

# Химическая связь



# Химическая связь

Химическая связь - это понижение энергии атомов при образовании молекулы.

# Параметры химической связи:

---

Энергия

Длина

Валентный угол

Кратность

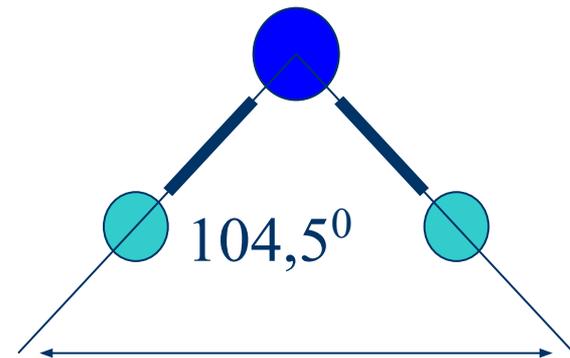
Полярность

# Длина связи

*Длина связи* – это расстояние между связанными атомами или между их ядрами.

# Валентный угол

*Валентный угол* – это угол между воображаемыми линиями соединяющими центры атомов.



# Энергия связи:

*Энергией химической связи* называется энергия которая выделяется при образовании связи или которая затрачивается на ее разрыв.



# Зависимость энергии связи от длины:

$L_{\text{св}}, \text{Å}^0$	<i>0,92</i>	<i>1,27</i>	<i>1,41</i>	<i>1,61</i>
$E_{\text{св}}$ кДж/моль	<i>566</i>	<i>432</i>	<i>366</i>	<i>298</i>
вещество	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>

$$1\text{Å}^0 = 10^{-10}\text{м}$$

# Химическая связь

- **Химической связью называется взаимодействие двух или нескольких атомов, которое приводит к образованию химически устойчивой многоатомной системы и характеризуется существенной перестройкой электронных оболочек связывающихся атомов.**

# Кратность связи

Кратность связи — это количество связей образующихся между атомами.

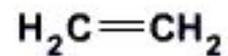
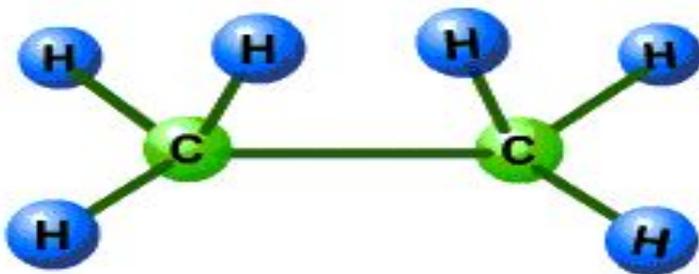
# Примеры:



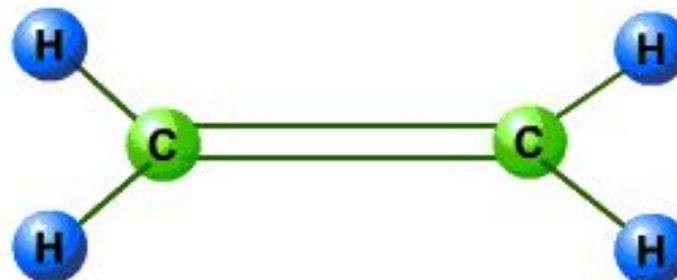
Этин (ацетилен)



Этан



Этен (этилен)



A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a light green vertical bar and a dark blue horizontal bar with rounded ends.

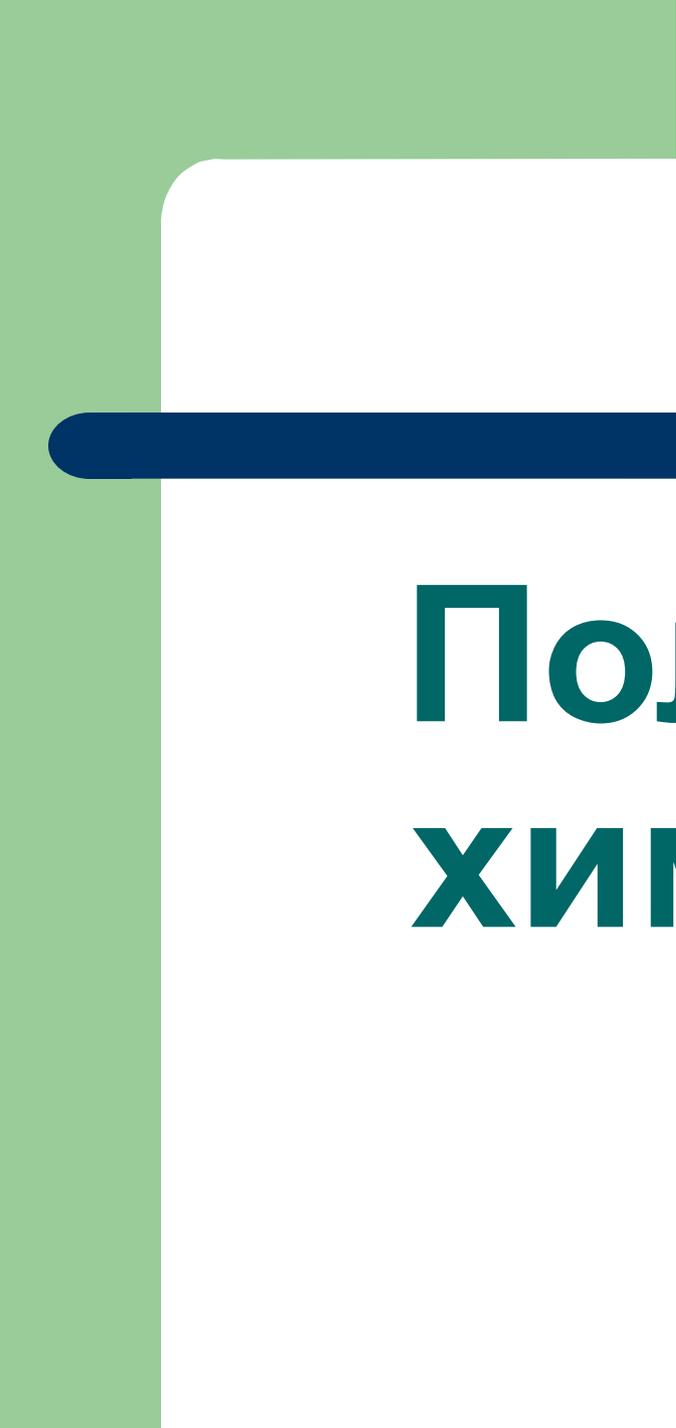
# **Теории химической СВЯЗИ**

# Теории химической связи

- **Льюис** - теория ковалентной связи - химическая связь образуется за счёт общей электронной пары, принадлежащей обоим атомам.
- **Коссель** - теория ионной связи – молекулы образуются за счёт электростатического притяжения разноимённо заряженных ионов.

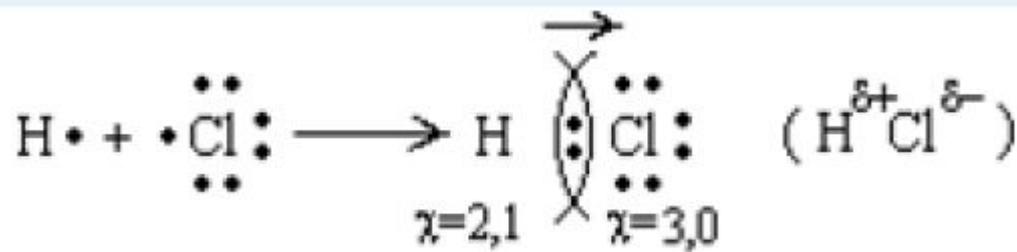
- *Реальный заряд на атоме в соединении называют **эффективным зарядом атома**  $\delta$ .*

- **Чисто ионная связь практически никогда не образуется. Но во всех случаях при образовании химической связи происходит обобществление электронов, т.е. возникает ковалентная связь.**



**Полярность  
химической  
связи**

# Полярность химической связи



# Полярность химической связи

Если электроотрицательность атомов образующих связь различна, то молекула является полярной и образует диполь, который характеризуется дипольным моментом.

$$|\mu| = q \cdot l \quad [\mu] = \text{Кл} \cdot \text{м} \text{ или в Дебаях: } 1\text{D} = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$l$  – расстояние между центрами тяжести зарядов

$q$  – заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл).

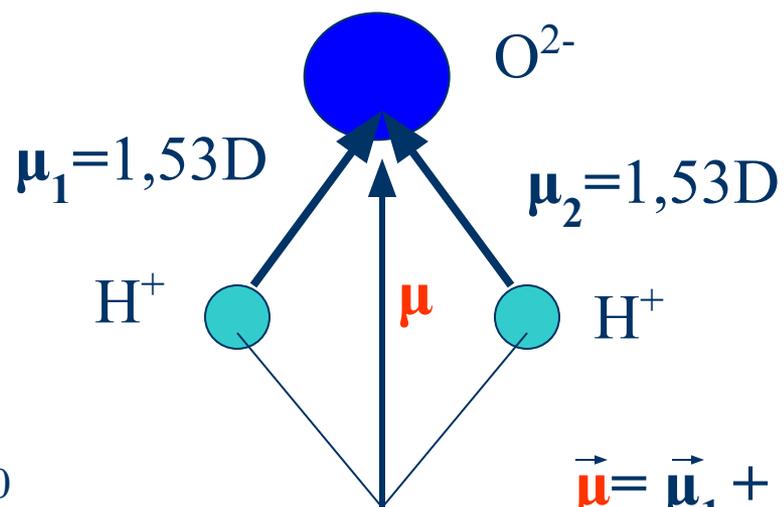
# Дипольный момент

*Дипольный момент* – это векторная величина.

*Вектор дипольного момента* направлен от положительного заряда к отрицательному.

Сложение дипольных моментов определяется сложением векторов по правилу параллелограмма.

# Дипольный момент

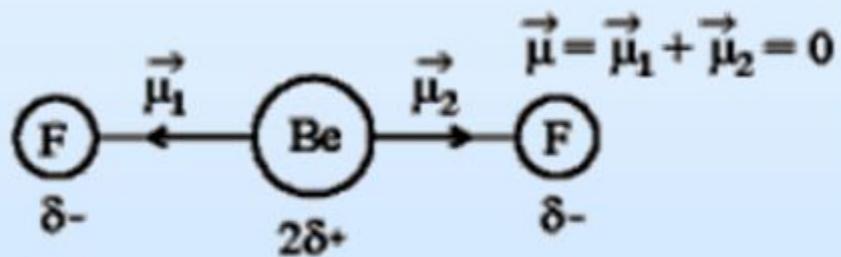


$$D = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$$

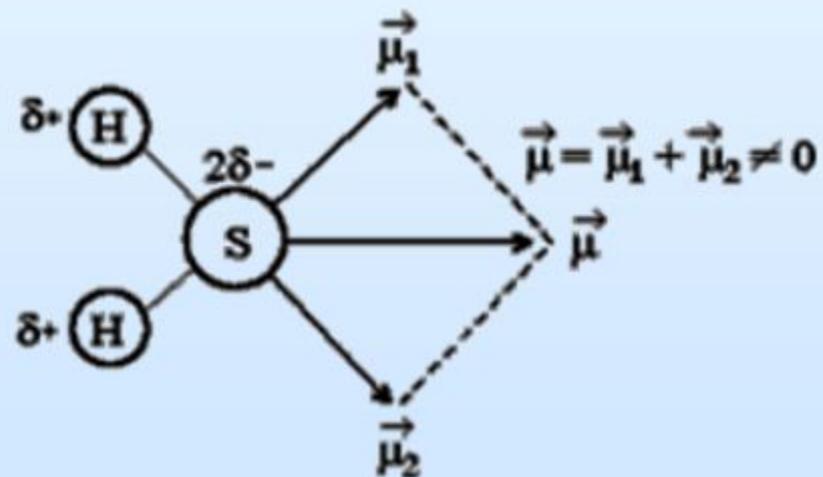
$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 1,84D$$

