

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.

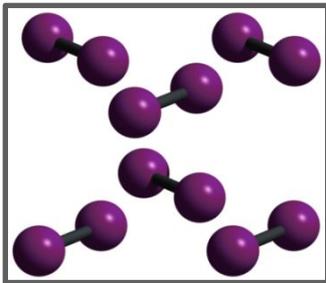
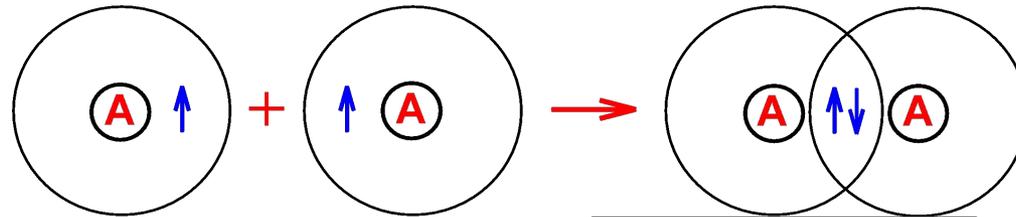
Более универсальными для изучения
химической связи являются

квантовомеханические теории:

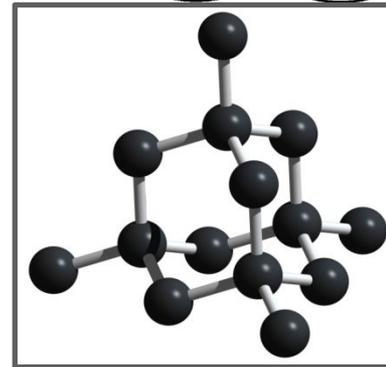
метод валентных связей – метод ВС (Гайтлер и Лондон) и *метод молекулярных орбиталей – метод МО* (Гунд, Леннард-Джонс и Малликен).

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 (H–H или Cl–Cl)

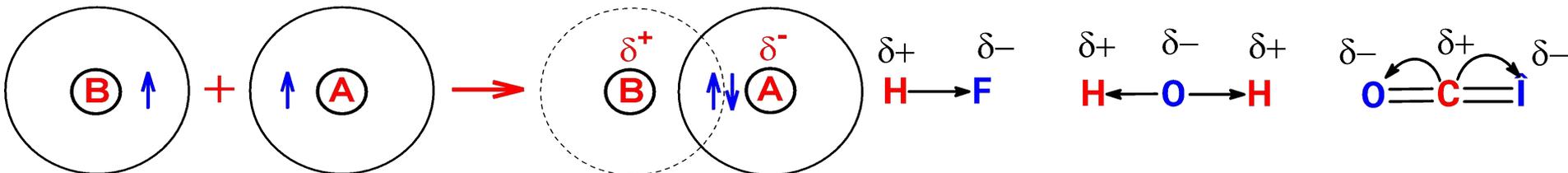


Иод
(I_2)



Алмаз
(C_n)

б) Ковалентная полярная (H→Cl)



Полярность связи

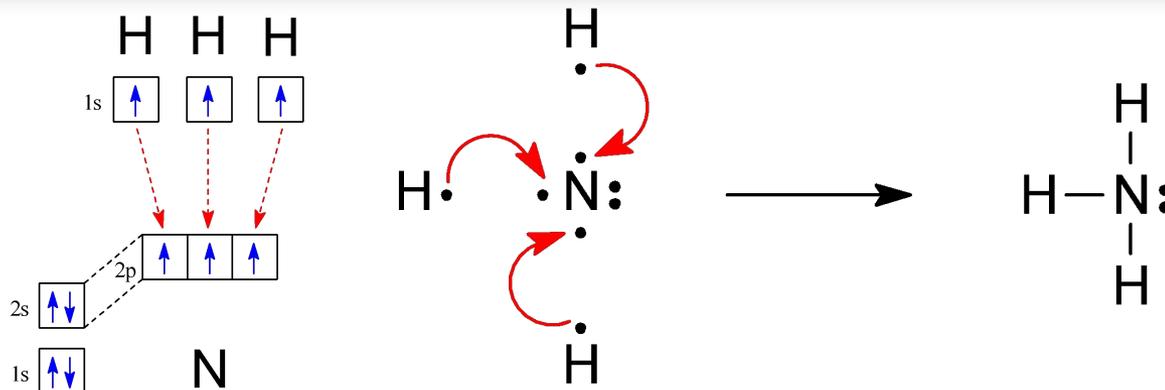
Полярность связи количественно оценивается дипольным моментом :

$\mu = lq$, где q - абсолютная величина заряда, l –расстояние между полюсами. Следует различать полярность связи и полярность молекул. Так, для 2-х атомных молекул μ -связи равен μ - молекулы. А в 3-х и более атомных молекулах μ может быть равен 0, несмотря на полярность связей. Например, CO_2 - неполярная молекула, хотя все связи $\text{C}=\text{O}$ полярные.

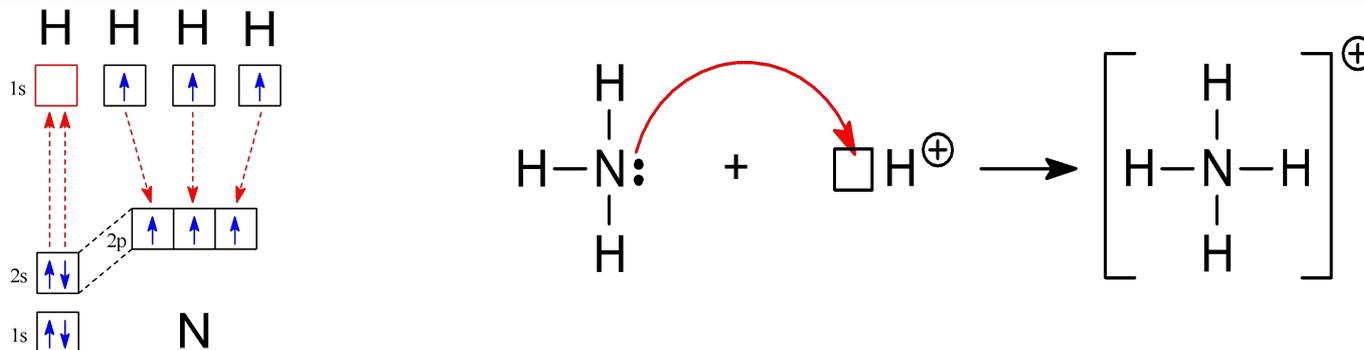
Полярная связь является промежуточной между неполярной и ионной связью, или ионную связь можно представить как предельно поляризованную связь.

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);

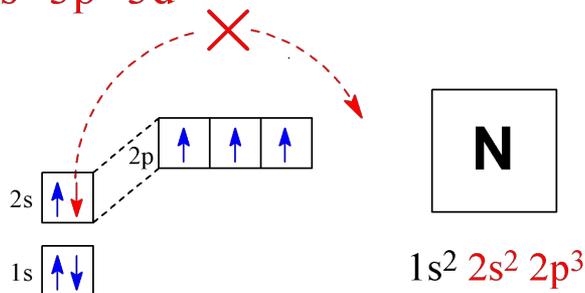
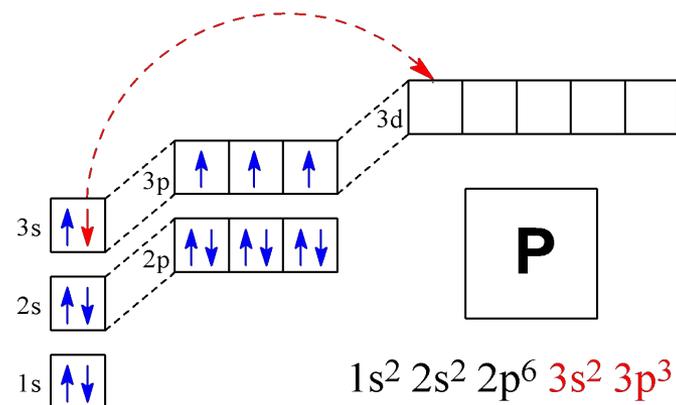
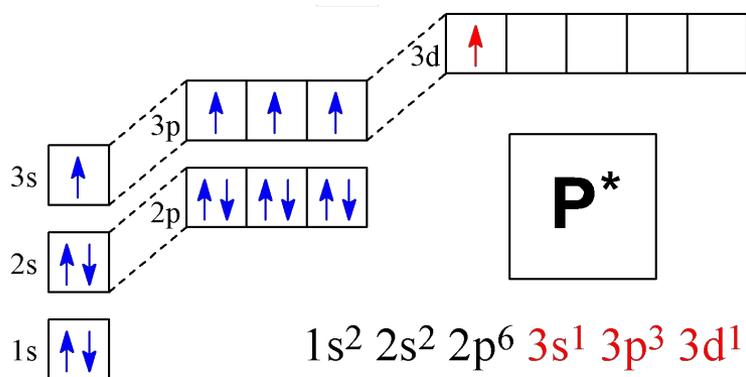
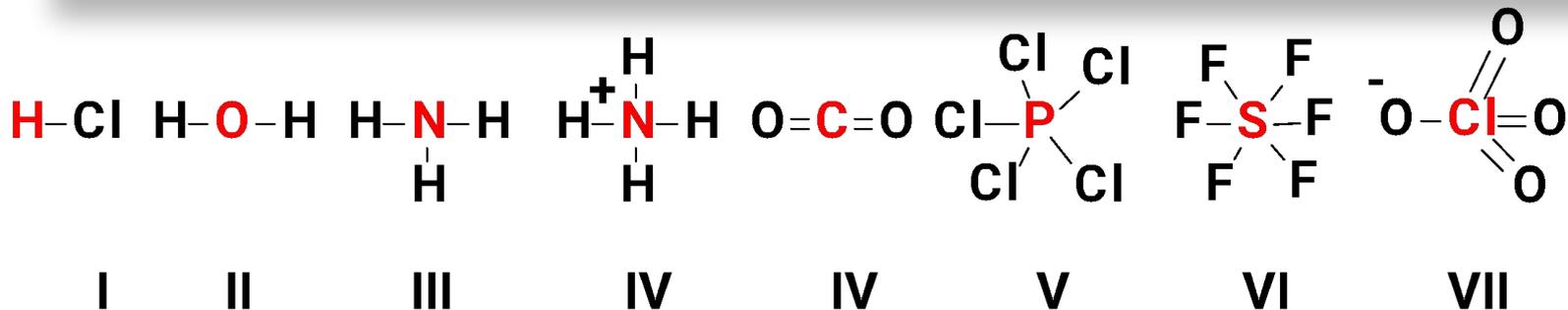
Свойства ковалентной связи

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

Благодаря насыщаемости молекулы имеют определенный состав.



