



Химическая связь – это совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулы, ионы и др. частицы.

Характеристики связи

- **Длиной химической связи (r_c)** называют величину, измеряемую расстоянием между ядрами связываемых атомов.
- Измеряется в пикометрах (пм)(нм): $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$. Характерное значение для одинарной связи $r_c = 100 \text{ пм}$. Для молекулы воды $r_{\text{OH}} = 97 \text{ пм}$. Длина связи определяется рентгеноструктурным анализом и другими физическими методами.
- **Прочность химической связи (E_c)** – величина, измеряемая энтальпией ΔH_c образования связи.
- Единица измерения прочности химической связи используют кДж/моль.
- Характерное значение для одинарной связи $\Delta H_c = 400 \text{ кДж/моль}$.
- Для водорода $\Delta H \text{ H-H} = 430 \text{ кДж/моль}$,
- для воды $\Delta H \text{ O-H} = 456 \text{ кДж/моль}$.

- **Ориентация химической связи (α)** – величина, измеряемая углом между направлениями связей данного атома с соседними атомами молекулы. Угол α называют валентным. Единица измерения валентного угла α – градус, значение которого может меняться от 90° до 180° . Для воды $\alpha_{\text{HON}} = 104^\circ$. Для оксида углерода (+4) $\alpha_{\text{OCO}} = 180^\circ$.
- **Полярность химической связи (μ)** – величина, измеряемая электрическим моментом данной связи. Химическая связь поляризуется, когда связываются два атома с разной ЭО. В результате на атоме с большим значением ЭО возникает избыточный отрицательный заряд $-\delta$, а на другом атоме с меньшим значением ЭО – избыточный положительный заряд $+\delta$.

Типы химической связи: КПС, КНС, ИС, МС

Ковалентной связью называют химическую связь, образованную путем обобществления пары электронов двумя атомами неметаллов.

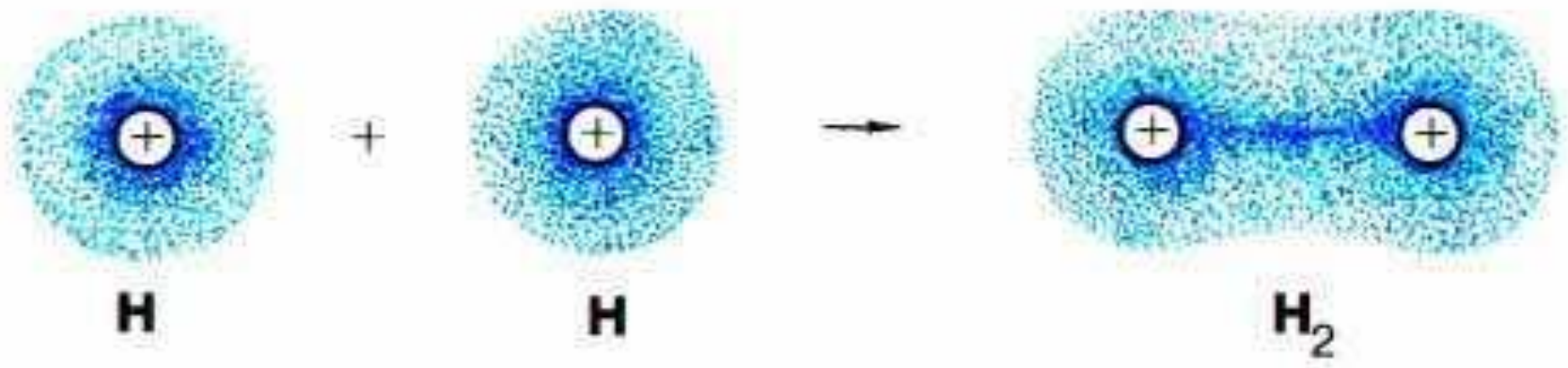
- Если связь образована между двумя одинаковыми атомами, то образуется **ковалентная неполярная связь**. В этом случае электронная плотность общей пары равномерно распределена между атомами (например, $\text{H} - \text{H}$; $\text{O} = \text{O}$; $\text{N} \equiv \text{N}$).
- Если связь образована между двумя разными атомами, то образуется **ковалентная полярная связь** и более электроотрицательный атом сильнее притягивает общую пару электронов (например, H_2O).