# Дипольный момент

*a*



*б*



# Типы химических связей

## Ковалентная

- а) неполярная
- б) полярная

## Ионная

## Металлическая

## Межмолекулярные связи:

- а) водородная
- б) силы Ван – дер - Ваальса

# Ковалентная связь

**Ковалентная неполярная** – это связь образующаяся между атомами с одинаковой электроотрицательностью.



**Ковалентная полярная** – это связь образующаяся между атомами с разной электроотрицательностью.



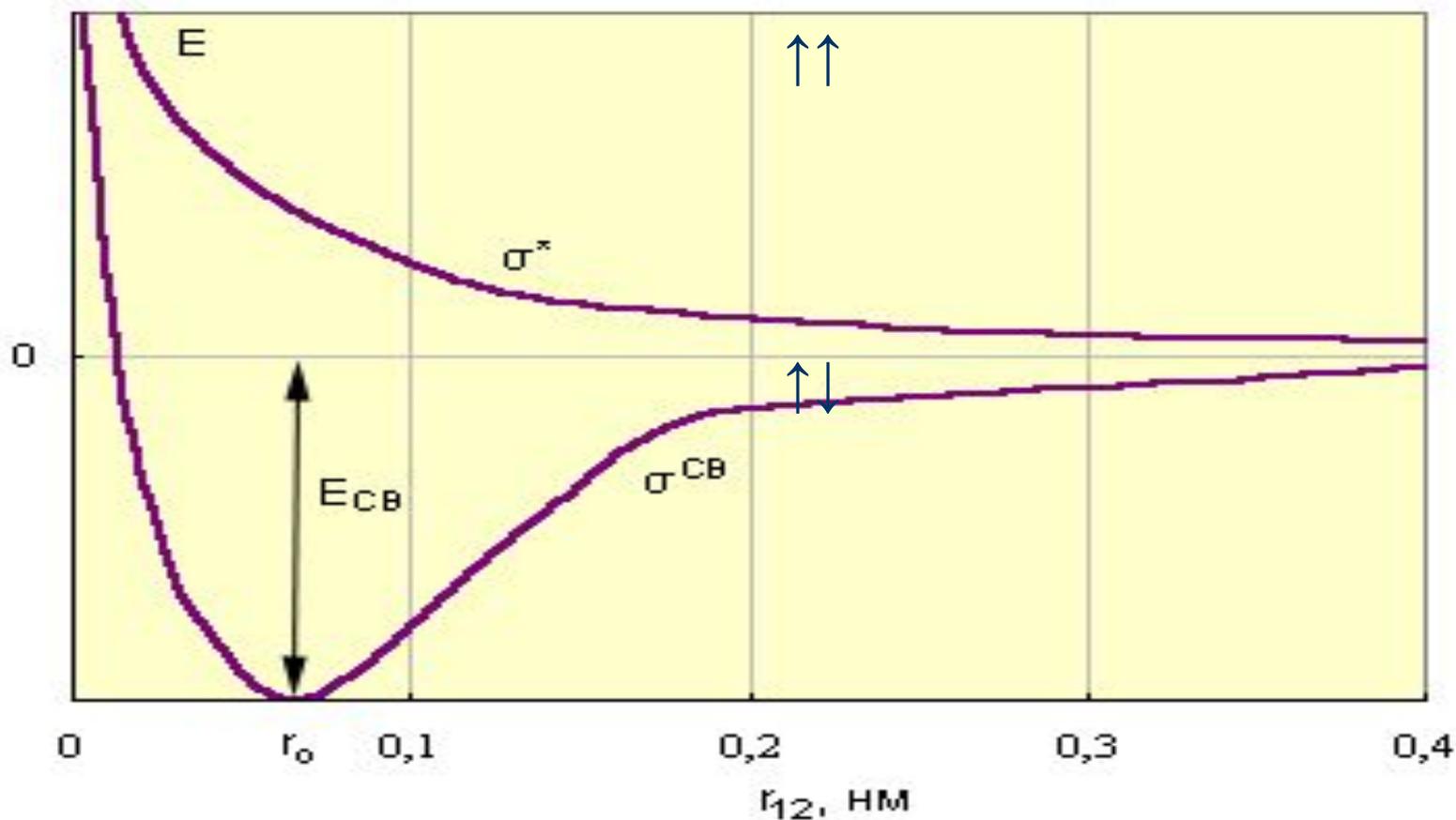
# Ковалентная теория

- Два основных подхода ковалентной теории, два квантово-механических метода: *метод валентных связей (МВС)* и *метод молекулярных орбиталей (ММО)*.
- Основоположники **МВС** - Гейтлер и Лондон (Германия) в 1927 г.



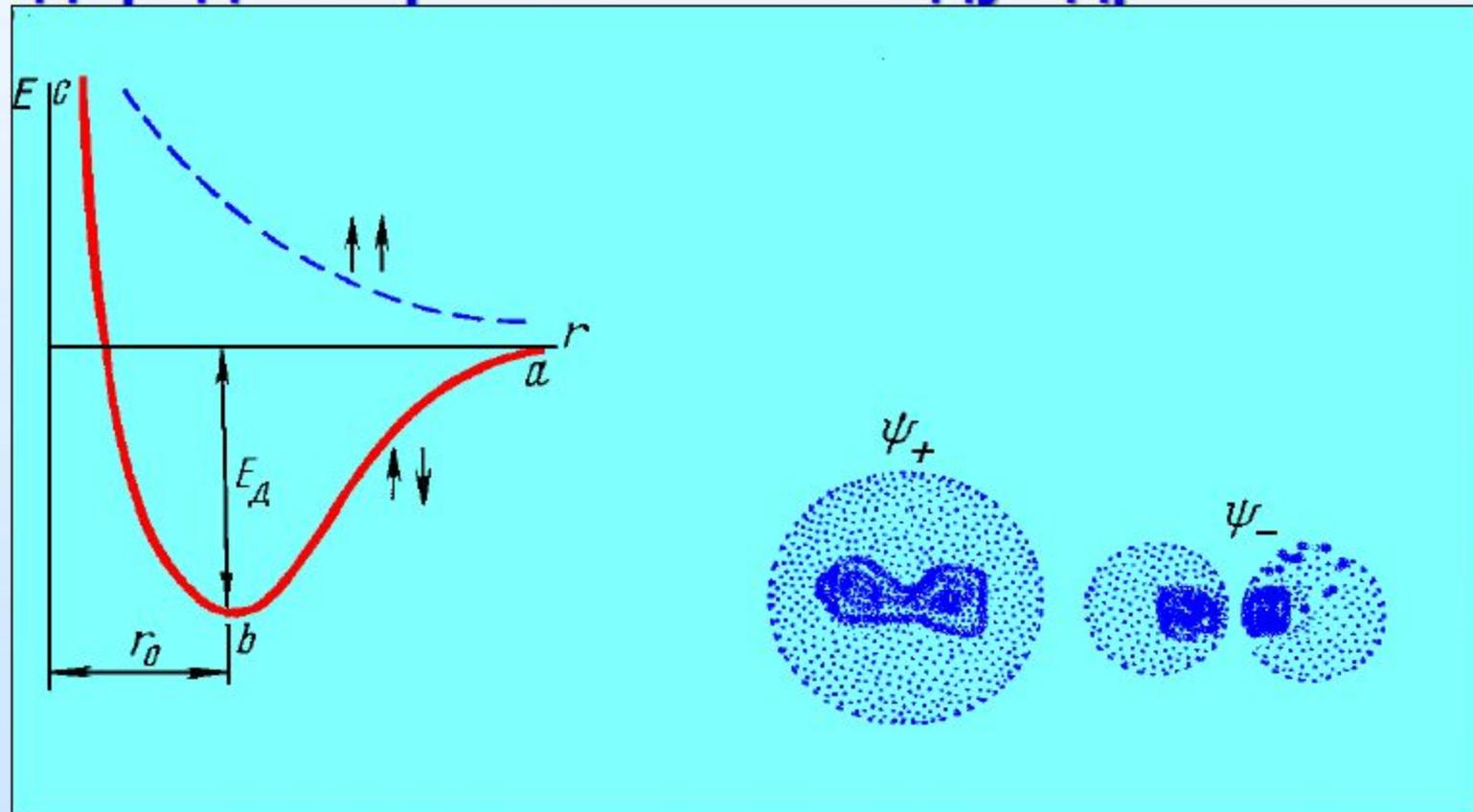
# **Метод валентных связей (МВС)**

# Образование химической связи в молекуле $\text{H}_2$



# Метод валентных связей (МВС), 1927 г., Гейтлер, Лондон

Зависимость энергии системы двух атомов водорода от расстояния между ядрами атомов



# Образование ковалентной связи

**Образование химической связи согласно МВС происходит при условии:**

- 1) спины электронов сближающихся атомов антипараллельны
- 2) при сближении атомов происходит перекрывание электронных облаков, в результате образуется область повышенной электронной плотности
- 3) положительно заряженные ядра атомов притягиваются к этой области.

- ***Это Первый принцип МВС:  
принцип локализованных электронных  
пар***

## ***Второй принцип МВС :***

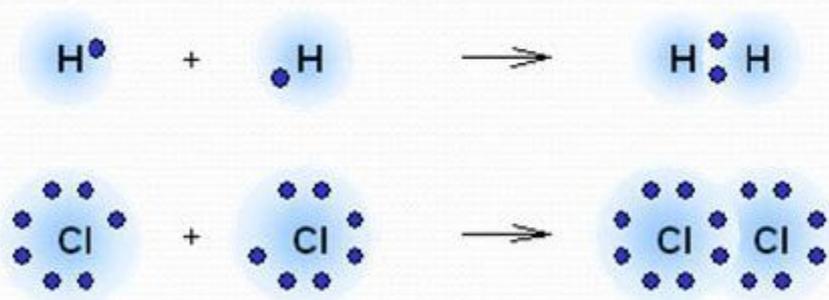
- ***Принцип максимального перекрывания атомных орбиталей.***

(связь образуется той орбиталью атома, которая максимально перекрывается орбиталью другого атома, и в том направлении в котором перекрывание максимально).

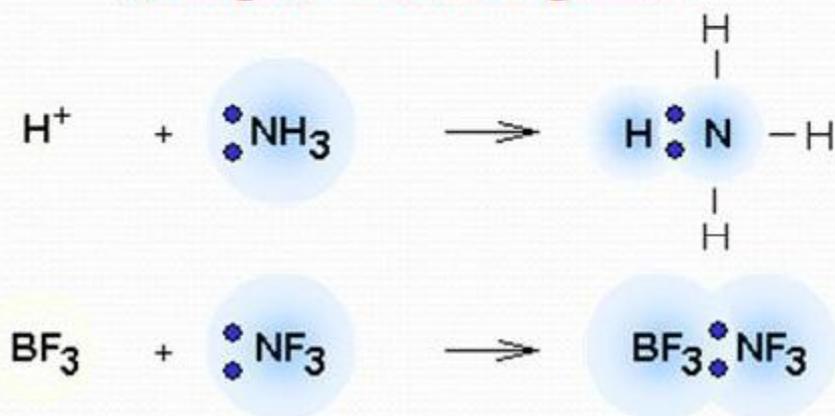
**Ковалентная связь** – связь двух атомов за счет образования общей электронной пары с антипараллельными спинами, локализованной в межъядерном пространстве.

➤ Механизмы образования :

**обменный**



**донорно-акцепторный**

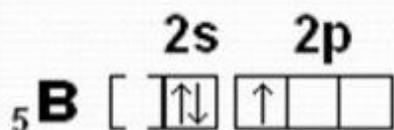


# Свойства ковалентной связи

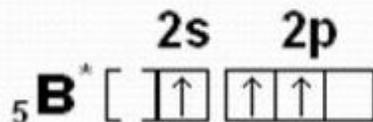
**Насыщаемость** – показывает, что атом образует не любое, а ограниченное количество связей. Их число зависит от количества не спаренных валентных электронов или свободных орбиталей.

# Свойства ковалентной связи

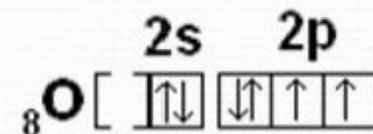
**Насыщаемость** – число ковалентных связей, которые элемент может образовать всегда ограничено. Насыщаемость определяет состав молекул, например  **$\text{B}_2\text{O}_3$** .



валентность **I**



валентность **III**



валентность **II**

# Свойства ковалентной связи

- **Направленность** – в зависимости от перекрывания и симметрии образованные орбитали различают на сигма, пи и дельта связи.

**$\sigma$ - сигма**

**$\pi$  - пи**

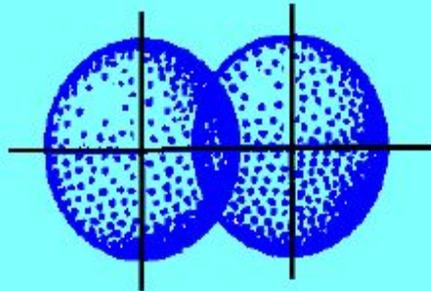
**$\delta$  - дельта**

➤ **Направленность ковалентной связи** – ковалентная связь всегда действует в направлении максимального перекрывания электронных облаков ( наиболее прочная связь, принцип минимума энергии)

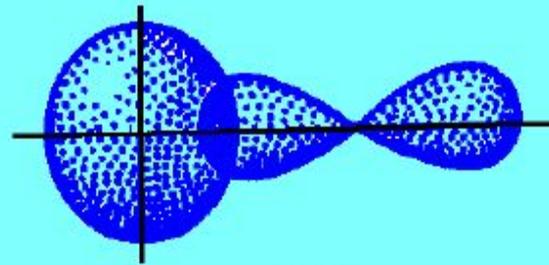
**$\sigma$**  - это связь, при образовании которой максимальное перекрывание облаков происходит вдоль прямой, соединяющей центры взаимодействующих атомов.

**$\pi$**  - это связь, при образовании которой перекрывание электронных облаков происходит по обе стороны линии, соединяющей центры атомов.