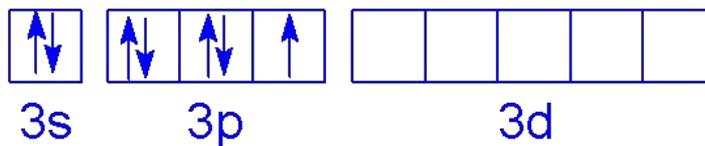
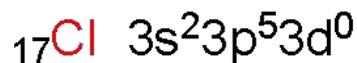
Валентность — способность атома элемента образовывать то или иное число химических связей. Валентность атома в данном соединении определяется числом ковалентных связей, которые он образует с другими атомами



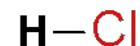
ВАЛЕНТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМА ОПРЕДЕЛЯЮТСЯ:

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

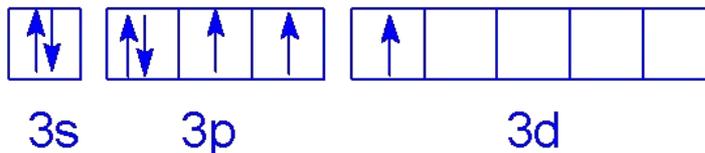
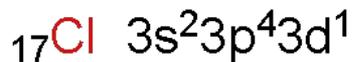
Î ñí î âí î â ñî ñòì ýí èâ



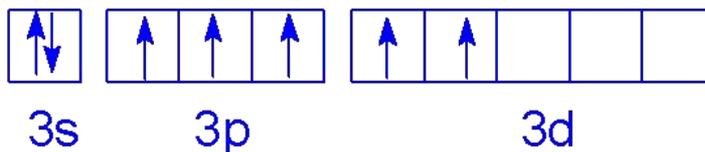
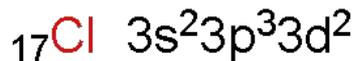
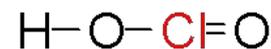
Âàëâí òí î ñòü I



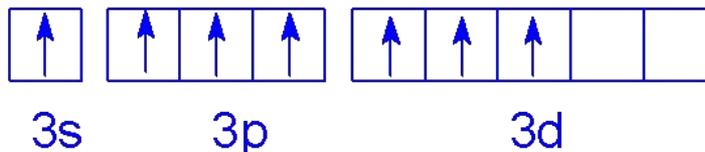
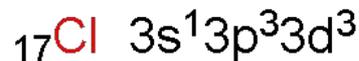
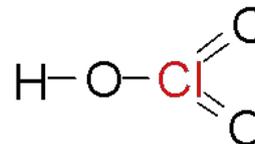
Âî çáóæââí í û â ñî ñòì ýí èÿ:



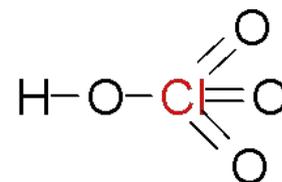
Âàëâí òí î ñòü III



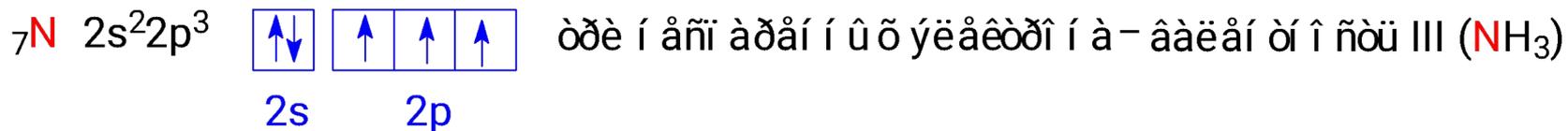
Âàëâí òí î ñòü V



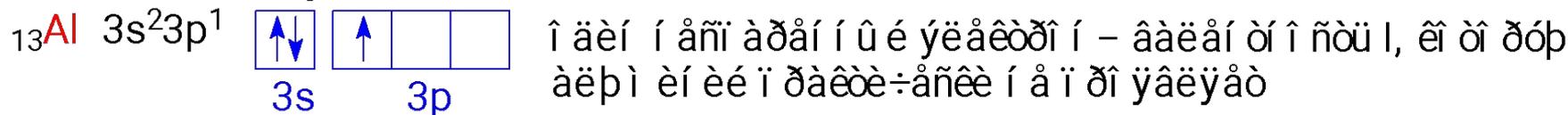
Âàëâí òí î ñòü VII



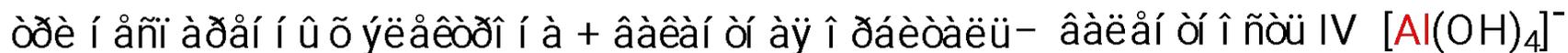
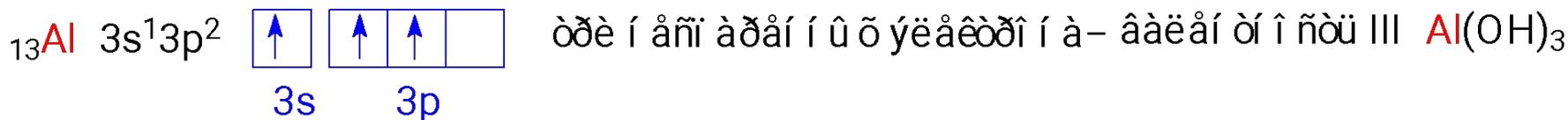
2) Числом неподеленных пар электронов или вакантных орбиталей, способных участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму



î ñí î áí î á ñî ñòì ýí èá:



âî çáóæäáí í î á ñî ñòì ýí èá:



Свойства ковалентной связи

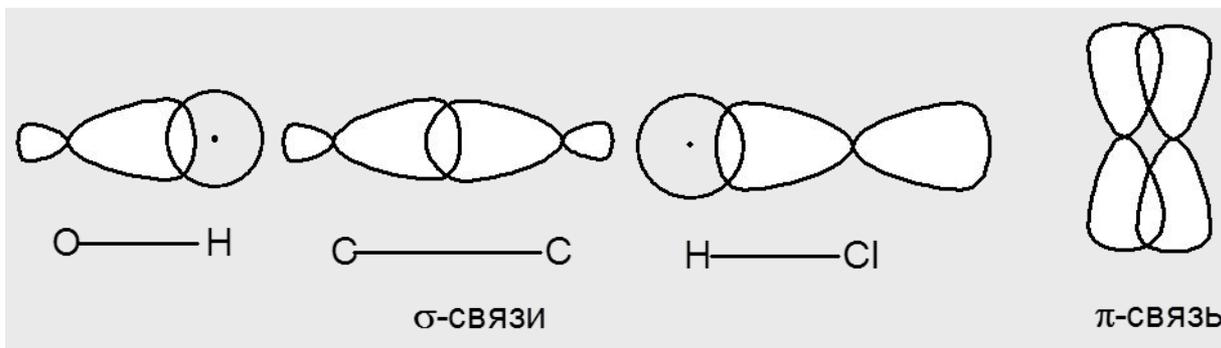
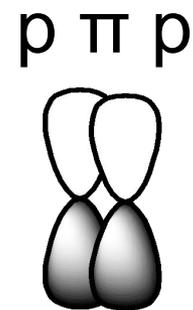
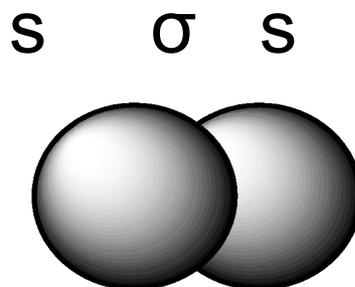
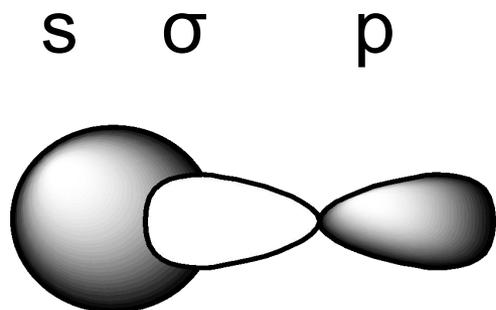
4. Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания орбиталей.

По степени перекрывания различают σ , π -связи

- σ – связь образуется вдоль линии, соединяющей центры атомов.
- π – связь образуется перпендикулярно оси, соединяющей центры атомов.