Механизмы обр. связи

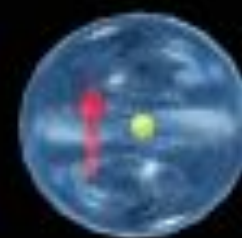
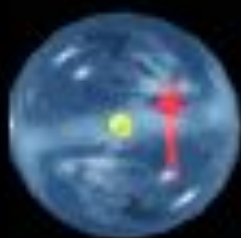
При обменном механизме образования химической связи неспаренные электроны одного атома взаимодействуют с неспаренными электронами другого атома.

- $\text{H}\bullet + \bullet\text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$
- При **донорно-акцепторном механизме** общая электронная пара образуется за счет неподеленной пары электронов одного атома (**донора**) и вакантной орбитали другого атома или иона (**акцептора**).
Например, образование иона аммония из растворенного в воде газообразного аммиака:

Обменный механизм

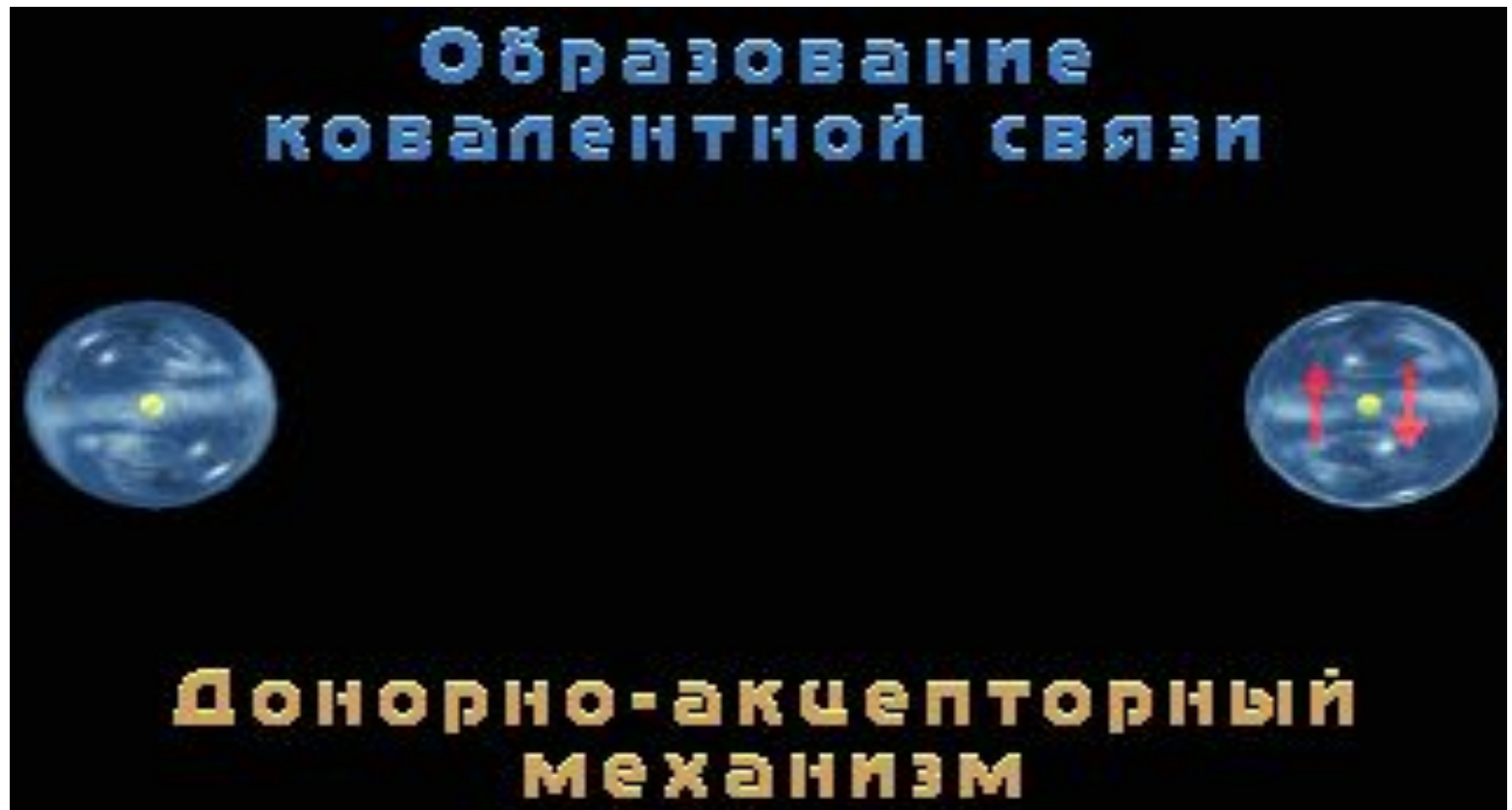


Образование ковалентной связи



Обменный механизм

Донорно-акцепторный механизм



Основные характеристики ковалентной связи: насыщаемость направленность.