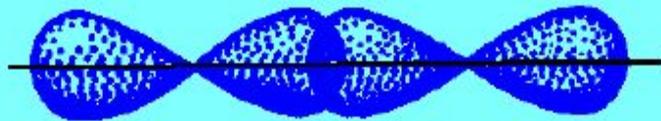
# $\sigma$ – СВЯЗЬ



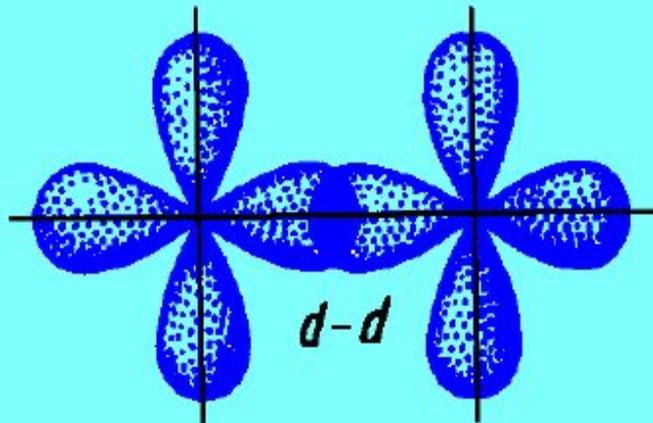
$s-s$



$s-p$



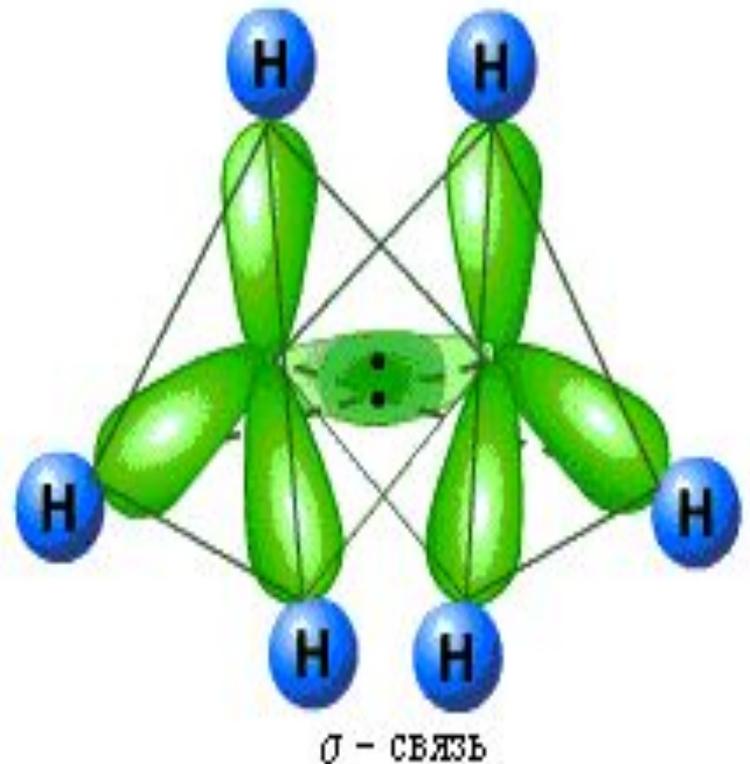
$p-p$



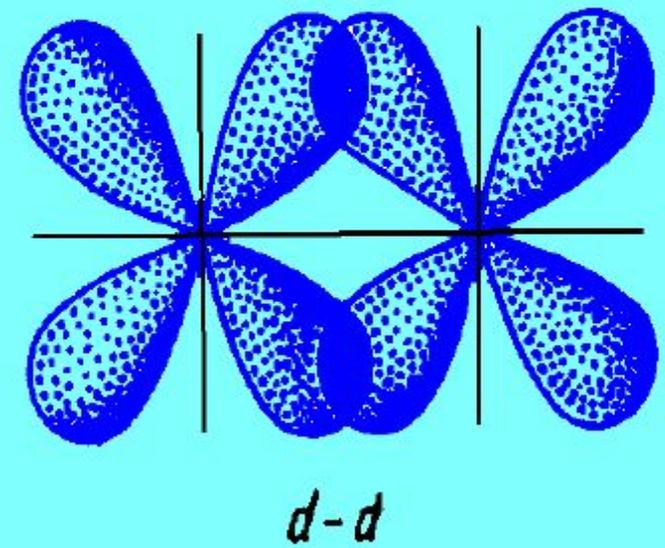
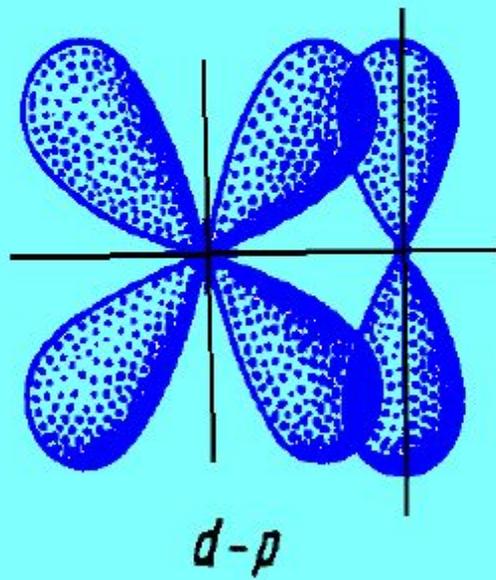
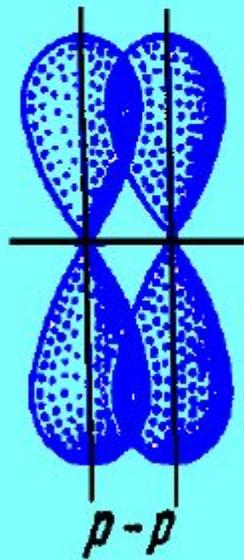
$d-d$

# $\sigma$ - СВЯЗЬ

Если перекрывание происходит вдоль линии соединяющей ядра атомов, то это  $\sigma$ - СВЯЗЬ.

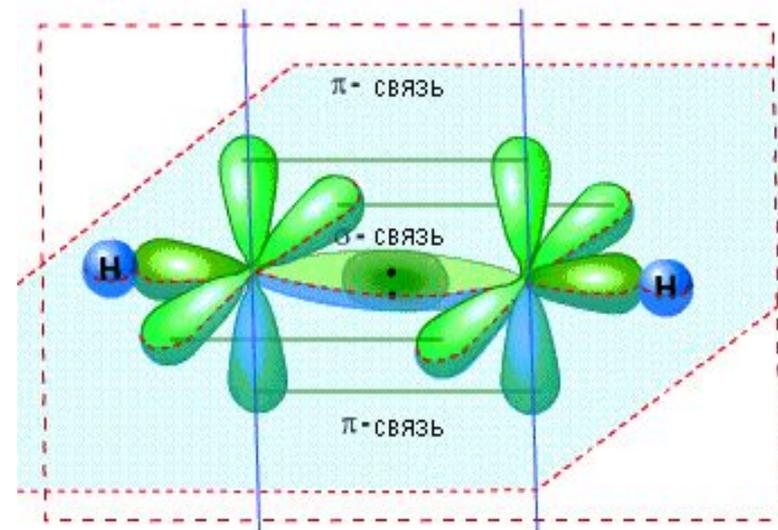
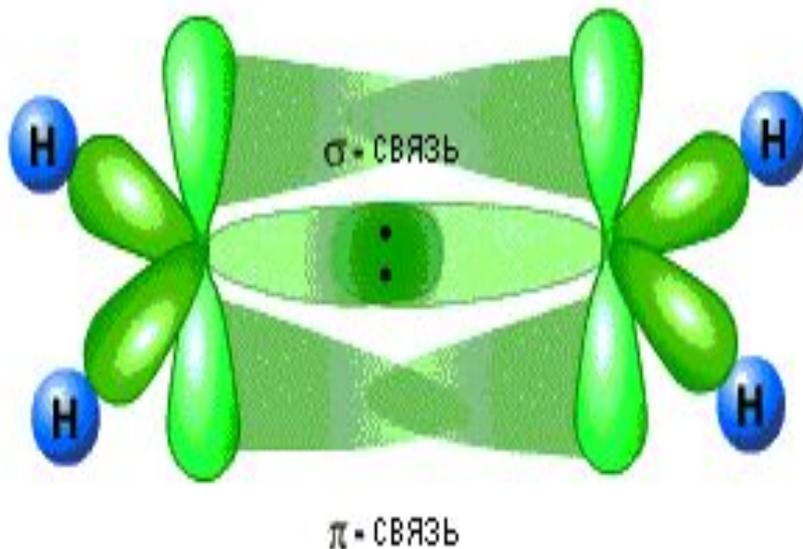


# $\pi$ – СВЯЗЬ



# $\pi$ – СВЯЗЬ

$\pi$  – СВЯЗЬ возникает при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов.

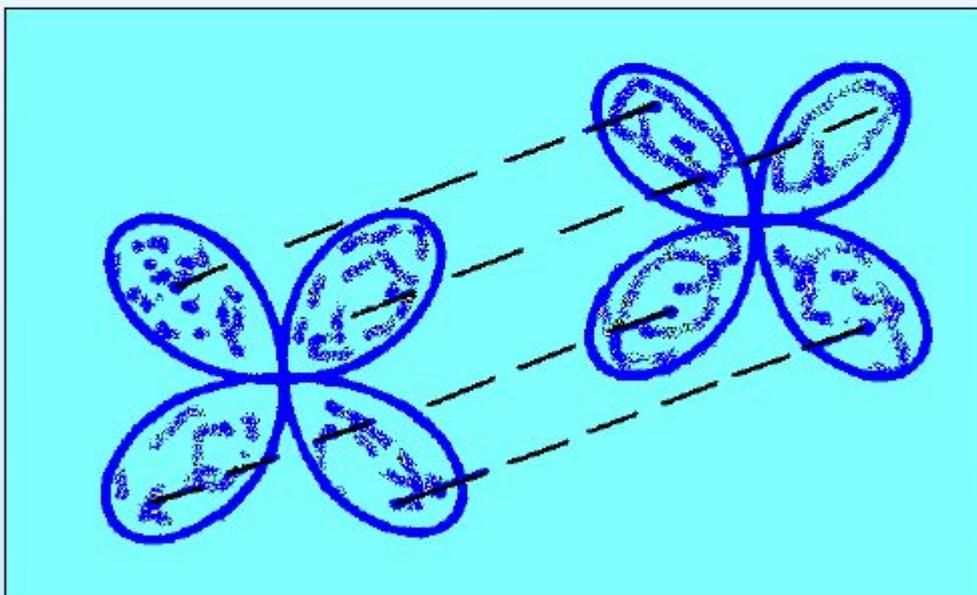


# $\delta$ - СВЯЗЬ

$\delta$  - СВЯЗЬ образуется за счет перекрывания всех четырех лопастей  $d$  – электронных облаков расположенных в параллельных плоскостях.

# $\delta$ -СВЯЗЬ

Связь, образованная перекрыванием  $d$ - орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется  $\delta$ -СВЯЗЬЮ



# Гибридизация атомных орбиталей

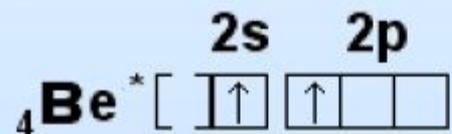
Гибридизация – это изменение первоначальной формы атомных орбиталей приводящее к образованию гибридных орбиталей одинаковых по форме и по энергии.

Гибридная орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра.

**Число гибридных атомных орбиталей равно числу участвующих в гибридизации исходных атомных орбиталей (АО).**

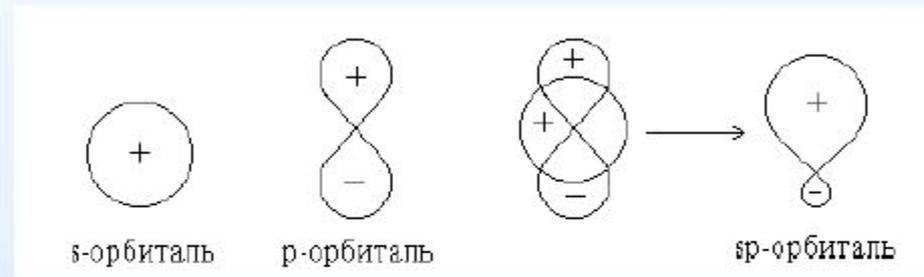
Рассмотрим образование химической связи в молекуле  $\text{BeCl}_2$   
и определим тип гибридизации в молекуле

Электронное строение атома бериллия: одна s- и одна p-орбиталь:

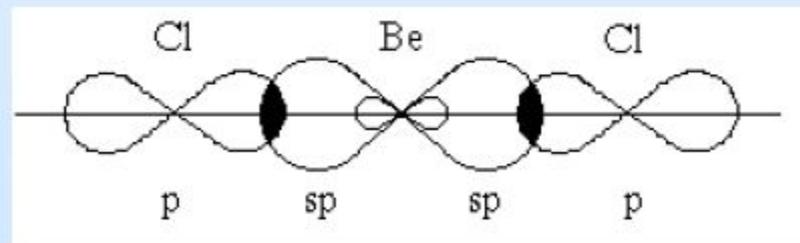


Под воздействием электронных облаков хлора атомные орбитали бериллия видоизменяются (происходит гибридизация). Гибридизацию одной  $s$ - и одной  $p$ -орбитали называют  $sp$ -гибридизацией.

Образование  $sp$ -гибридных орбиталей Be:

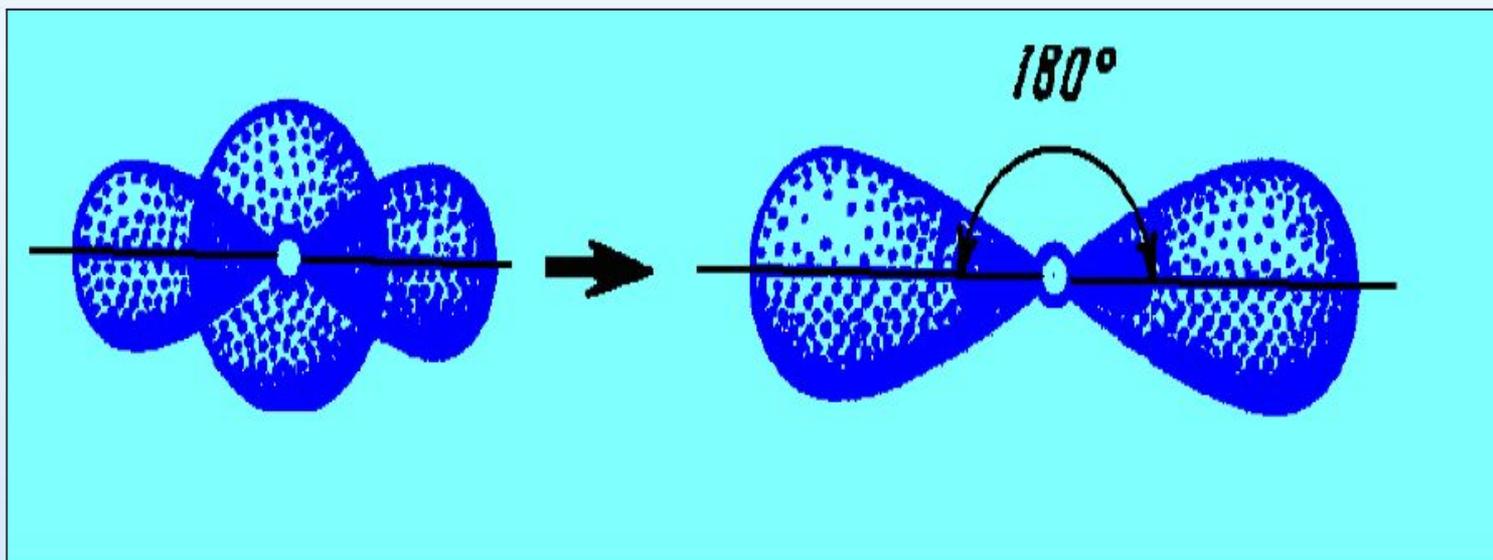


Две  $sp$ -орбитали в молекуле  $\text{BeCl}_2$  ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы.