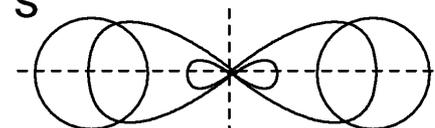
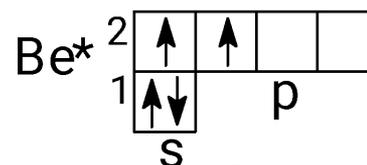
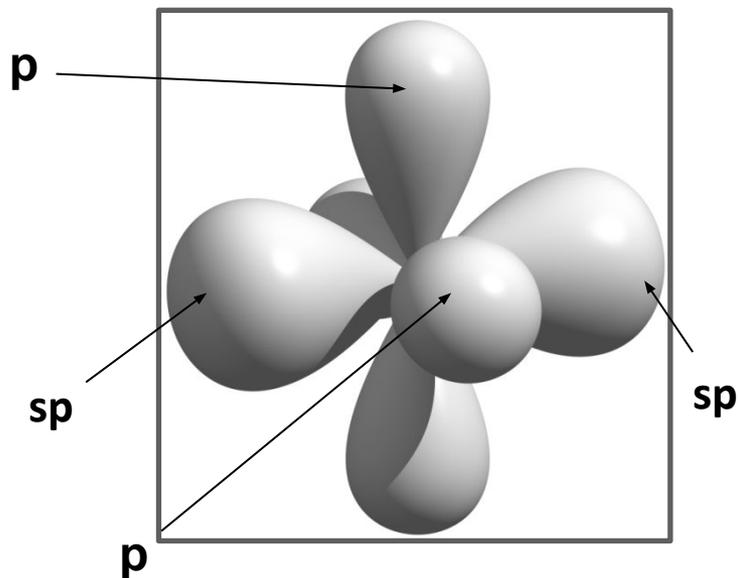
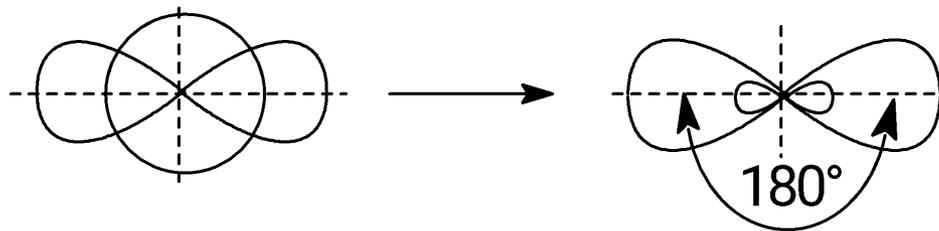
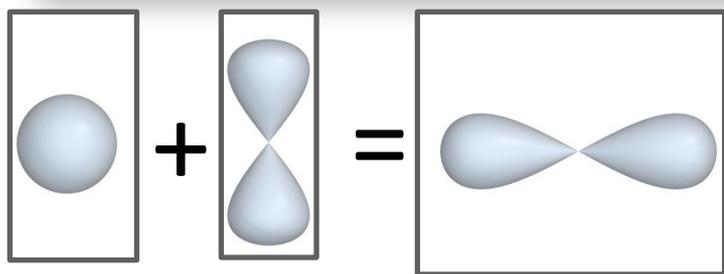
Направленность ковалентной связи - обуславливает пространственную структуру молекул.

σ - И π - СВЯЗИ



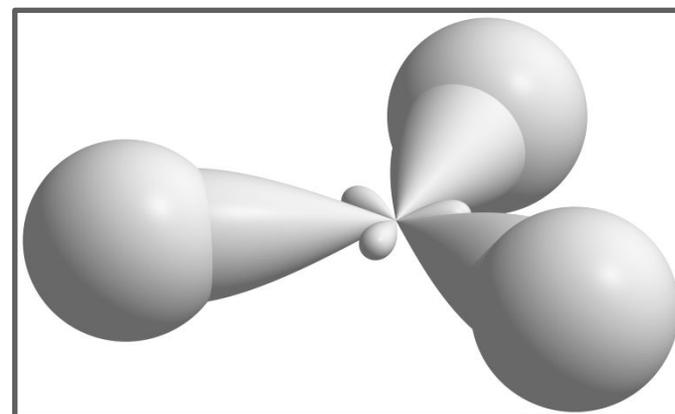
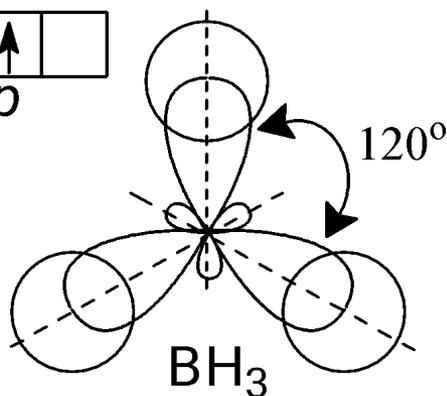
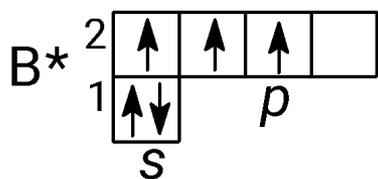
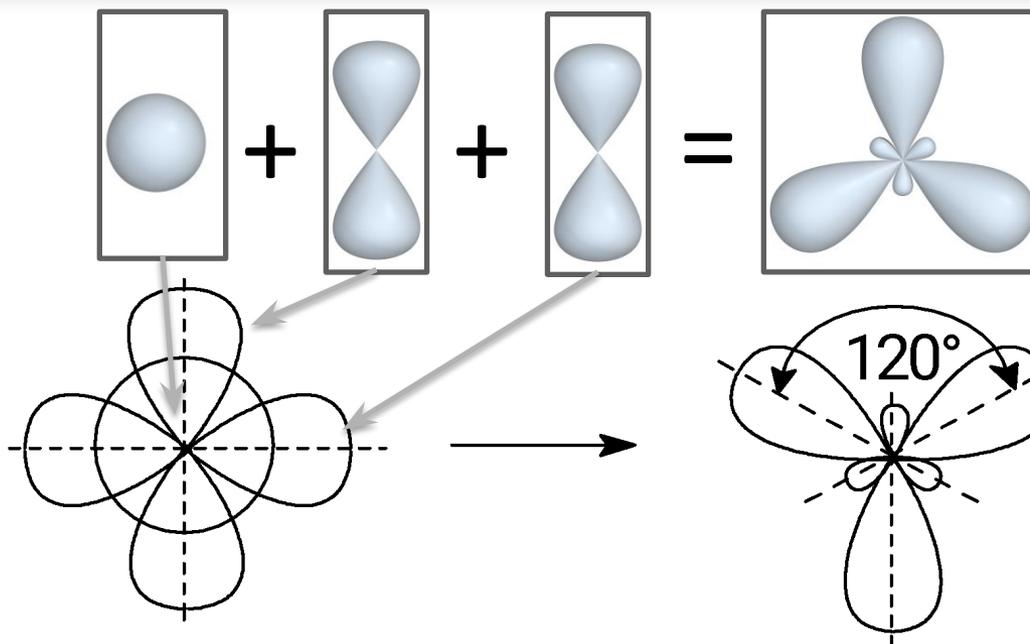
Гибридизация — смешивание нескольких атомных орбиталей различной формы и близкой энергии с образованием такого же числа новых гибридных орбиталей, расположение которых в пространстве соответствует геометрии молекулы. Для элементов 2-го периода гибридные орбитали имеют одинаковую форму и энергию

sp-гибридизация



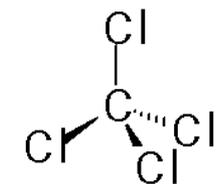
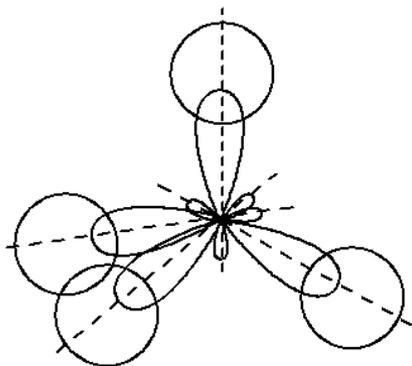
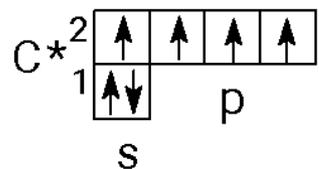
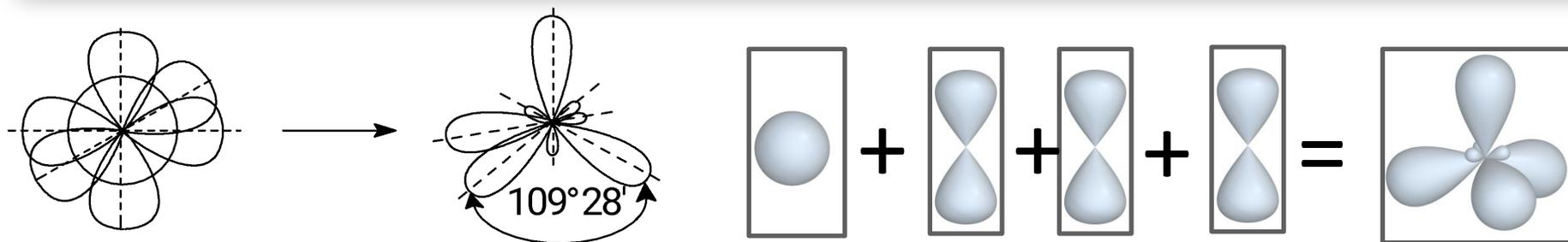
H—Be—H
линейная молекула

sp^2 -гибридизация

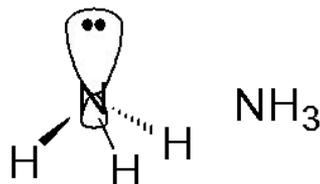
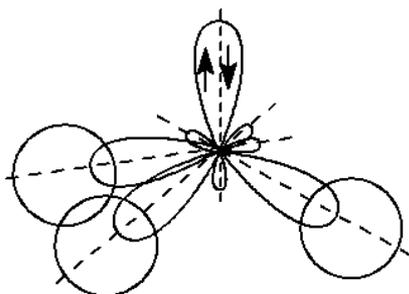
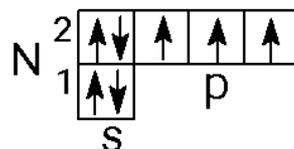


плоская (тригональная)
молекула

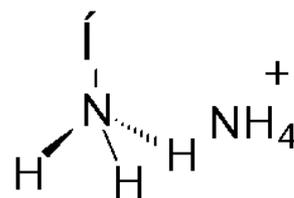
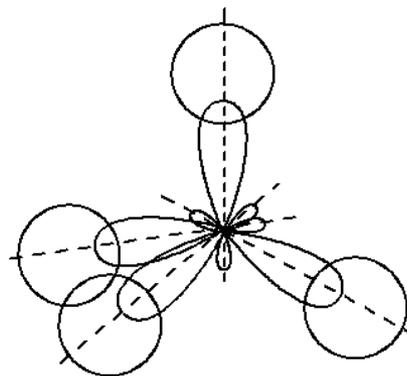
sp³-гибридизация