Насыщаемость - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей.

- Благодаря насыщенности связей молекулы имеют определенный состав: H_2 , а не H_3 ; HCl , а не H_2Cl и т.д.

Направленность ковалентной связи

- 1. **Направленность ковалентной связи** определяет пространственную структуру молекул. Количественно направленность выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах.



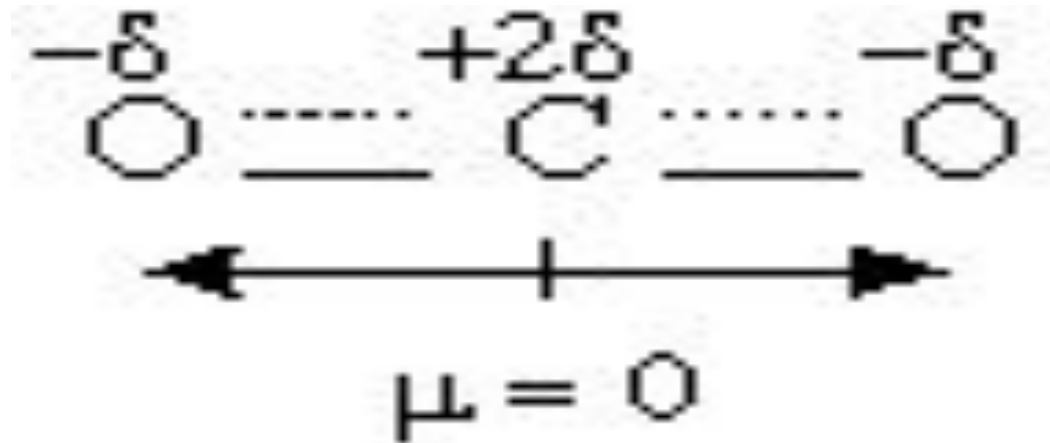
Полярность молекулы

- *Полярность молекулы – и полярность связи понятия разные.*
- Полярные бинарные молекулы называют диполями. Т.е. полярность связи и полярность молекулы совпадают

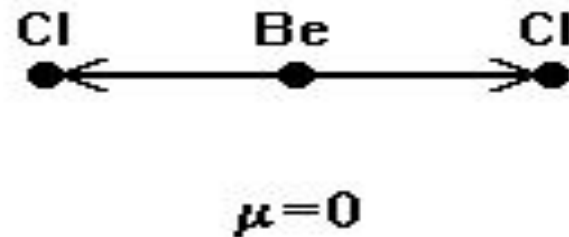
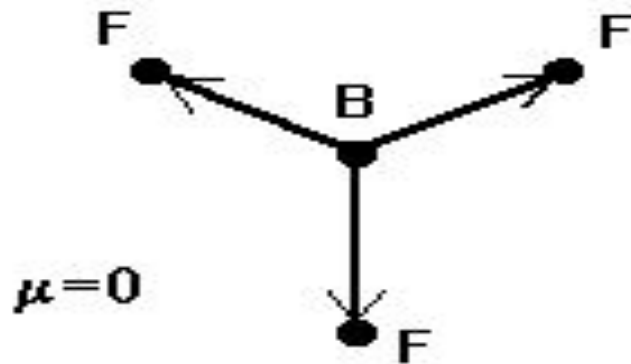
Дипольный момент

- Мерой полярности связи служит электрический момент диполя μ , равный произведению эффективного заряда на длину диполя:
- $\mu = q \cdot l$, где $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл

Дипольный момент молекулы является векторной величиной. Его направление принимается от положительного полюса к отрицательному.