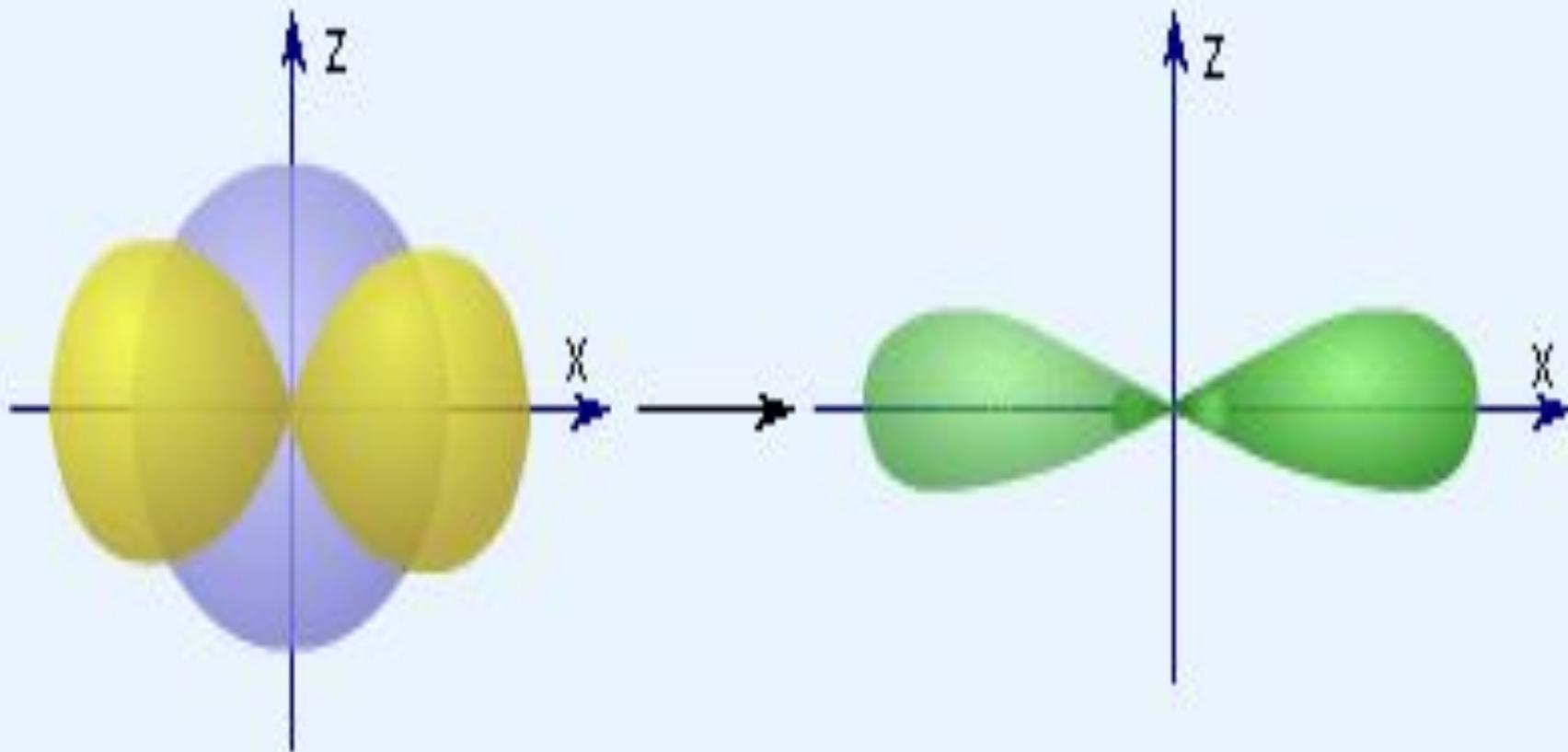


Перекрывание валентных АО атомов Cl с гибридными  $sp$ -атомными орбиталями бериллия в молекуле  $\text{BeCl}_2$