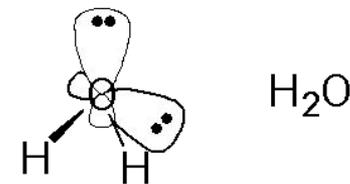
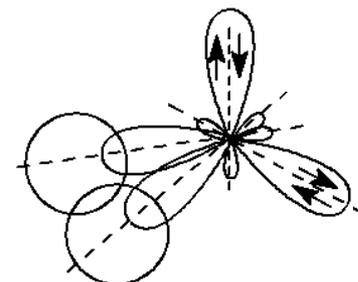
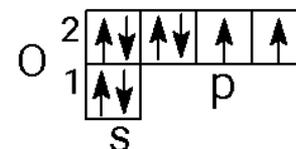
òãòðàýäð



ï èðàì èää

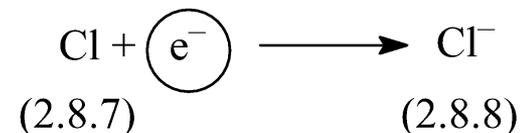
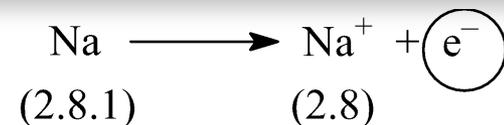
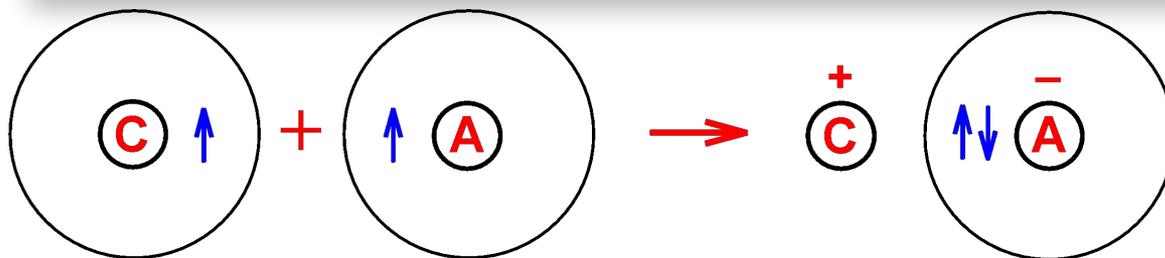


òãòðàýäð

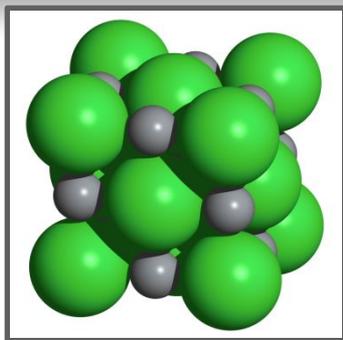


óæî âàý ì î èãéóèà

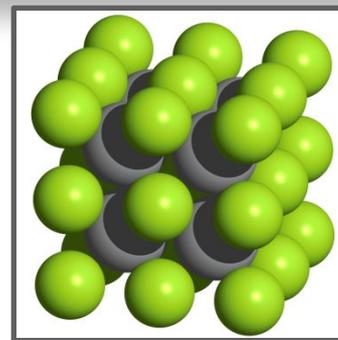
Ионная связь — связь, образованная за счет электростатического притяжения между ионами в результате перехода электронов от одного атома к другому. Образуется между атомами, значительно различающимися по электроотрицательности ($\Delta \text{ЭО} > 1,7$)



Ионные кристаллические решетки



Хлорид натрия
(NaCl)



Фторид цезия (CsF)

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

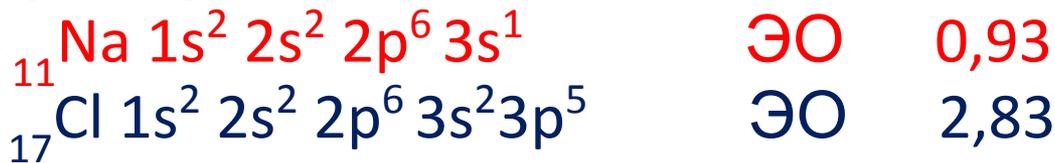
2. При растворении выделяется энергия, так как суммарная энергия образованных связей растворитель-ион больше энергии связи анион-катион.

Исключение! Соли азотной кислоты (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"

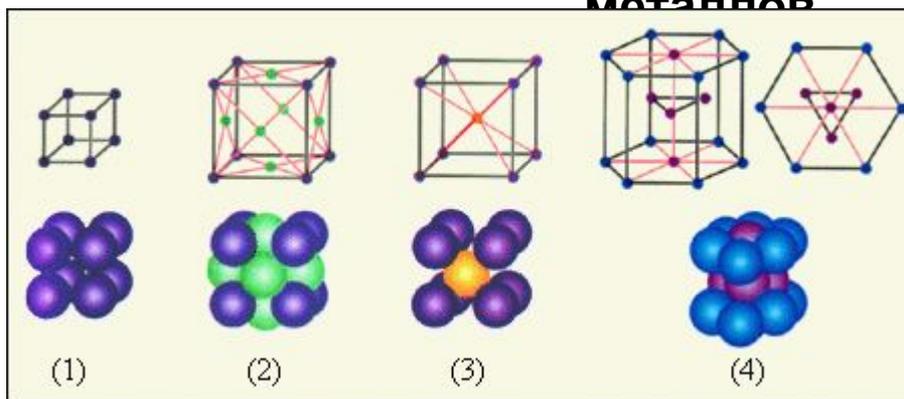
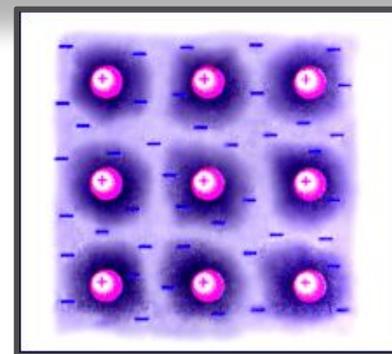


$M = \text{Na, Fe, Au,}$

...

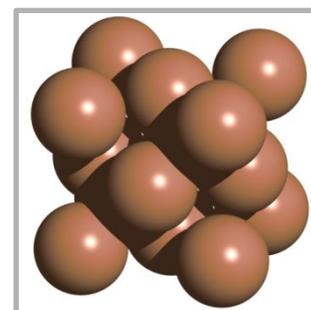
Кристаллические решетки

металлов

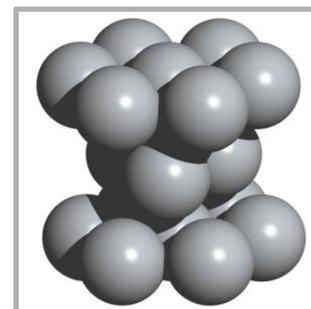


Простые кристаллические решетки:

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

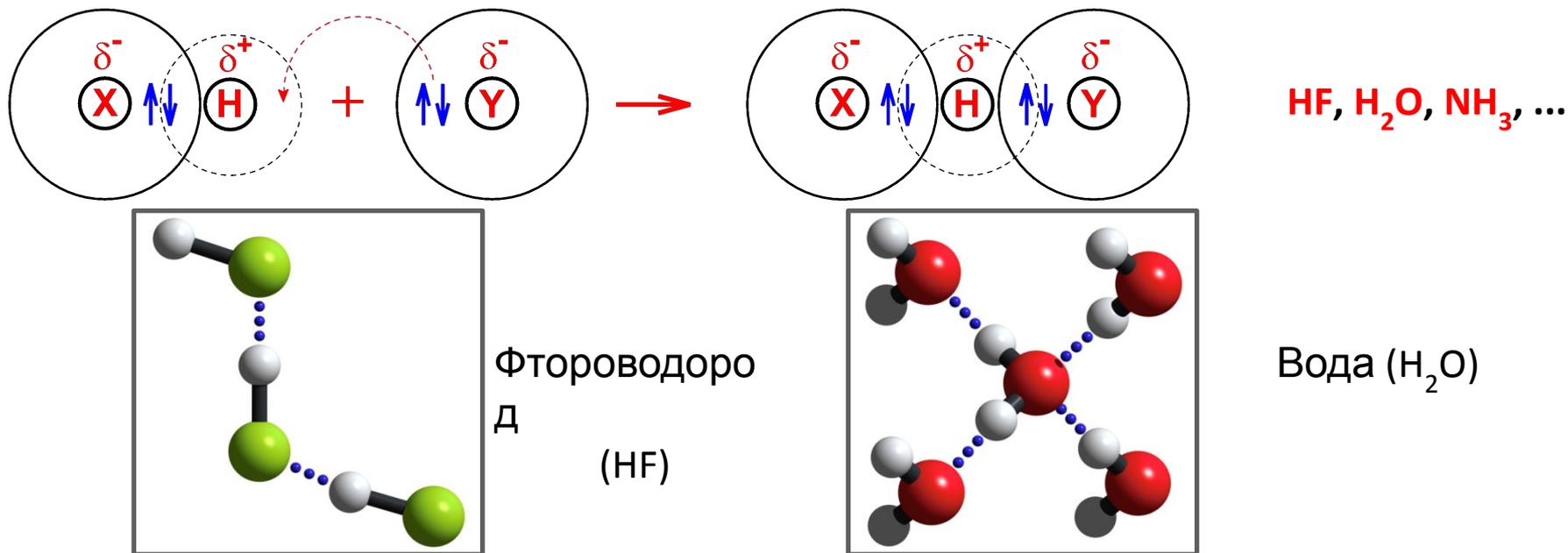


Медь (Cu)



Цинк (Zn)

