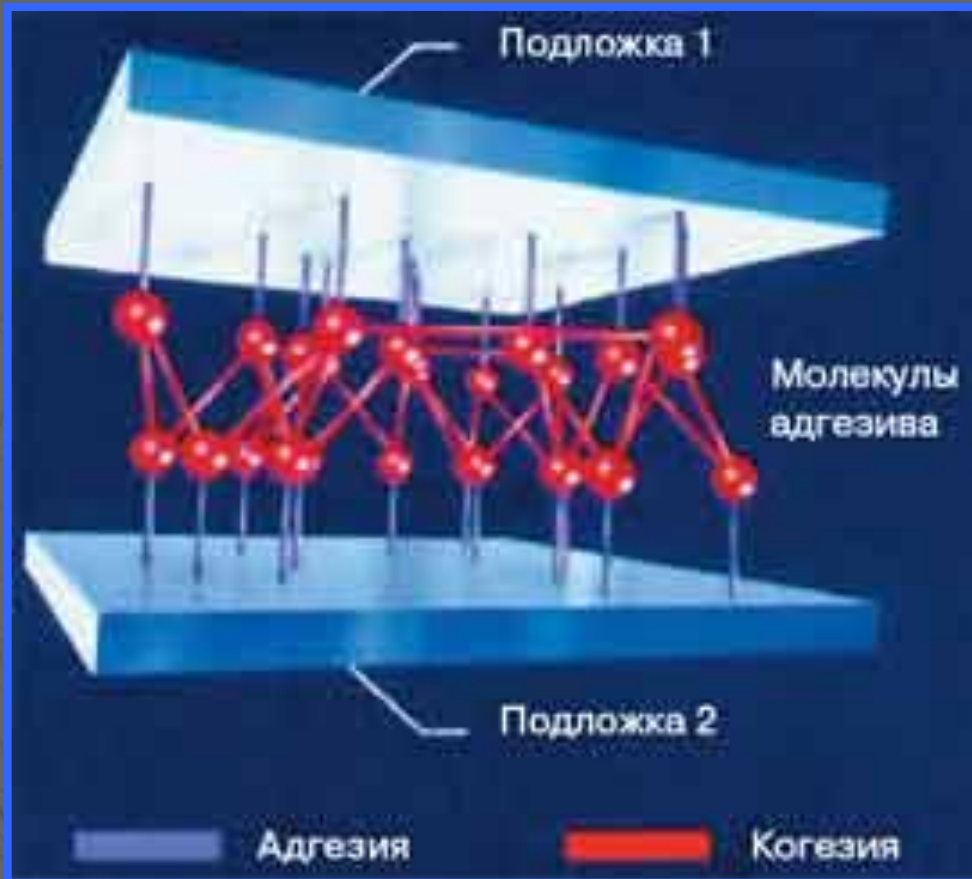
Межмолекулярное

отталкивание: $U \sim r^{12}, \quad F \sim r^{13}$

Относительная величина межмолекулярных взаимодействий

чем сильнее взаимодействие, тем выше
Ткип

Вещество кипения	Дипольный момент	Температура
H_2	0 D	$t = -258,8 \text{ }^\circ\text{C}$
N_2	0 D	$t = -195,8 \text{ }^\circ\text{C}$
HCl	1,03 D	$t = -85,1 \text{ }^\circ\text{C}$
H_2O	1,84 D	$t = +100 \text{ }^\circ\text{C}$



Адгезия (от лат. *adhaesio* — прилипание, приклеивание) — сцепление поверхностей разнородных твердых и/или жидких тел.

Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием в поверхностном слое:

вандерваальсовым, полярным,

иногда образованием химических связей или взаимной диффузией.

Характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей: чем больше величина работы, тем сильнее адгезия.



Кто это?

Т.Судакова, СамГТУ

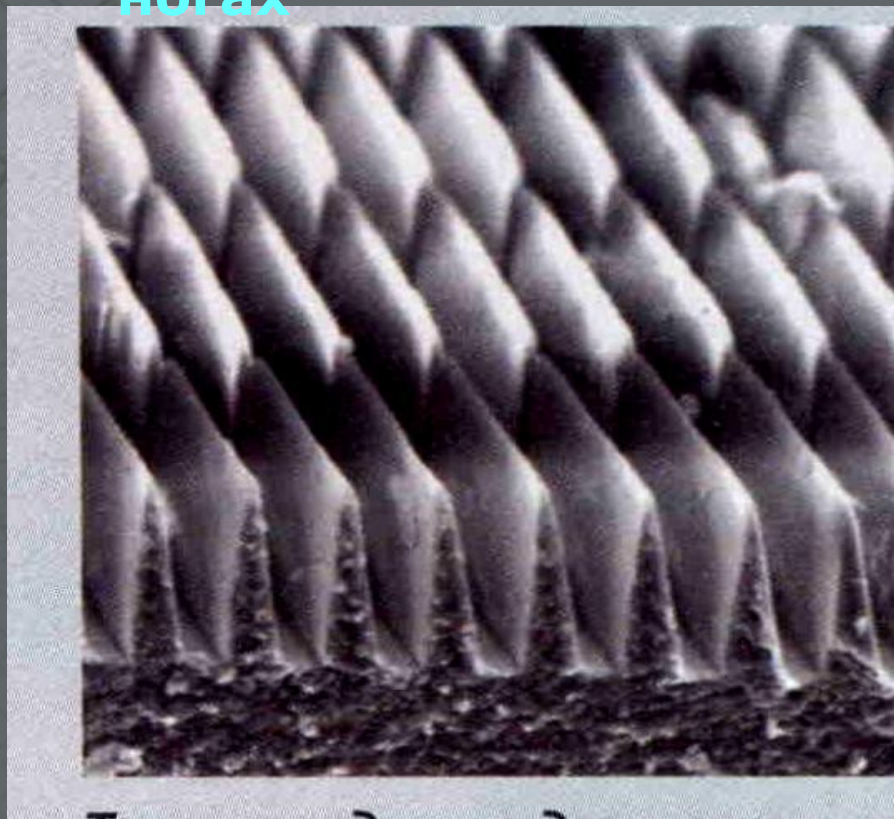
Геккон – безобидная красивая ящерка, обладающая уникальной способностью лазать где угодно и как угодно. Гекконы не только взбираются по отвесным стенам, они с такой же лёгкостью ходят по потолку или оконному стеклу, не падая!

Разгадка была поразительной: при движении геккон использует законы молекулярной физики. Учёные изучили лапку геккона под микроскопом. Выяснилось, что она покрыта мельчайшими волосками диаметр которых в 10 раз меньше диаметра человеческого волоса. На кончике каждого волоска находятся тысячи мельчайших подушечек размером двести миллионных долей см. Снизу подушечки прикрыты листочками ткани, а каждый листочек покрыт сотнями тысяч тонких щетинок. А щетинки, в свою очередь, делятся на сотни плоских кончиков, диаметр каждого из которых всего 200 нм.

Сотни миллионов этих волосков позволяют цепляться за малейшие неровности поверхности. Оказалось, здесь работают силы Ван-дер-Ваальса. Силы Ван-дер-Ваальса малы, но расположение волосков на пальчиках гекконов позволяет обеспечить достаточно большую поверхность взаимодействия, чтобы ящерица могла удержаться на потолке при помощи всего одного пальца своей пятипалой лапы или кончика хвоста.



Инженеры Стэнфордского университета создали робота-геккона, способного передвигаться по гладким вертикальным поверхностям за счет специальной резины на ногах



поверхность резины под микроскопом