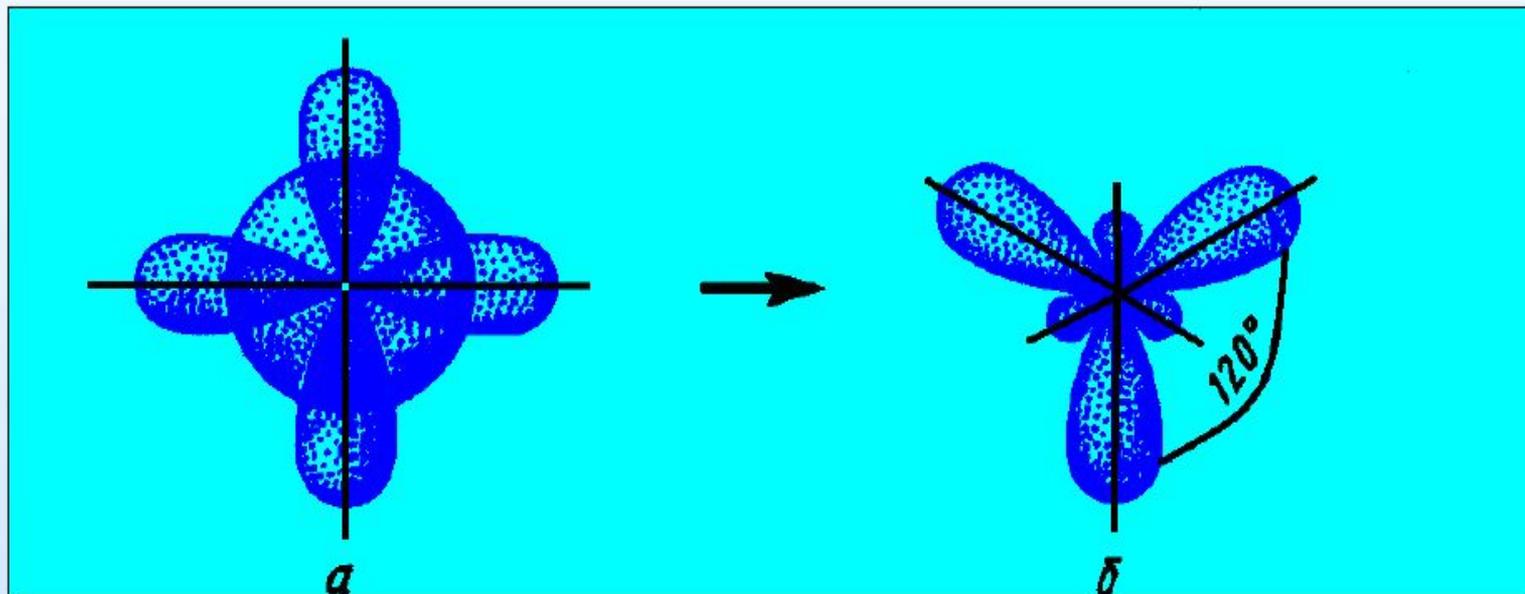
## sp-гибридизация АО



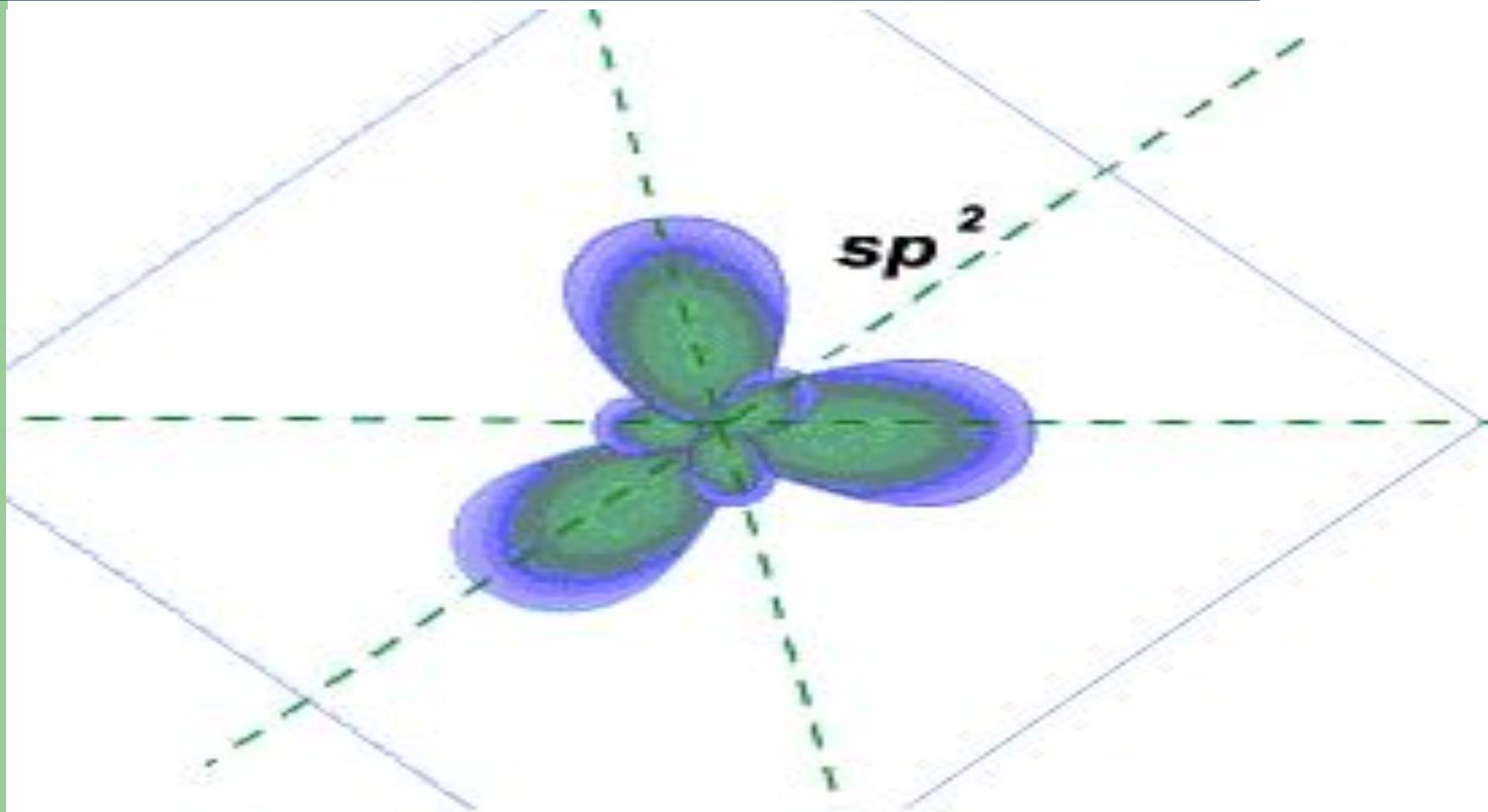
# Тип гибридизации $\text{BeCl}_2$



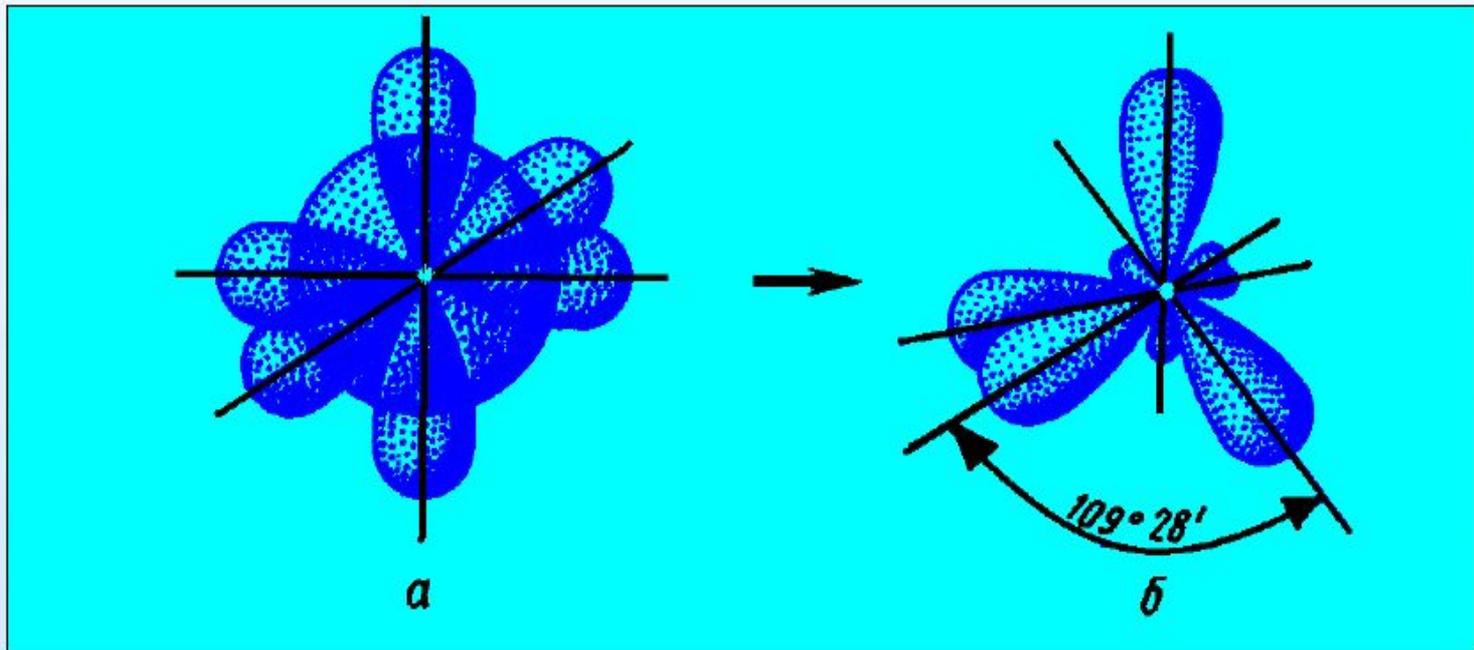
## $sp^2$ –гибридизация АО



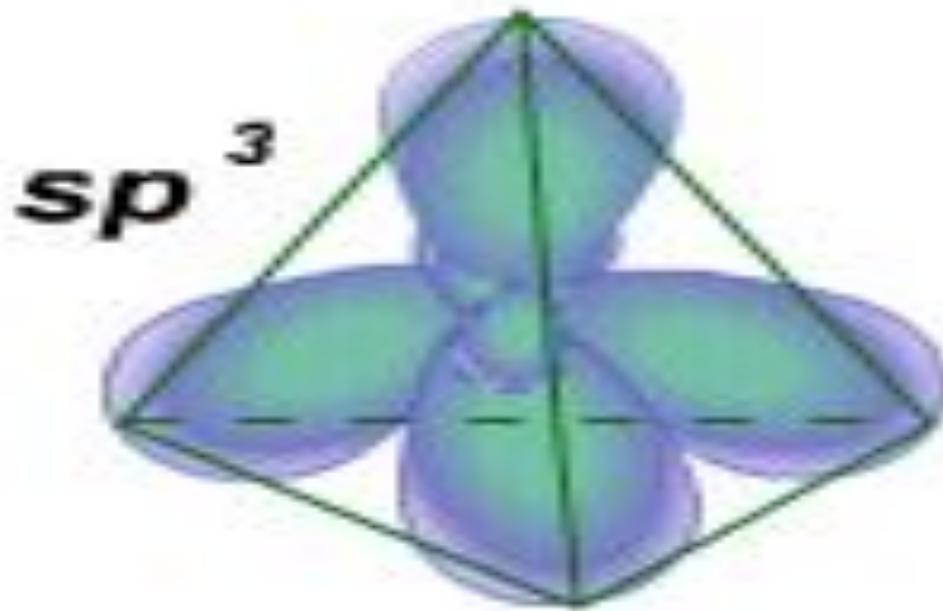
# Тип гибридизации $\text{BCl}_3$



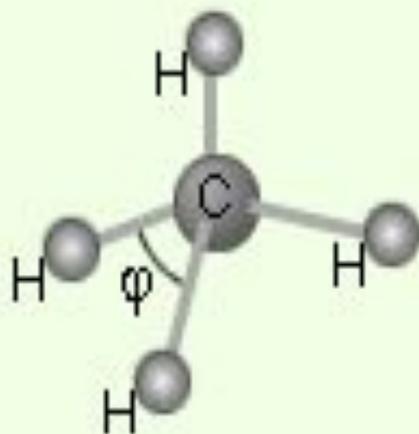
# $sp^3$ –гибридизация АО



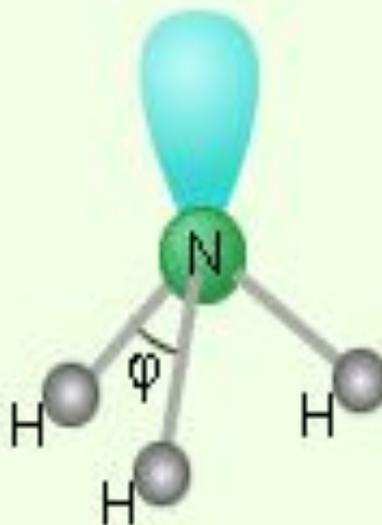
# Тип гибридизации $\text{CH}_4$



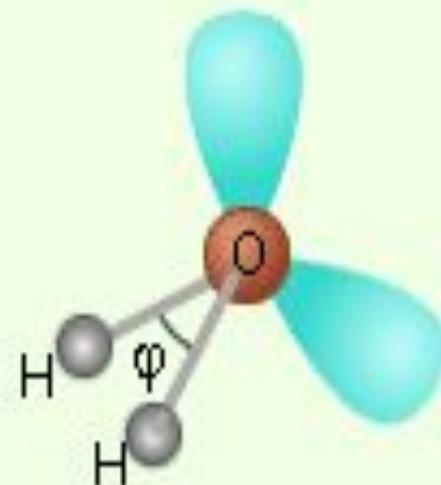
# $sp^3$ - гибридизация



$$\varphi = 109,5^\circ$$



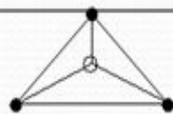
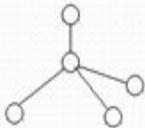
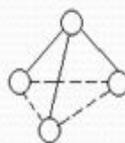
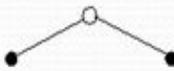
$$\varphi = 107,3^\circ$$



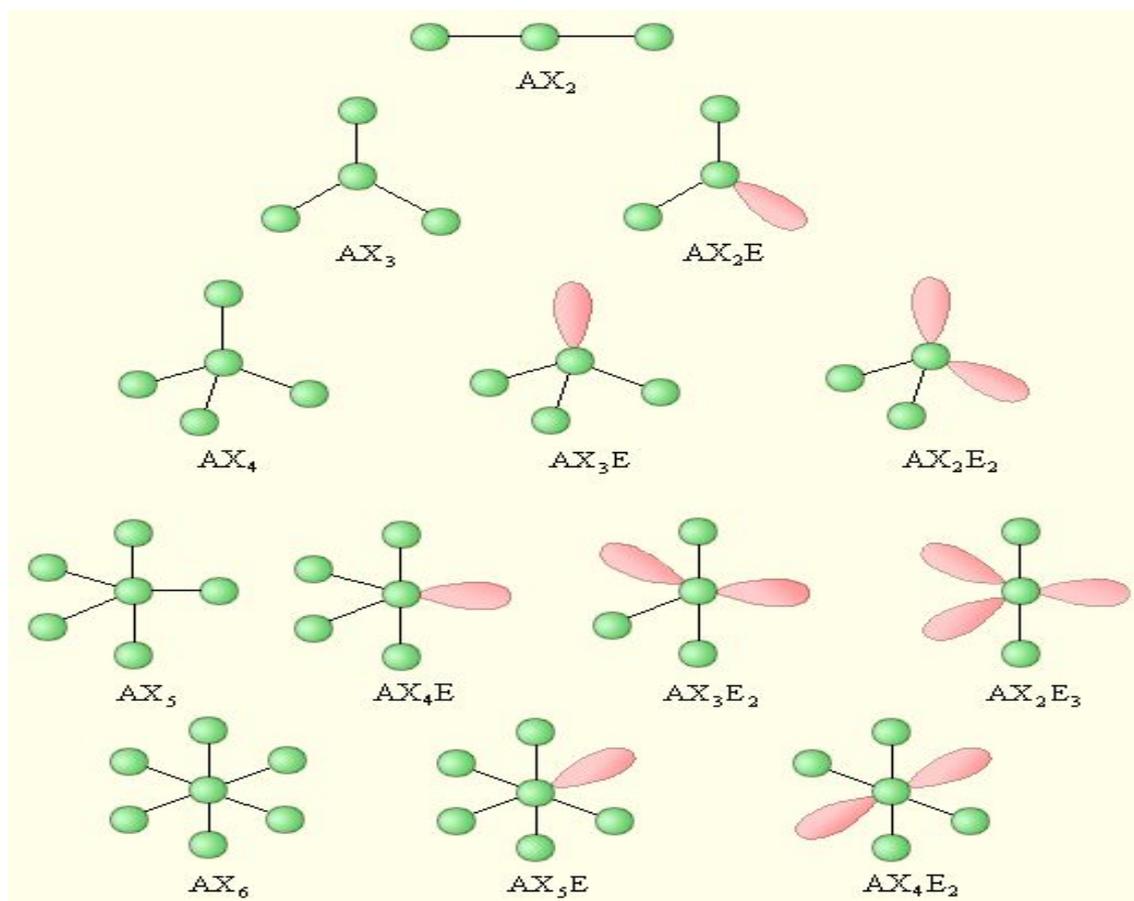
$$\varphi = 104,5^\circ$$

**Влияние количества неподеленных пар на геометрию молекул.**

# Конфигурация молекул с ковалентными связями

$sp$	$AB_2$	Линейная		$BeCl_2, CO_2$
$sp^2$	$AB_3$	Треугольная		$BCl_3$
	$AB_2$	Угловая		$SnCl_2$
$sp^3$	$AB_4$	Тетраэдрическая		$CH_4, CCl_4$
	$AB_3$	Пирамидальная		$NH_3, NF_3$
	$AB_2$	Угловая		$H_2O$

# Геометрические структуры сложных молекул по Гиллеспи



# Как определить тип гибридизации?

- Нужно рассмотреть АО центрального атома в молекуле.
- В гибридизации участвуют АО, образующие  $\sigma$  – связи (по обменному или донорно-акцепторному механизму), и неподелённые электронные пары.
- АО, образующие  $\pi$ – связи, в гибридизации не участвуют!!!
- Сначала нужно образовать все  $\sigma$  – связи,  $\pi$ – связи следует образовывать только после того, как определены все  $\sigma$  – связи.

# Достоинства МВС

1. МВС позволяет определить **максимальную ковалентность**.  
(максимальное число валентных атомных орбиталей, способных участвовать в образовании связей).
2. МВС позволяет не только объяснить, но и предсказать **конфигурацию** (геометрическую модель) молекулы.

# Недостатки МВС

1. МВС считает все связи локализованными, двухцентровыми.
2. МВС не может дать объяснение упрочнению химической связи в некоторых молекулах при ионизации. Например, во  $F_2$  энергия связи 155 кДж/моль, а в  $F_2^+$  320 кДж/моль. В 2 раза больше! (Почему?)

# Поляризация и поляризуемость химической связи

- Смещение электронов, осуществляющих химическую связь, в сторону более электроотрицательного атома, называется **поляризацией химической связи**.
- Способность химической связи к поляризации называют **поляризуемостью химической связи**.

Поляризуемость химической связи – способность химической связи приобретать дипольный момент ( $\mu$  инд.) под действием внешнего электрического поля, обладающего напряженностью  $H$ .

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha^* H$$

$\alpha$  - поляризуемость;

$H$  - напряженность электрического поля;

$\mu_{\text{инд}}$  - приобретенный дипольный момент.

# Метод молекулярных орбиталей (ММО)

- В основе ММО лежит представление о химической связи как движении всех электронов в суммарном поле всех ядер молекулы.

# Основные положения ММО

- При образовании молекула атомные орбитали преобразуются в молекулярные (МО). МО охватывают все ядра взаимодействующих атомов
- молекулярная орбиталь является линейной комбинацией атомных орбиталей (по  $\sigma$  – или  $\pi$ - типу)
- орбиталь, для которой характерно увеличение электронной плотности в междерном пространстве, называют **связывающей**
- орбиталь, для которой характерно обращение электронной плотности в междерном пространстве в ноль, называется **разрыхляющей**
- молекулярные орбитали заполняются по принципу минимума энергии (правило Хунда, запрет Паули)
- химическая связь возникает, если число электронов на связывающей орбитали больше числа электронов на разрыхляющей

# Основные положения ММО

- **МО - делокализованные и многоцентровые.**
- **АО должны быть близкими по энергии, перекрываться в заметной степени, иметь подходящую симметрию.**
- **Из  $n$  АО образуется  $n$  МО (т. е., из каждой двух АО образуются две МО: одна – связывающая, другая – разрыхляющая).**
- **Энергия связывающей МО меньше энергии разрыхляющей МО.**

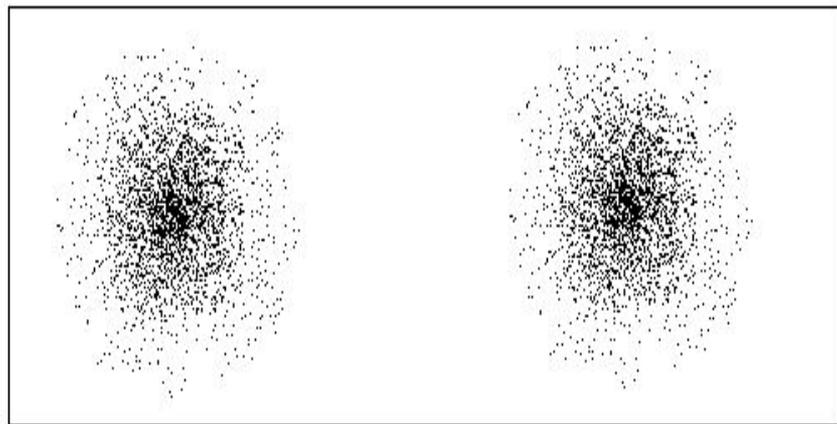
## Основные положения ММО

- **Связывающая МО – МО**, энергия которой ниже энергии исходных АО.
- **Разрыхляющая МО - МО**, энергия которой выше энергии исходных АО.