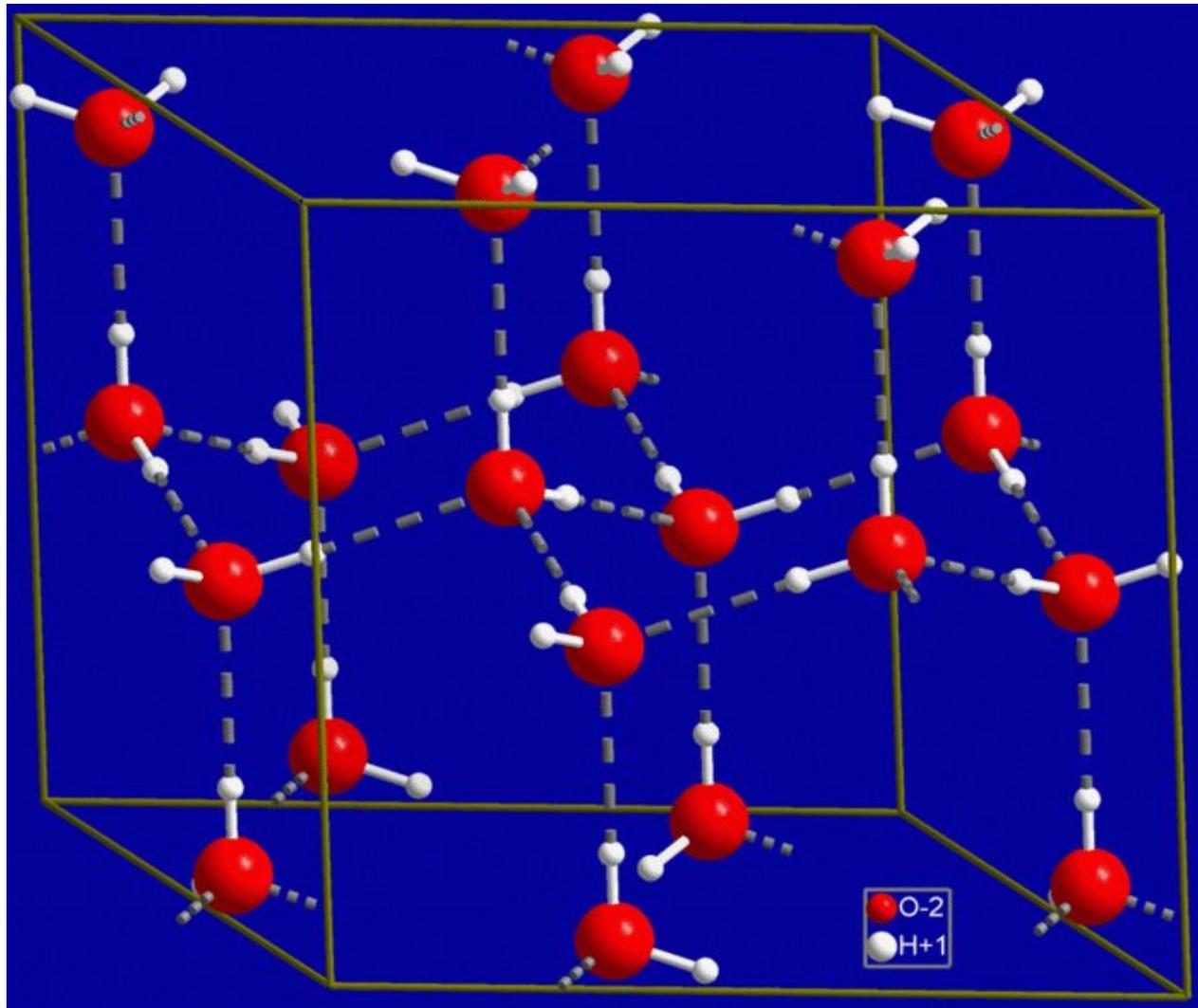
Водородная связь — слабая химическая связь, образующаяся между атомом водорода, ковалентно связанным с электроотрицательным атомом (обычно F, O, N) и несущим частичный положительный заряд, и другим сильно электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную пару электронов (обычно F, O, N)



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)[±]; для комплекса H₂O•H•OH₂⁺ образованного H₂O и H₃O⁺ — 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 σ и четыре π , из которых половина связывающих и половина разрыхляющих.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

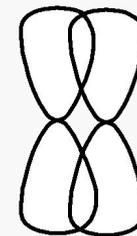
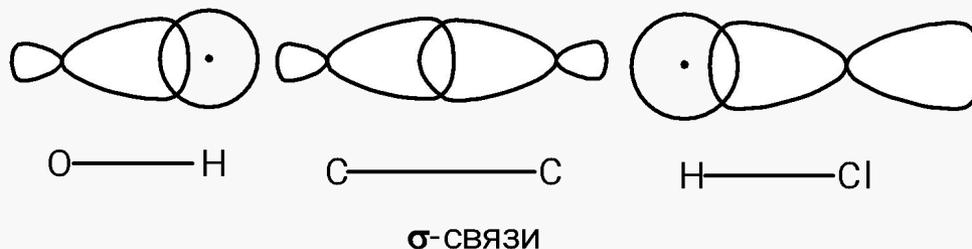
1. Химическая связь – результат перехода электронов с атомных орбиталей (АО) на новые энергетические уровни – молекулярные орбитали (σ , π)



Роберт
Сандерсон
Малликен
1896 – 1985



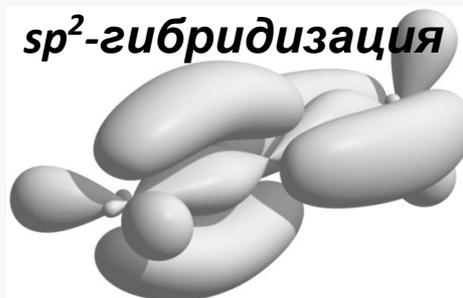
Джон Эдвард
Леннард-Джонс
1894 – 1954



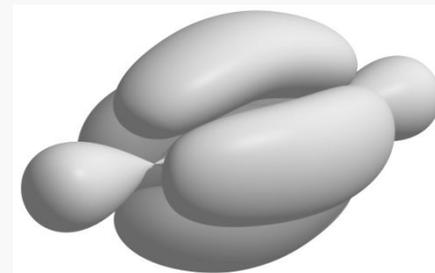
π -СВЯЗЬ

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.

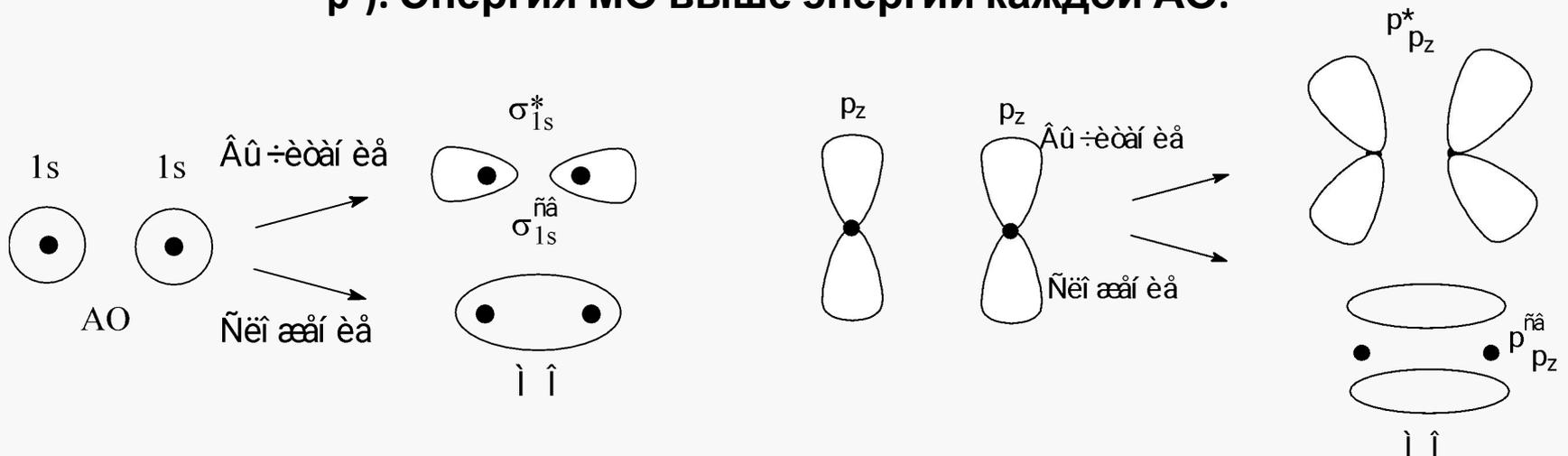
3. Сумма АО исходных атомов равна числу МО образующейся частицы

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.

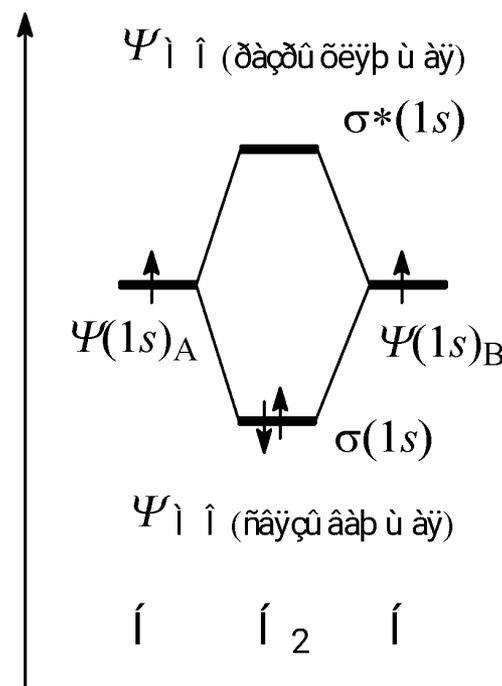
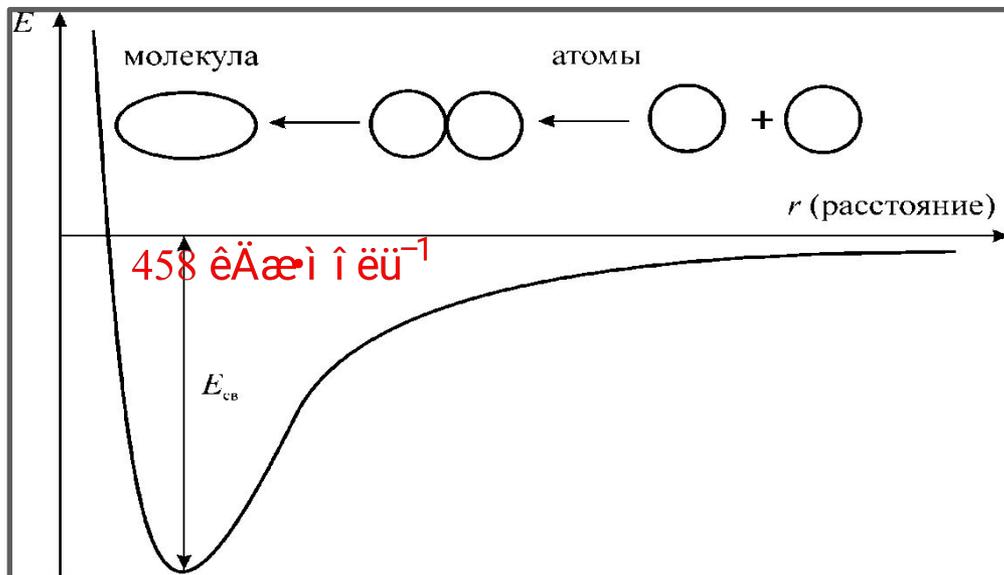
Силы отталкивания преобладают – вычитание АО. Электронная плотность концентрируется за ядрами, образуется разрыхляющая МО (s^* , p^*). Энергия МО выше энергии каждой АО.