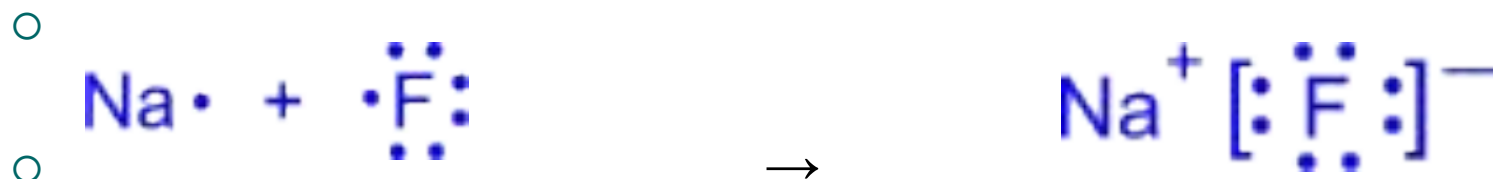


- Для многоатомных молекул дипольный момент представляет собой векторную сумму дипольных моментов химических связей. Поэтому, если молекула симметрична (линейная, треугольная, тетраэдр, октаэдр), то она **неполярна**.



Ионная связь

- **Ионной** называют связь, при которой осуществляется значительное смещение межъядерной электронной плотности к атому с большей ЭО и атомы могут считаться положительно и отрицательно заряженными ионами, между которыми действуют силы электростатического притяжения. (например, NaF, NaCl, KCl).
- Принято считать крайний случай ковалентной полярной связи - ионной, если изменение ЭО $> 1,9$. Ионная связь образуется между катионами s-металлов I и II групп периодической системы и ионами p-неметаллов VI и VII групп (NaF, KCl, Na₂O и др.).



- Ионная связь, в отличие от ковалентной, характеризуется: **ненаправленностью**, так как сферическое поле вокруг ионов во всех направлениях равноценно; **ненасыщаемостью**, поскольку при взаимодействии ионов не происходит полной компенсации их силовых полей; **координационными числами** в ионных соединениях, которые определяются не электронной структурой атомов, а соотношением радиусов взаимодействующих ионов.
- Так, отношение радиуса иона натрия к радиусу иона хлора равно:
- $r(\text{Na}+)/r(\text{Cl}^-) = 0,098/0,0181 = 0,54$.
- Это значение лежит в пределах 0,41 – 0,73, что определяет октаэдрическую координацию ионов, которая характеризует кристаллическую решетку хлорида натрия.
- Таким образом, химическая связь в большинстве химических соединений сочетает свойства ковалентной и ионной связи. Поэтому ее можно считать **ковалентной с определенной долей ионности**.

Металлическая связь

Металлическая связь проявляется при взаимодействии атомов элементов, имеющих избыток свободных валентных орбиталей по отношению к числу валентных орбиталей электронов.

- К такому типу химической связи относятся металлы и их сплавы. В металлах электроны приобретают способность свободно перемещаться между ядрами в пространстве именно благодаря относительно высокой «концентрации» свободных орбиталей. В результате этого в решетке металлов возникают свободные электроны (электронный газ), которые непрерывно перемещаются между положительными заряженными ионами, электрически их притягивают и обеспечивают стабильность решетки металлов.

ВИДЫ межмолекулярных взаимодействий

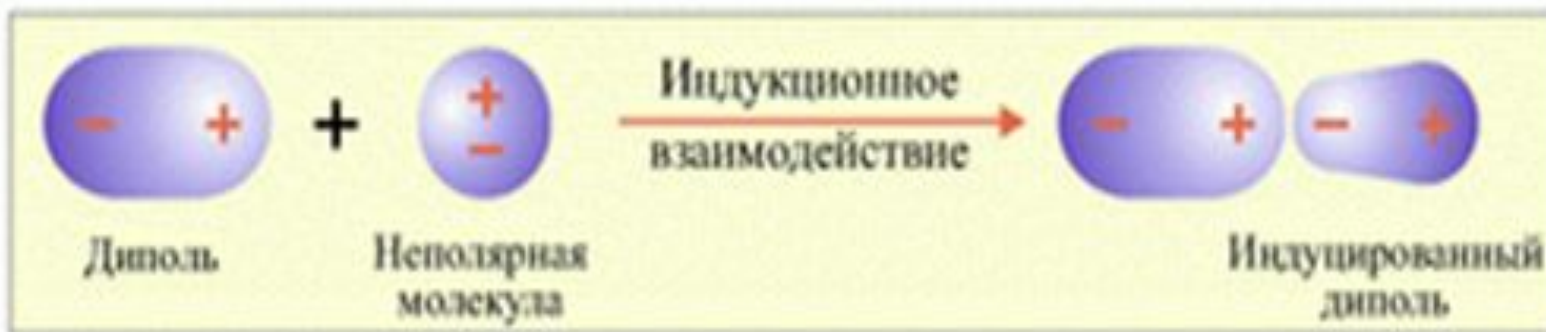
Основные виды взаимодействия молекул:

Вандерваальсовы силы, водородные связи.