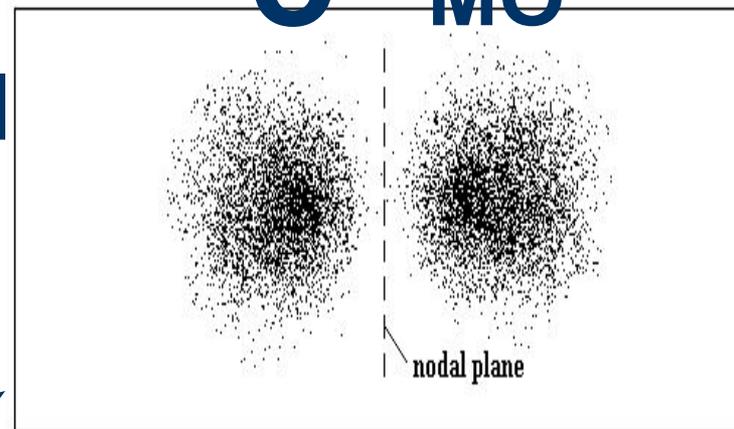
# Модель образования $\sigma^{cb}$ и $\sigma^p$ МО

s AO

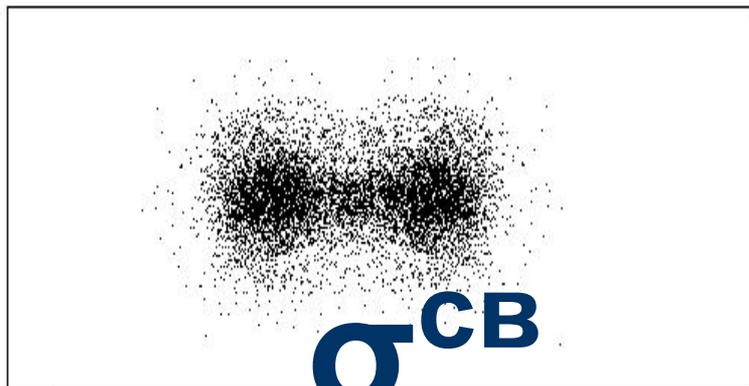
s AO



$\sigma^p$  MO

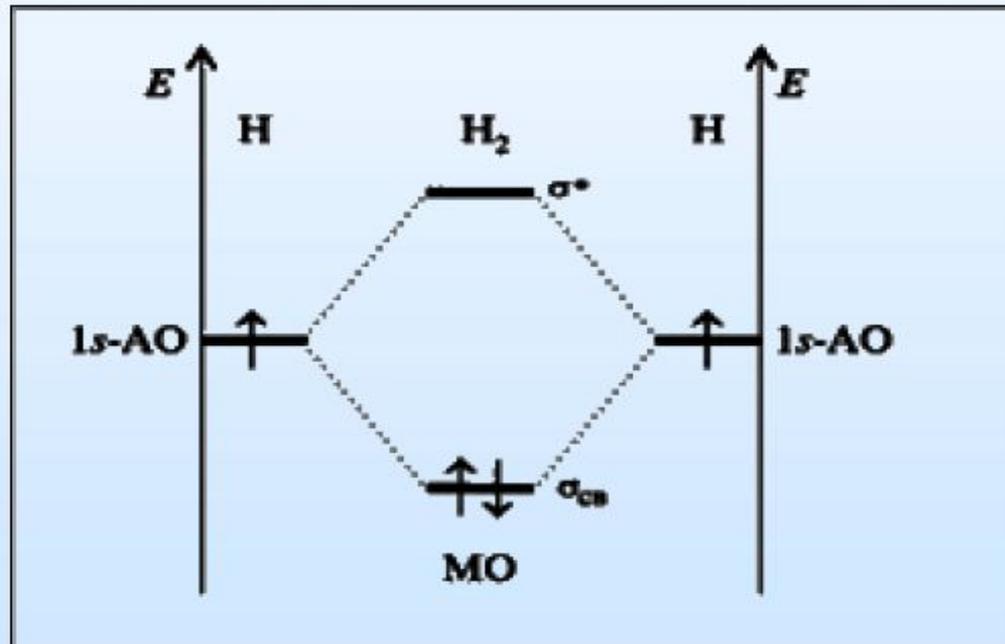


$\sigma^{cb}$

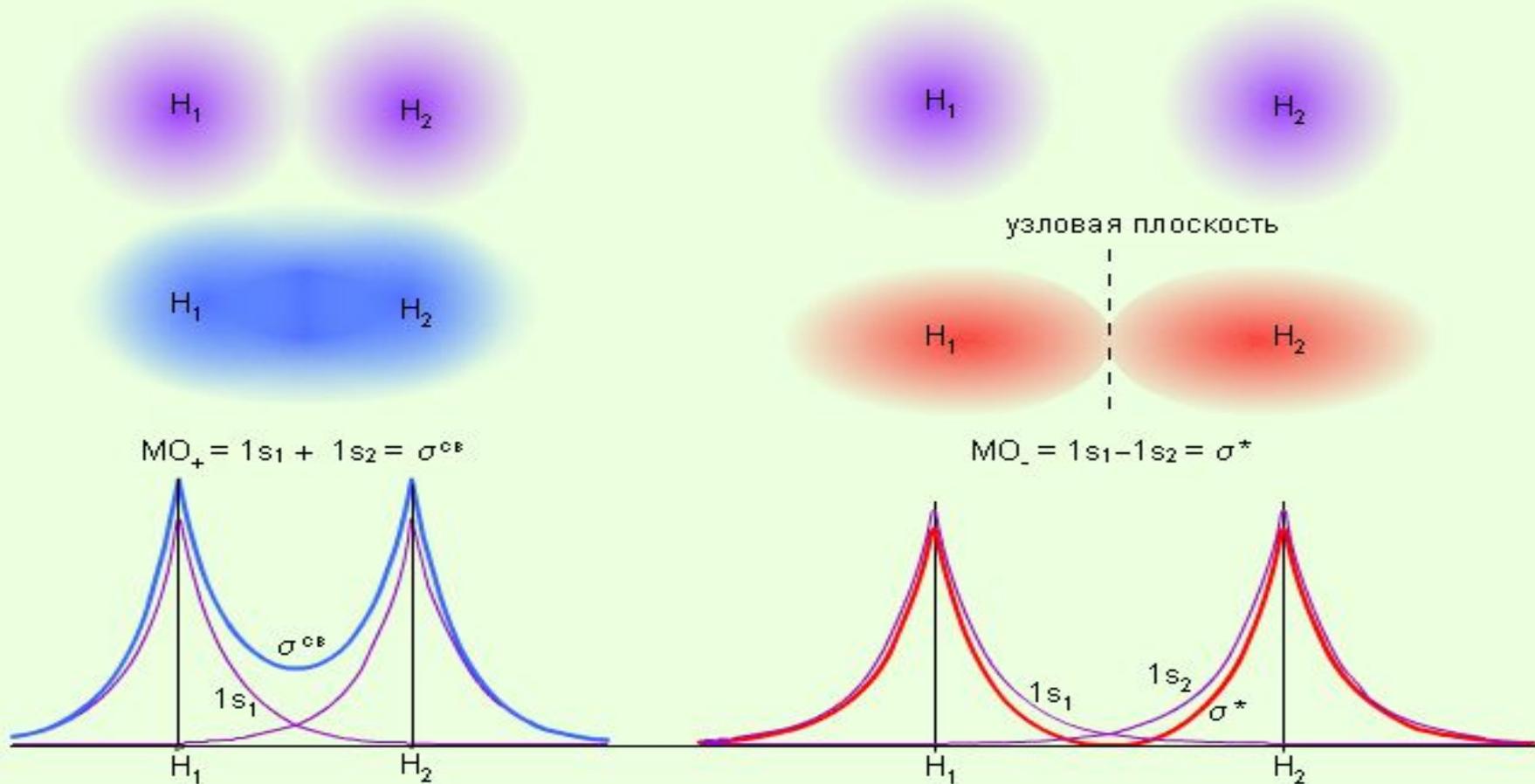


# Метод МО, молекула H<sub>2</sub>

Образование молекулы H<sub>2</sub> по методу молекулярных орбиталей



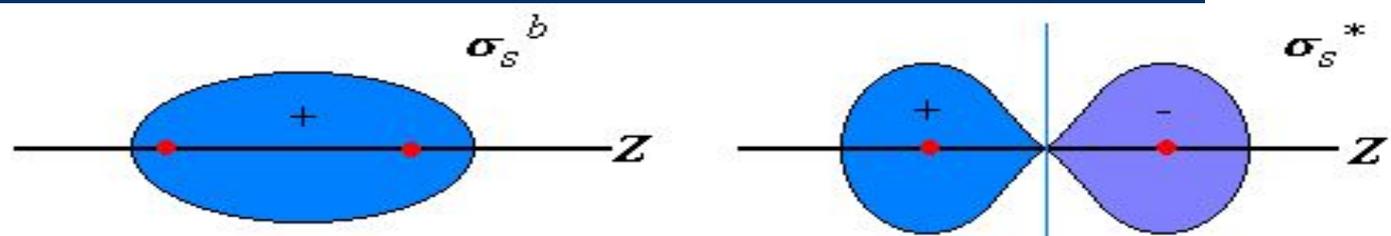
# Метод МО, молекула $H_2$



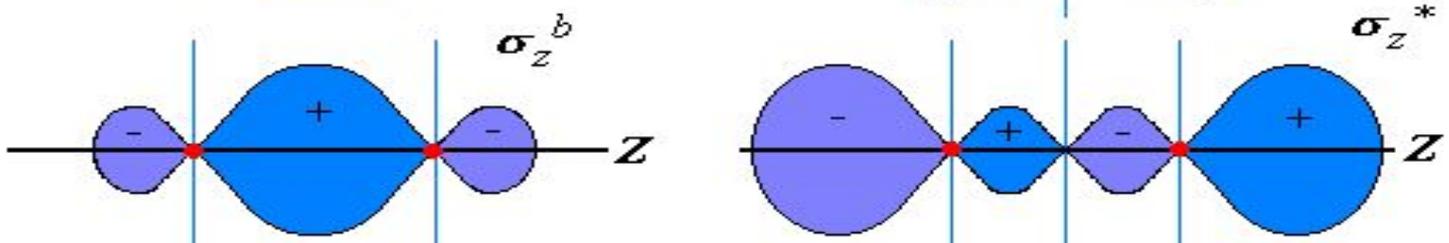
# Схема образования $\sigma$ и $\pi$

связывающих и разрыхляющих МО при комбинации атомных орбиталей

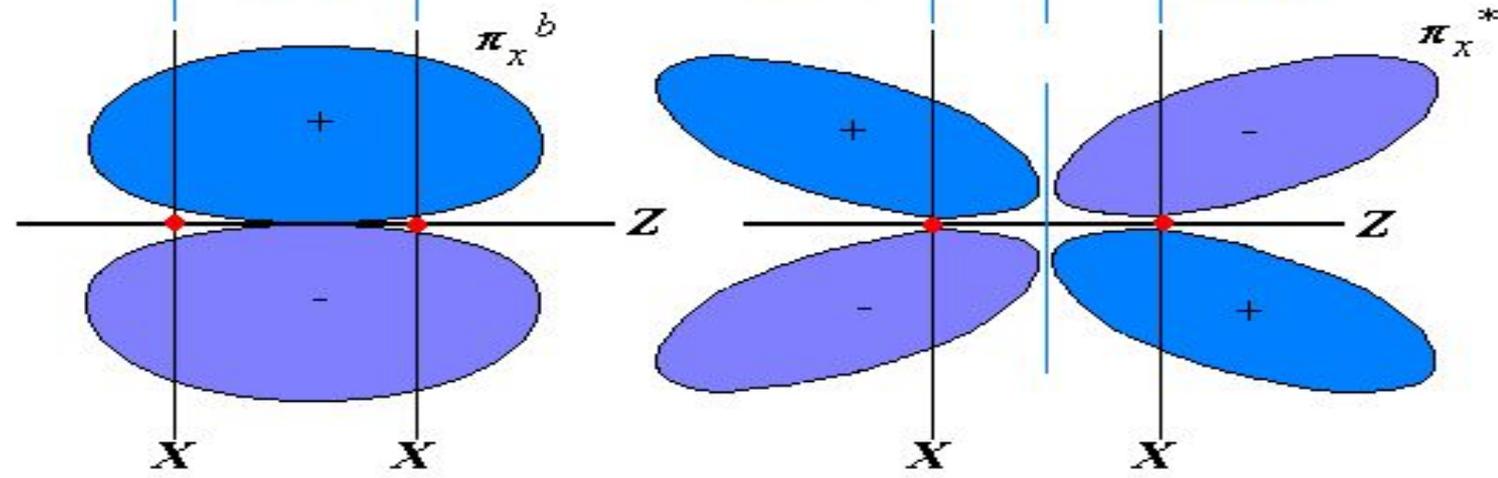
s и s



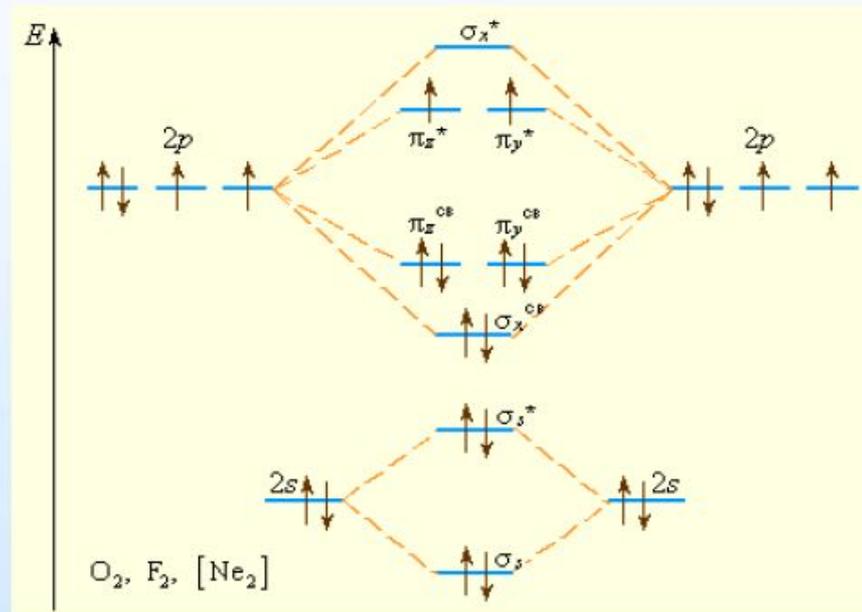
p<sub>z</sub> и p<sub>z</sub>



p<sub>x</sub> и p<sub>x</sub>



**Рассмотрим образование молекулы  $O_2$  по методу молекулярных орбиталей.**



**В молекуле по методу ММО есть два неспаренных электрона.**

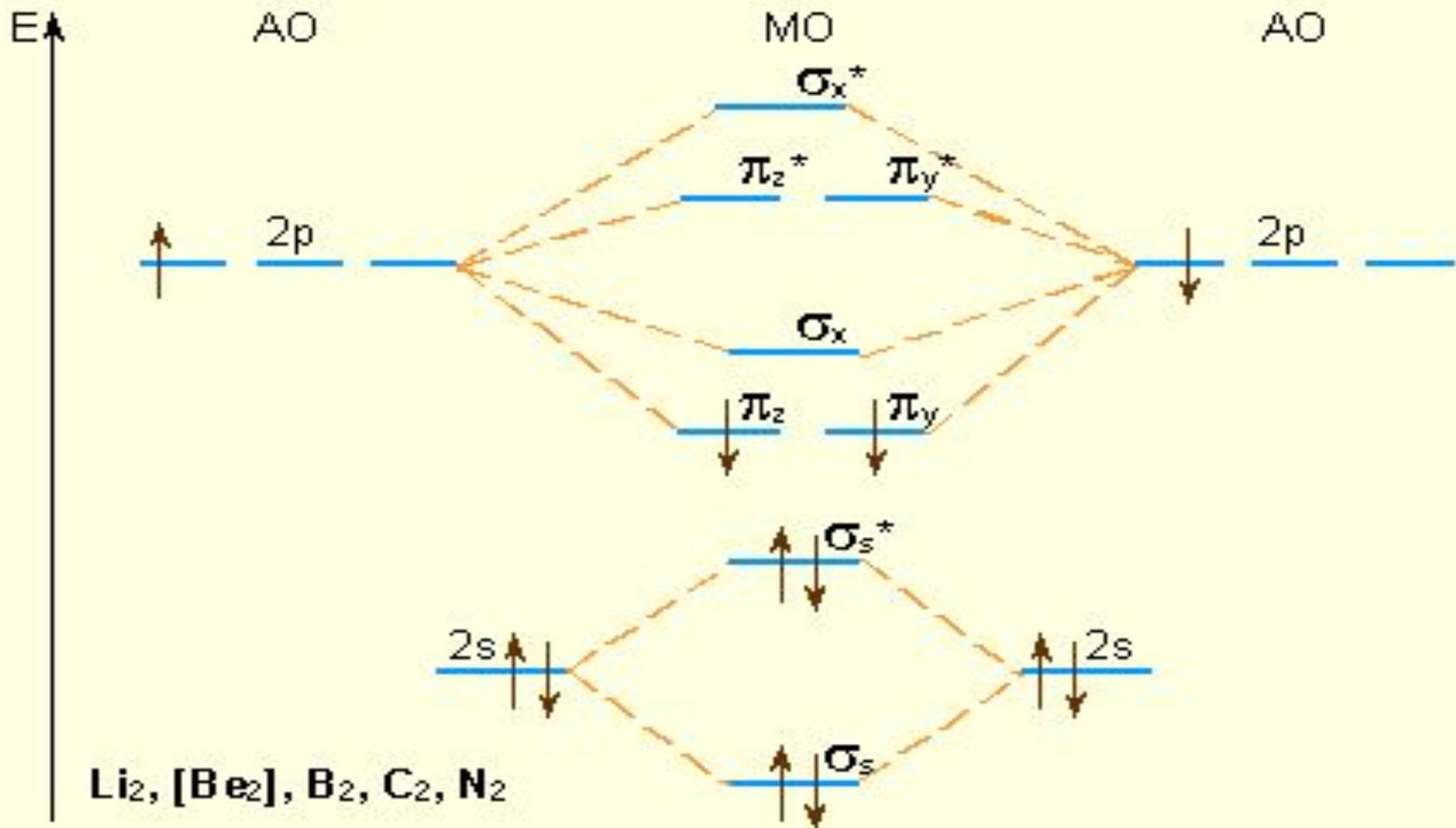