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)

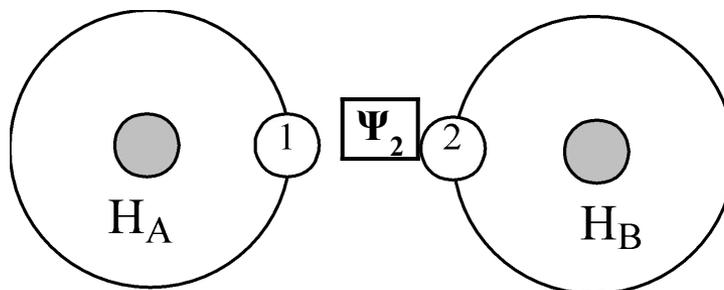
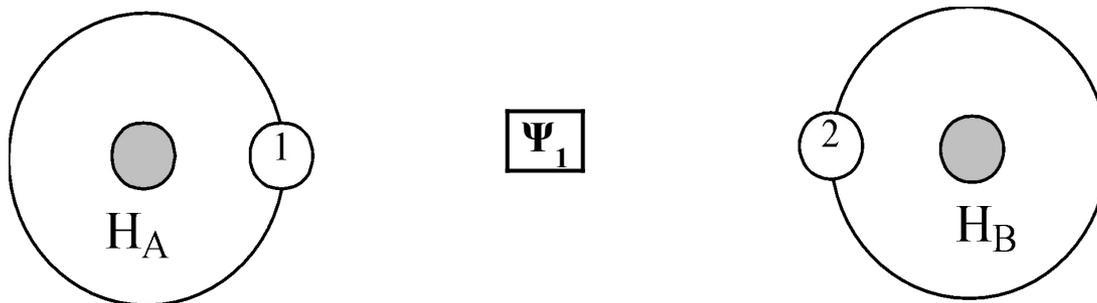


Порядок связи – мера взаимодействия между атомами

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

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

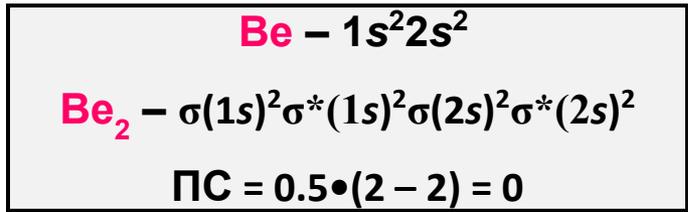
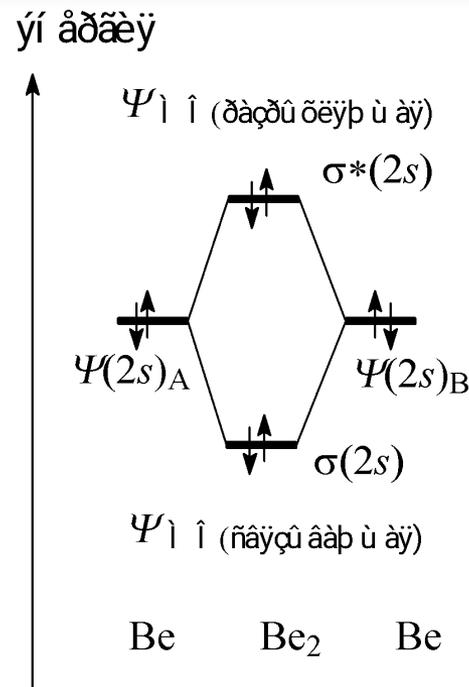
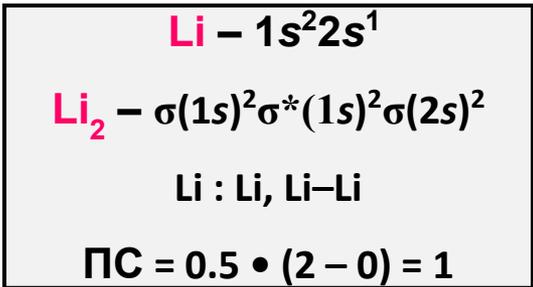
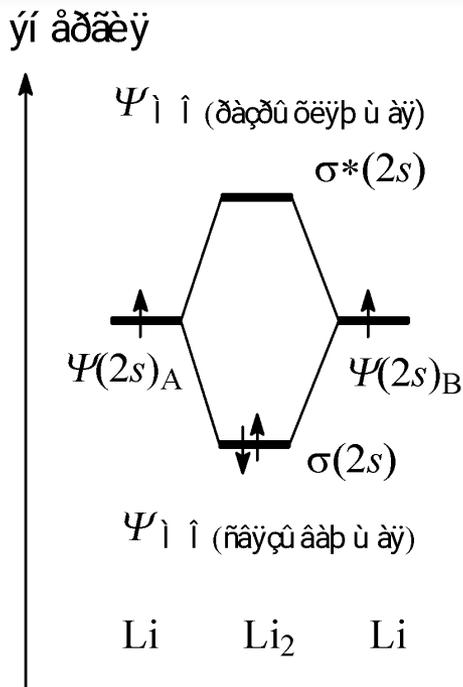


Межъядерное
расстояние
Теор. 0.087 нм
Энергия диссоциация
Теор. 303 кДж•моль⁻¹

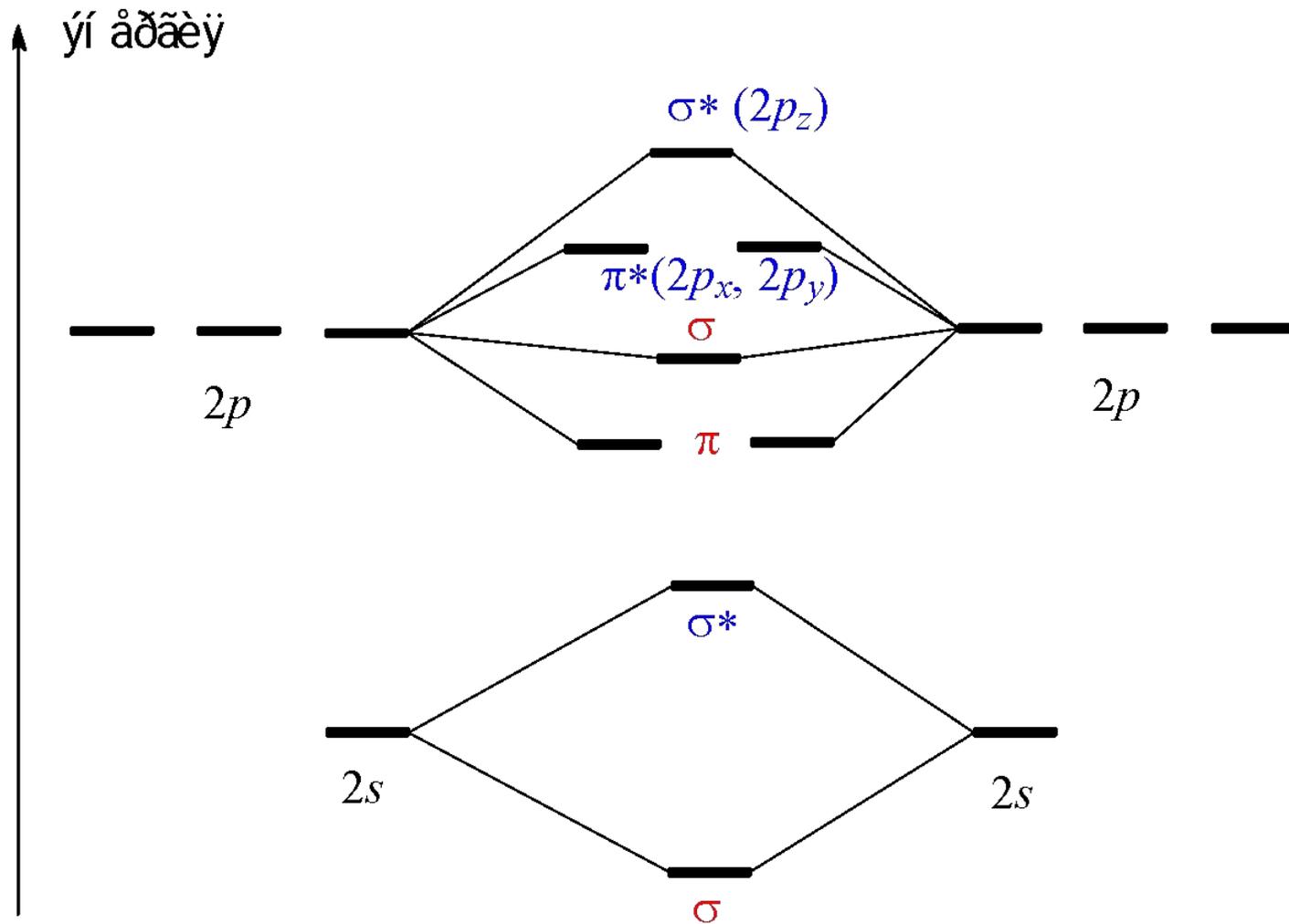
$$\Psi_{\text{КОВ}} = \Psi_1 + \Psi_2$$

Межъядерное
расстояние
Экс. 0.074 нм
Энергия диссоциация
Экс. 436 кДж•моль⁻¹

ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ s-ЭЛЕМЕНТОВ (II ПЕРИОД)