**Это объясняет наличие магнитных свойств у молекул кислорода.**

# Двухатомные гомоядерные молекулы элементов второго периода

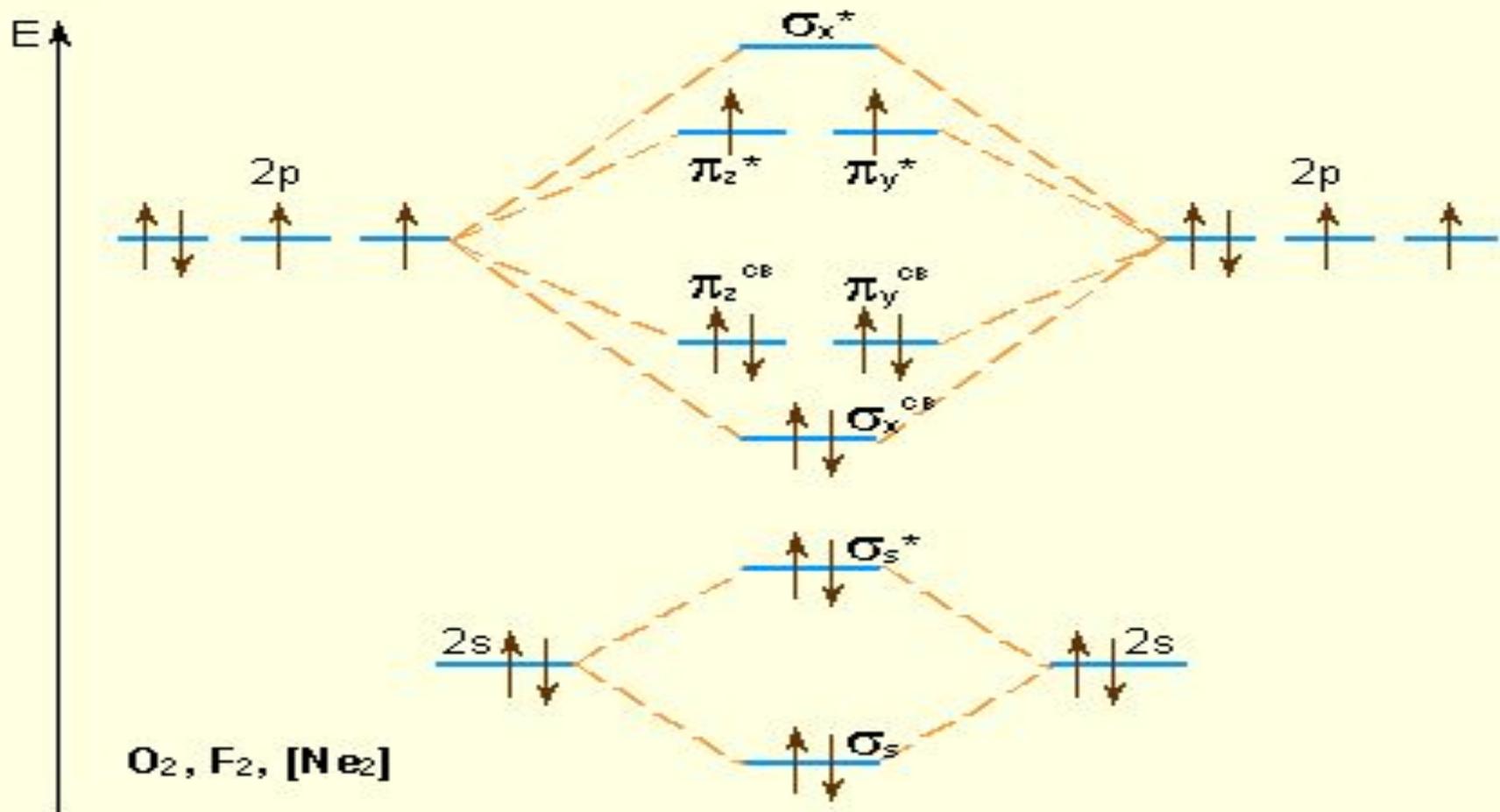
- валентные орбитали атомов одинаковы:  $2s$  -,  $2p_x$  - ,  $2p_y$  - ,  $2p_z$ .
- $2s$  – орбитали при сложении образуют  $\sigma_s^{CB}$  - МО, при вычитании -  $\sigma_s^{разр.}$ .
- $2p_x$  – АО при сложении образуют связывающую МО –  $\sigma_x^{CB}$  , при вычитании – разрыхляющую МО -  $\sigma_x^{разр.}$ .

- $2p_z$  АО при сложении образуют  $\pi_z^{\text{связ.}}$  – и  $\pi_z^{\text{разр.}}$  – МО. Аналогично  $2p_y$  – АО образуют  $\pi_y^{\text{связ.}}$  – и  $\pi_y^{\text{разр.}}$  – МО.
- $\pi_z^{\text{связ.}}$  – и  $\pi_y^{\text{связ.}}$  – МО по энергии одинаковы, также  $\pi_x^{\text{разр.}}$  – и  $\pi_y^{\text{разр.}}$  – МО имеют равную энергию и располагаются на диаграмме на одном уровне.
- Из 8 АО получаем 8 МО.

# Метод МО



# Метод МО



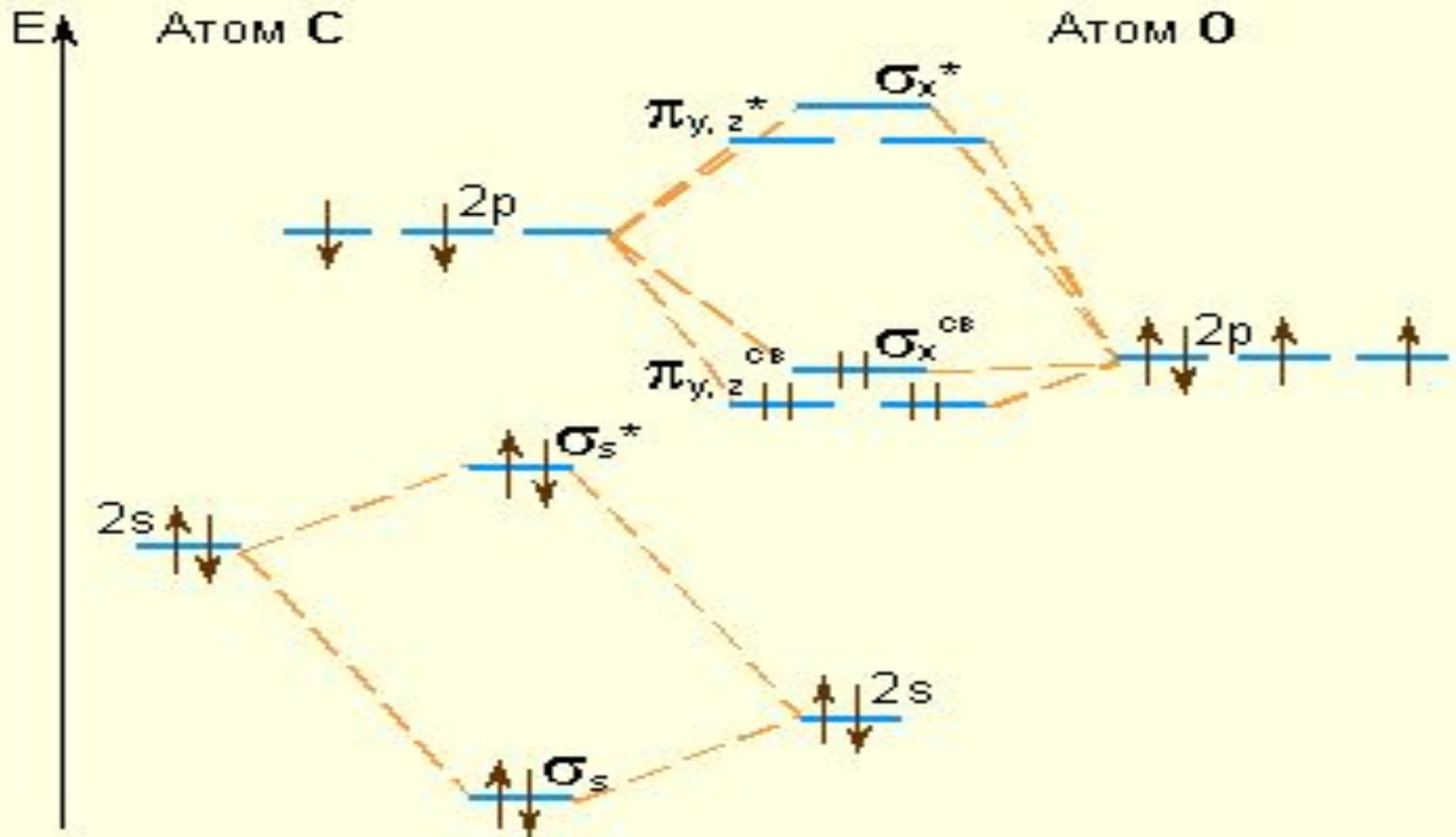
## ММО объясняет изменение прочности связи при ионизации молекул.

- Удаление связывающего электрона (например, из  $V_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ) приводит к уменьшению энергии связи.
- Удаление электрона с разрыхляющей орбитали (например, из  $O_2$  и  $F_2$ ) приводит к упрочнению связи (**повышению  $E_{св}$** ).
- Добавление электрона на связывающую МО увеличивает, а на разрыхляющую МО уменьшает энергию связи.

# Двухатомные гетероядерные молекулы

- в связывающую МО большой вклад вносят АО более ЭО-го атома, а в разрыхляющую МО – АО менее электроотрицательного атома. Поэтому электронная плотность связывающих электронов сильно смещена к более ЭО-му атому, а электронная плотность разрыхляющих электронов – к менее ЭО-му.
- Т.о. **МО не симметричны.**

# Метод МО



# Трёхатомные линейные молекулы

Энергетическая диаграмма молекулы  $\text{BeH}_2$

- Орбитали более отрицательных атомов водорода ( $1s$ ) лежат ниже АО атома Be ( $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ).
- $1s$  – АО двух атомов водорода образуют  $\sigma$  – связи с  $2s$  и  $2p_x$  – АО атома бериллия.
- $2p_y$  и  $2p_z$  – АО бериллия в образовании связей не участвуют и остаются в молекуле с той же энергией. Это **несвязывающие МО –  $\pi_y^{\text{несв.}}$  и  $\pi_z^{\text{несв.}}$ .**

# Достоинства ММО

## ММО позволяет:

- 1) рассчитать распределение электронной плотности в молекуле;
- 2) определить энергию связи;
- 3) кратность связи;
- 4) объяснить электронные спектры молекул;
- 5) объяснить магнитные свойства молекул.

# Общее в МВС и ММО

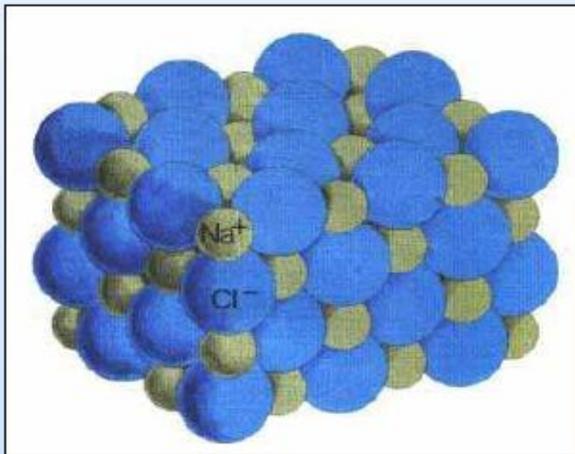
- Химическая связь - обобщение электронов.
- Для образования связи необходимо перекрывание орбиталей.

# Различие МВС и ММО

- 1) ММО основывается на делокализации не только  $\pi$  - , но и  $\sigma$  – связей. В МВС связь – двухцентровая.
- 2) Согласно МВС связь двухэлектронная. В ММО нет этого ограничения.
- 3) МВС чётко противопоставляет два механизма образования химической связи в отличие от ММО.

# Ионная связь

**Ионная связь** - предельный случай полярной ковалентной связи, при которой более электроотрицательный элемент практически полностью присоединяет к себе электронную пару и становится анионом, а менее электроотрицательный атом отдает электроны и становится катионом.



# ***Ионная связь***

- **Энергия связи определяется силами электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов**
- **Ионные соединения состоят из огромного числа ионов, связанных в одно целое силами электростатического притяжения**

# Ненасыщаемость и ненаправленность

- **Правило Магнуса – Гольдшмидта:** координационное число для данного иона (шара) определяется тем, сколько противоионов (жестких шаров) можно вокруг него разместить, т. е. зависит от ионного радиуса.

# Ненасыщаемость и ненаправленность

- **Ион притягивает независимо от направления неограниченное число противоположно заряженных ионов из-за сил электростатического взаимодействия.**
- **Взаимное отталкивание противоионов ограничивает их число в окружении каждого иона.**

# Ионная связь

- Ионные соединения при обычных условиях – твердые и прочные, но хрупкие вещества
- При плавлении и растворении в воде они распадаются на ионы (электролитическая диссоциация) и проводят электрический ток, т. е. являются электролитами.

# Водородная связь

- *Водородная связь это связь между сильно электроотрицательными атомами посредством атома водорода.*
- *Водородная связь осуществляется только между атома водорода и атомами фтора, кислорода, азота, реже хлора, серы, углерода.*

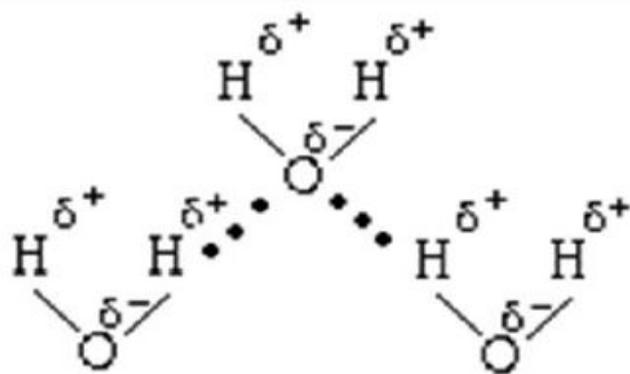
# Водородная связь

www.edu.ru

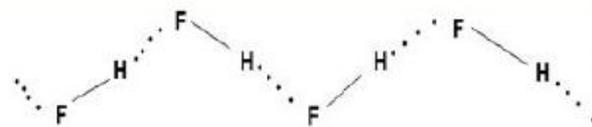
- $X - H \dots Y$
- $H_2O \dots H - O - H$
- $F - H \dots F - H$

# Водородная связь

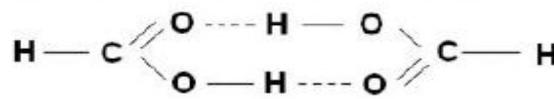
- является результатом электростатического (невалентного) взаимодействия ковалентно связанного атома водорода одной молекулы с неподеленной парой электронов атома с большой электроотрицательностью другой молекулы. Водородная связь может возникать и между отдельными участками одной большой молекулы.



$(\text{H}_2\text{O})_n$

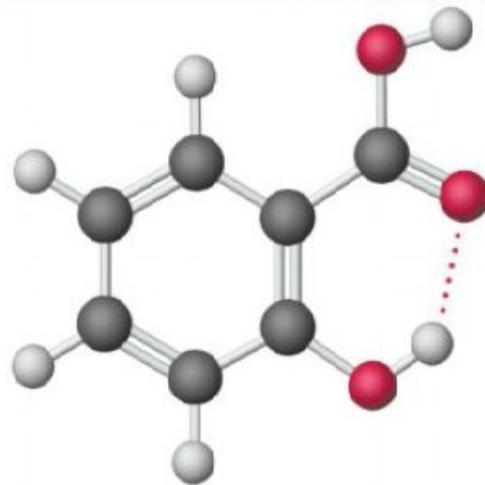


$(\text{HF})_n$

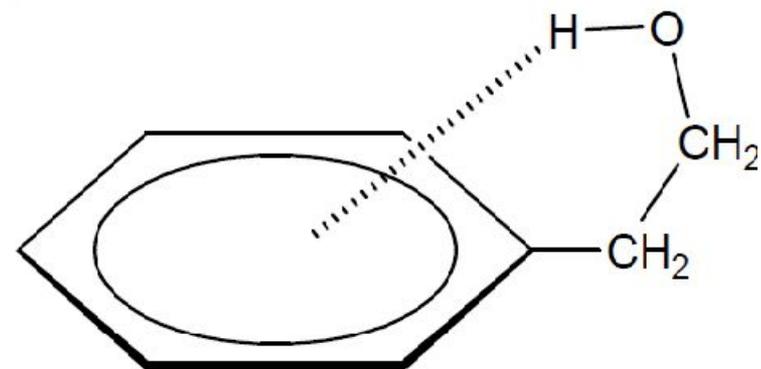
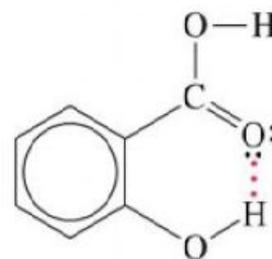


$(\text{CH}_3\text{COOH})_2$

# Внутримолекулярная водородная связь

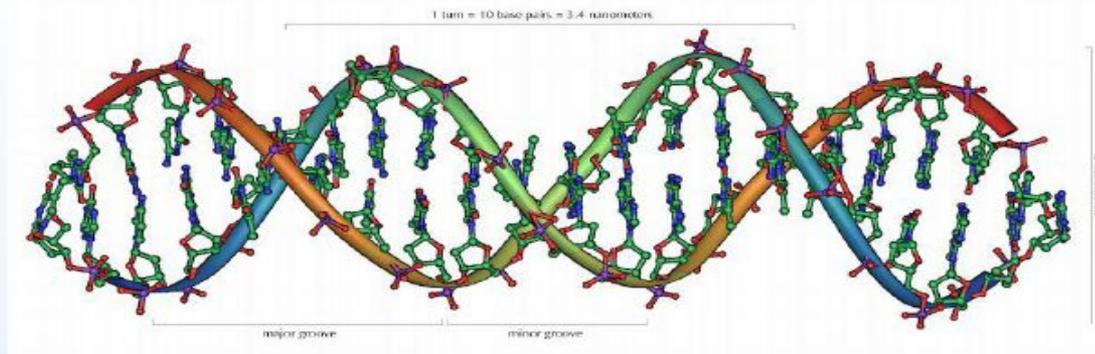


Салициловая кислота



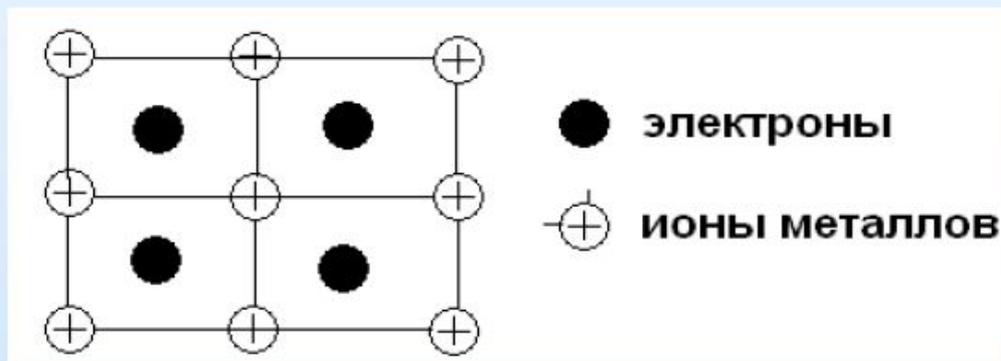
$\beta$ -Фенилэтиловый спирт  
(2-фенилэтанол)

# Водородная связь в ДНК



# Металлическая связь

**Металлическая связь** - связь в металлах и сплавах за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных катионов, которые располагаются в узлах кристаллической решетки, и свободных электронов.



# Металлическая связь

## Особенности

1. Высокая электропроводность и теплопроводность.
2. Высокое координационное число атомов.

# Металлическая связь

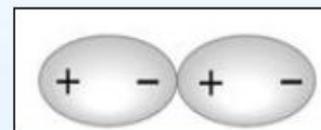
- Описывают только с помощью ММО - *зонной теорией кристаллов.*
- Зона, занятая валентными электронами - *валентная зона (ВЗ).*
- Зона, расположенная по энергии выше валентной зоны (вакантная зона) называется *зоной проводимости (ЗП).*

# Металлическая связь

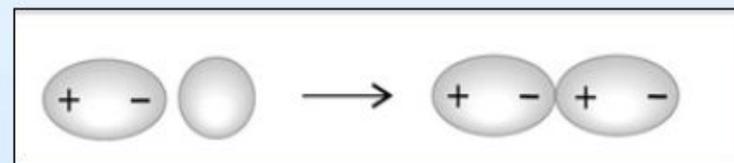
- Между валентной зоной и зоной проводимости - зона, в которой нет разрешённых уровней – **запрещённая зона (ЗЗ)**.
- Если ширина ЗЗ больше 3 эВ, то кристалл является **диэлектриком**; 1,1 – 3 эВ – **полупроводником**. Если ЗЗ отсутствует, то вещество является **проводником**.
- Все металлы - проводники (в них ЗЗ нет).

# Межмолекулярное взаимодействие

**ориентационное** – взаимодействие между полярными молекулами  
(диполь – дипольное)



**индукционное** - взаимодействие между полярной и неполярной молекулами  
(постоянный диполь – наведенный диполь)



**дисперсионное** - взаимодействие между неполярными молекулами  
(мгновенный диполь – наведенный диполь)