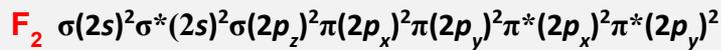
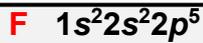
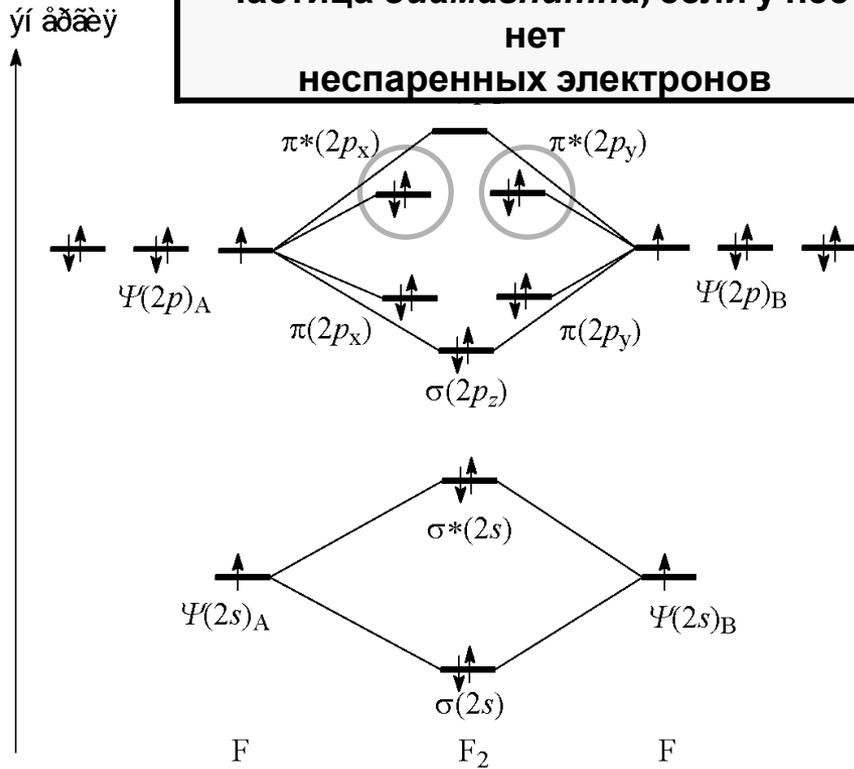


СМЕШИВАНИЕ ОРБИТАЛЕЙ И σ - π -ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ Р-ЭЛЕМЕНТОВ (II ПЕРИОД)

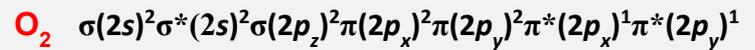
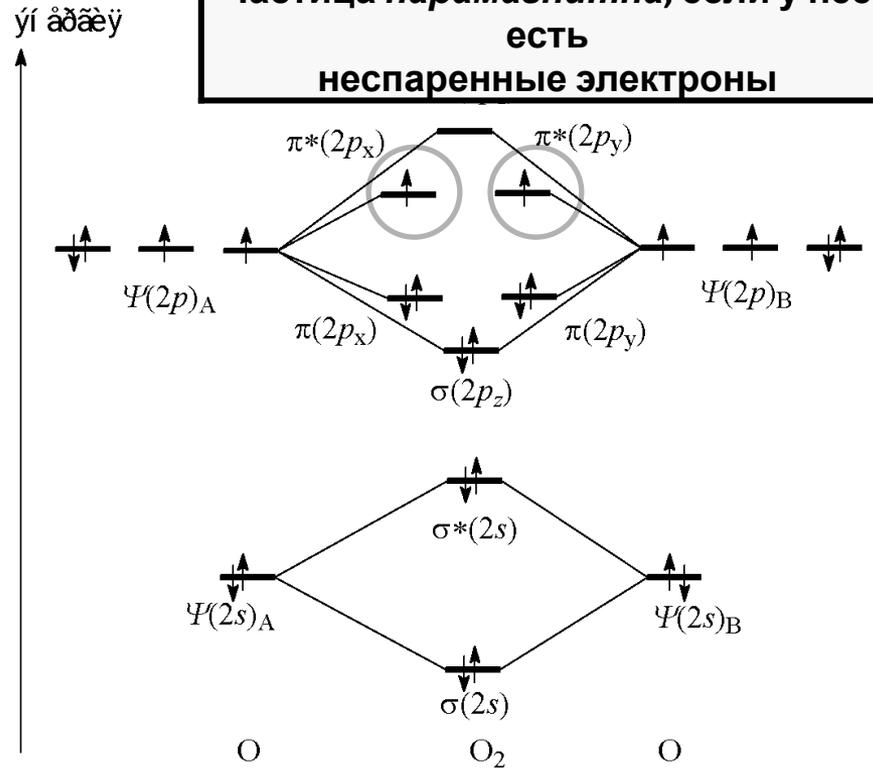
Частица диамагнитна, если у нее
нет
неспаренных электронов



$\text{ПС} = 0.5 \cdot (8 - 6) = 1$

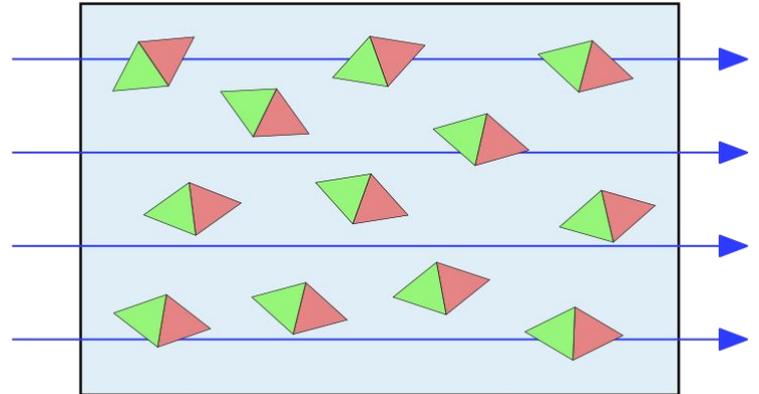
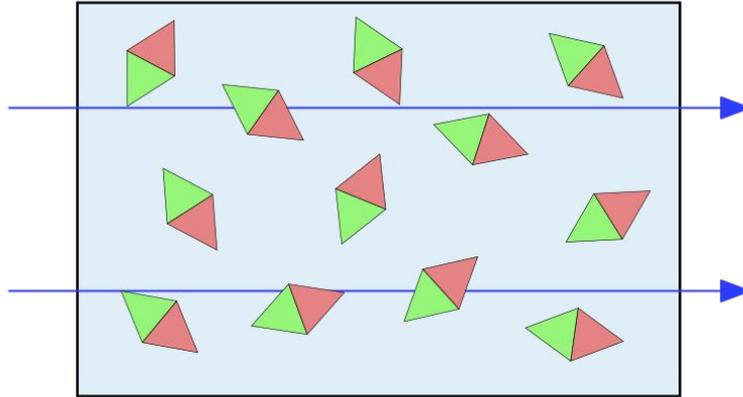
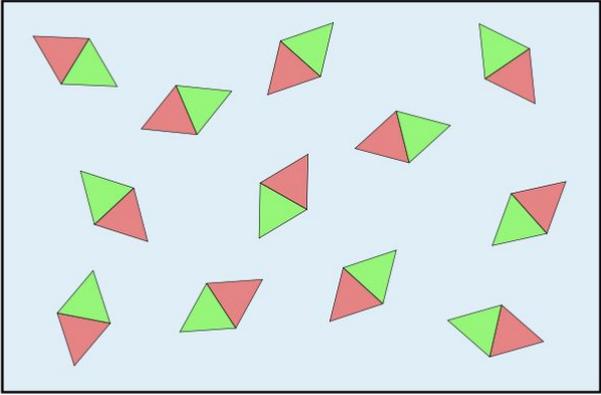


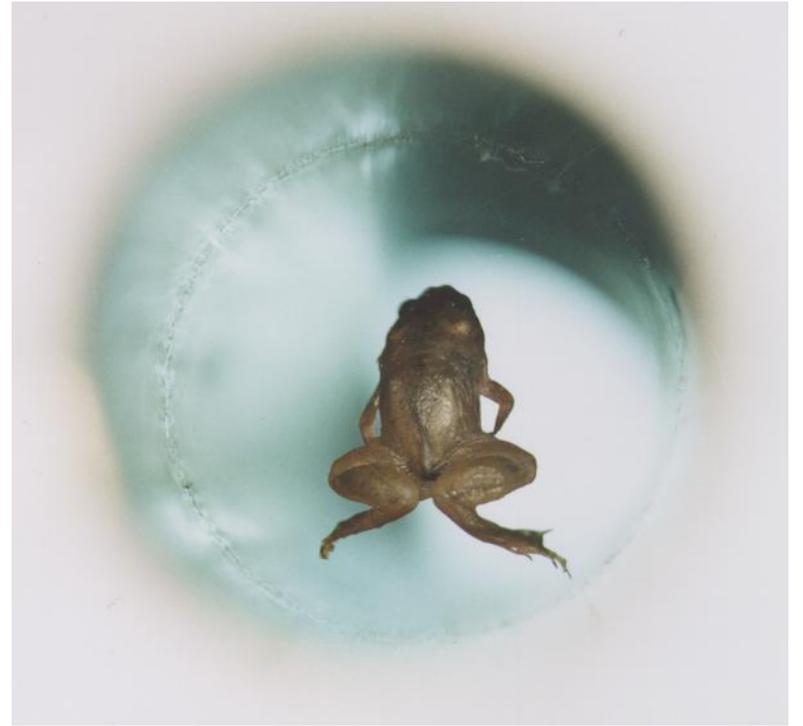
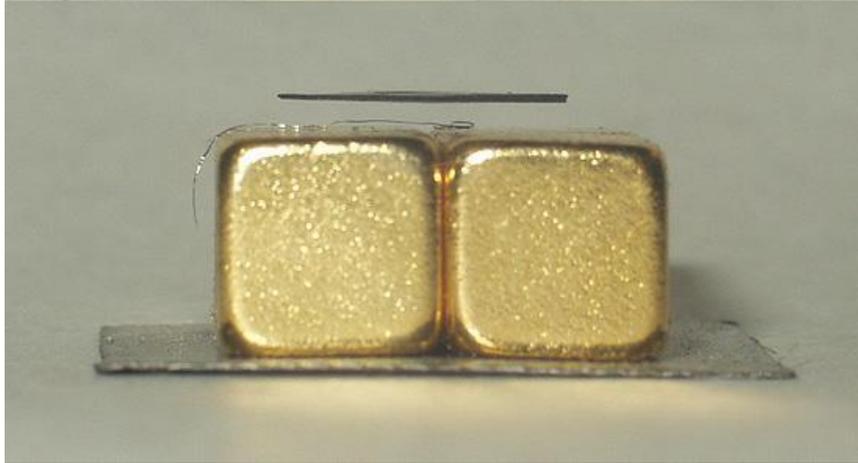
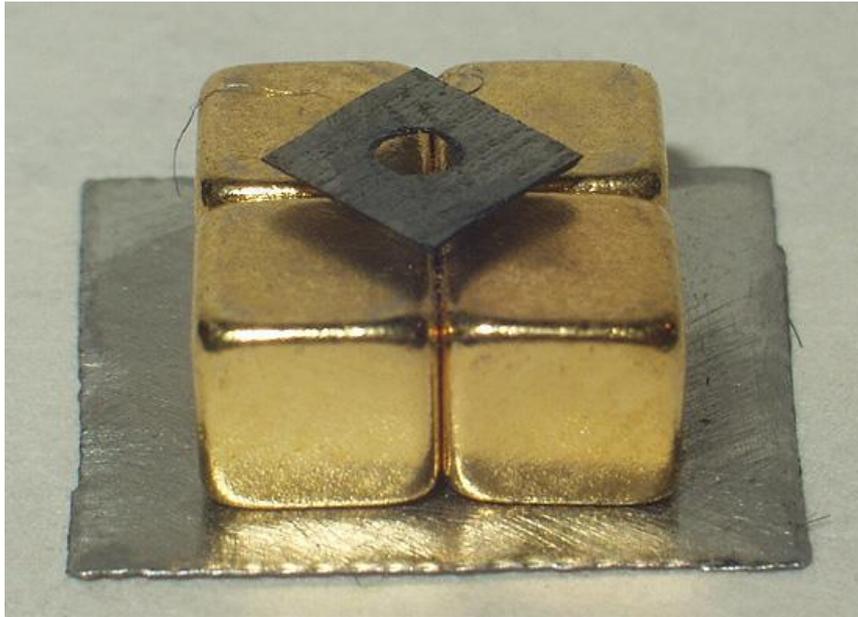
Частица парамагнитна, если у нее
есть
неспаренные электроны



$\text{ПС} = 0.5 \cdot (8 - 4) = 2$







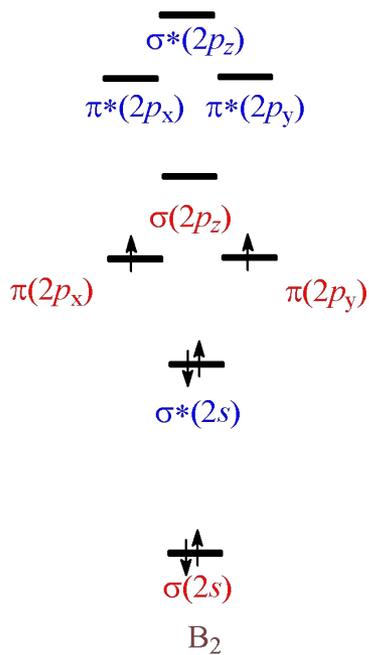
$$B_2 - \sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_x)^1 \pi(2p_y)^1$$

$$\text{ΠC} = 0.5 \cdot (4 - 2) = 1$$

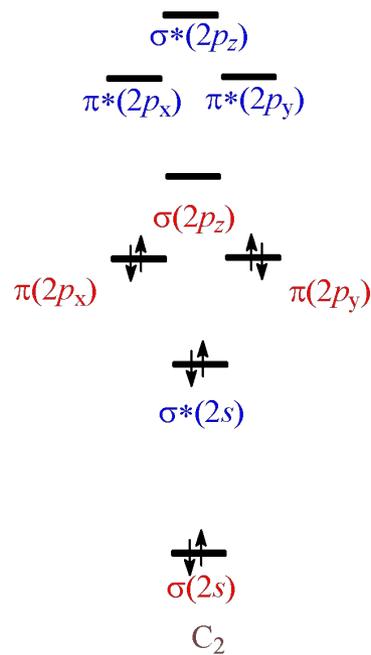
$$N_2 - \sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \pi(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2 \sigma(2p_z)^2$$

$$\text{ΠC} = 0.5 \cdot (8 - 4) = 2$$

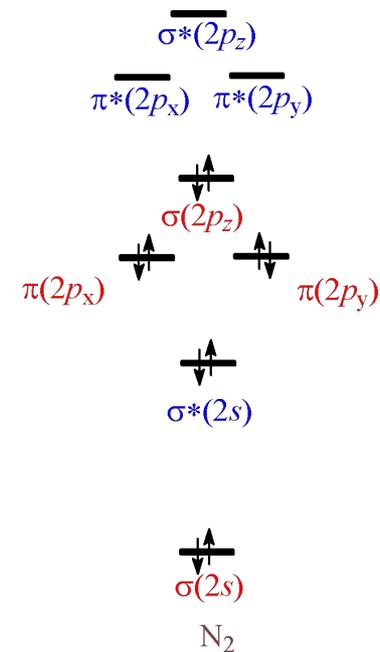
↑ yí ãðãèÿ



↑ yí ãðãèÿ



↑ yí ãðãèÿ



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

$$\text{ΠC} = 0.5 \cdot (6 - 2) = 2$$



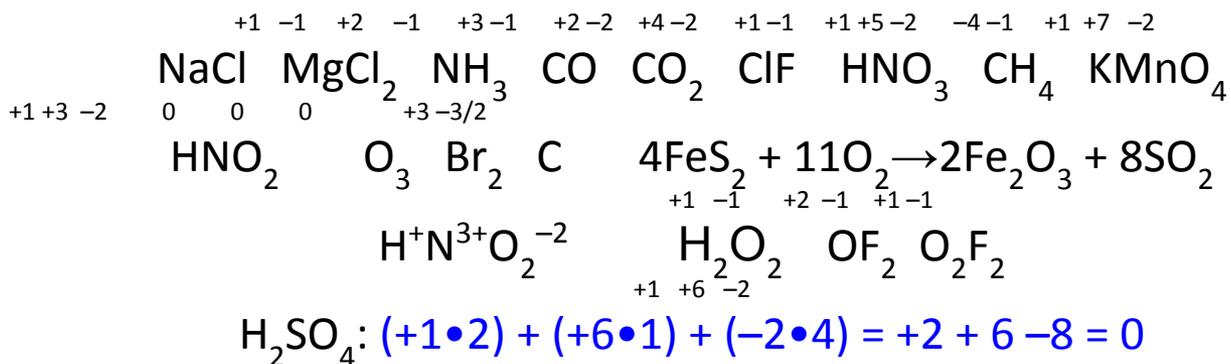
КАКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ H_2 МОГУТ БЫТЬ ПРЕДСКАЗАНЫ ТЕОРИЕЙ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И МЕТОДОМ МО

Структура Льюиса показывает, что молекула H_2 имеет одну одинарную ковалентную связь $\text{H}-\text{H}$ и все валентные электроны в ней спарены

Теория ВС: связь в молекуле H_2 может быть описана волновой функцией (Ψ) с ковалентной и ионной составляющими

Метод МО: связь в молекуле 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 ⁺ F ⁻	P	-3	PH ₃ , PH ₄ ⁺ , P ³⁻
O	-2	H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , SO ₂		+5	H ₃ PO ₄ , P ₄ O ₁₀ , PO ₄ ³⁻ , PCl ₅
	-1	Пероксиды: H ₂ O ₂ , O ₂ ²⁻		Промежуточные значения	H ₃ PO ₃ , H ₃ PO ₂
N	-3	NH ₃ , NH ₄ ⁺ , N ³⁻	Si	+4	SiO ₂ , SiO ₄ ⁴⁻
	+5	HNO ₃ , NO ₃ ⁻ , N ₂ O ₅	Br	-1	HBr, Br ⁻
	Промежуточные значения	N ₂ H ₄ , NH ₂ OH, N ₂ O, NO, NO ₂ ⁻ , NO ₂		+5	HBrO ₃ , BrO ₃ ⁻ , BrF ₅
C	+4	CO ₂ , CCl ₄ , CF ₄		Промежуточные значения	BrF, BrF ₃
	-4	CH ₄	I	-1	HI, I ⁻
Cl	-1	HCl, Cl ⁻		+5, +3, +1	IO ₃ ⁻ , ICl ₄ ⁻ , ICl
	+7	HClO ₄ , ClO ₄ ⁻		+7	HIO ₄ , H ₅ IO ₆ , IF ₇
	Промежуточные значения	ClO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₂ , ClO ₃ ⁻	Se, Te	-2	H ₂ Se, H ₂ Te
S	-2	H ₂ S, S ²⁻		+4	SeO ₂ , TeO ₂
	+4	H ₂ SO ₃ , SO ₂ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻		+6	H ₂ SeO ₄ , Te(OH) ₆
	+6	H ₂ SO ₄ , SO ₃ , SO ₄ ²⁻ , SF ₆	As, Sb	-3	AsH ₃ , SbH ₃
	Промежуточные значения	S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , S ₅ O ₆ ²⁻		+3	AsCl ₃ , SbCl ₃
				+5	AsO ₄ ³⁻ , Sb(OH) ₆ ⁻