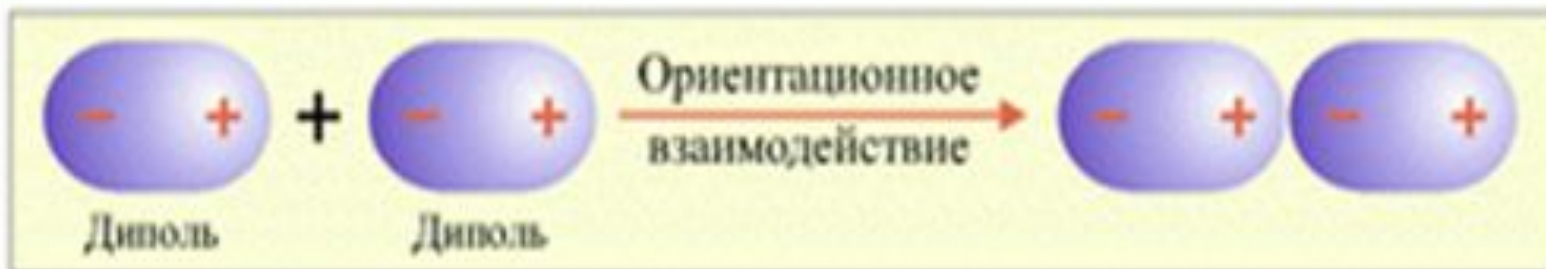
- Силы, которые способствуют притяжению молекул, получили название **вандерваальсовых**. Они характеризуются тремя видами межмолекулярного взаимодействия:
 - а) **ориентационное взаимодействие**, которое проявляется между полярными молекулами, (по-другому оно называется диполь-дипольное взаимодействие);
 - б) **индукционное**, которое возникает между индуцированными диполями, причина образования которых является взаимная поляризация атомов двух сближающихся молекул;
 - в) **дисперсионное**, которое возникает в результате взаимодействия микродиполей, образующихся за счет мгновенных смещений положительных и отрицательных зарядов в молекулах при движении электронов и колебаний ядер.

ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

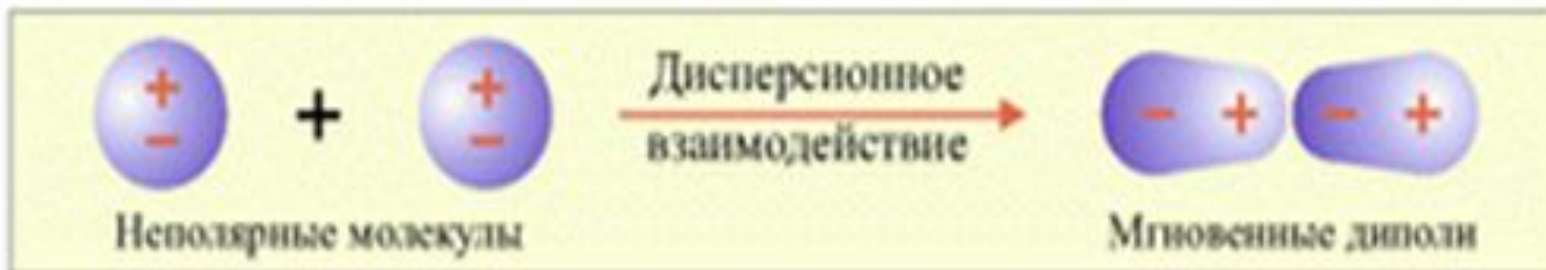
а



б

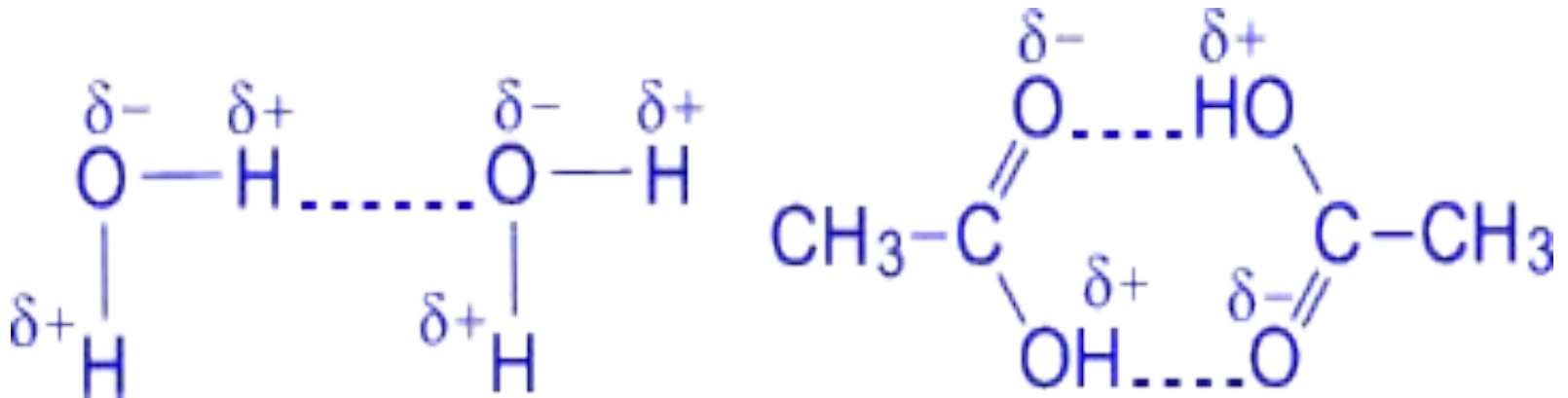


в



Водородная связь

- Это физико-химическая связь между водородом одной молекулы и ЭО элементом другой молекулы.



Энергия H-связи

межмолекулярная

0,1 -5

водородная

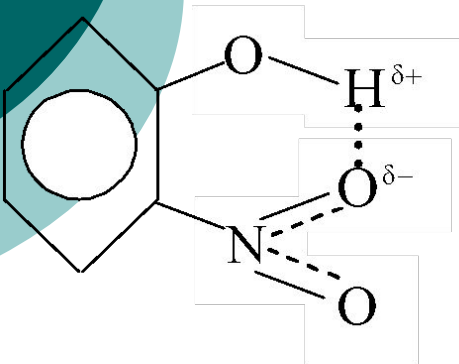
4-50

ковалентная

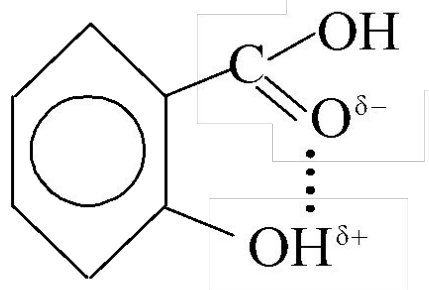
100-400

$E_{\text{связи}}$, кДж/моль

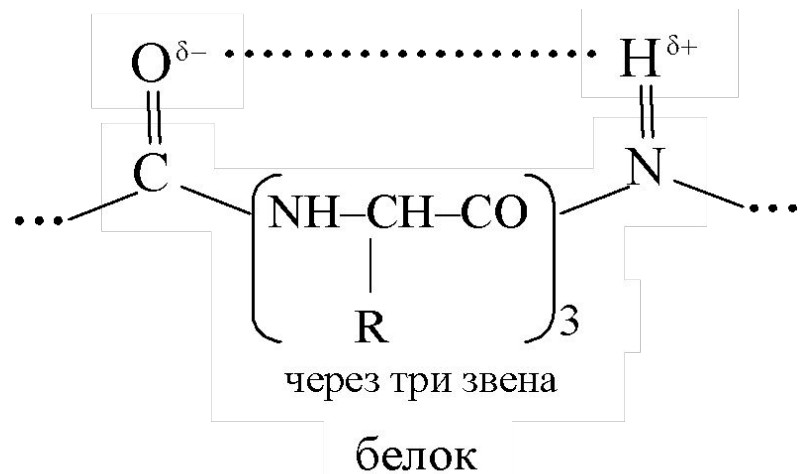
Внутримолекулярные Н - связи



2-нитрофенол



салициловая кислота



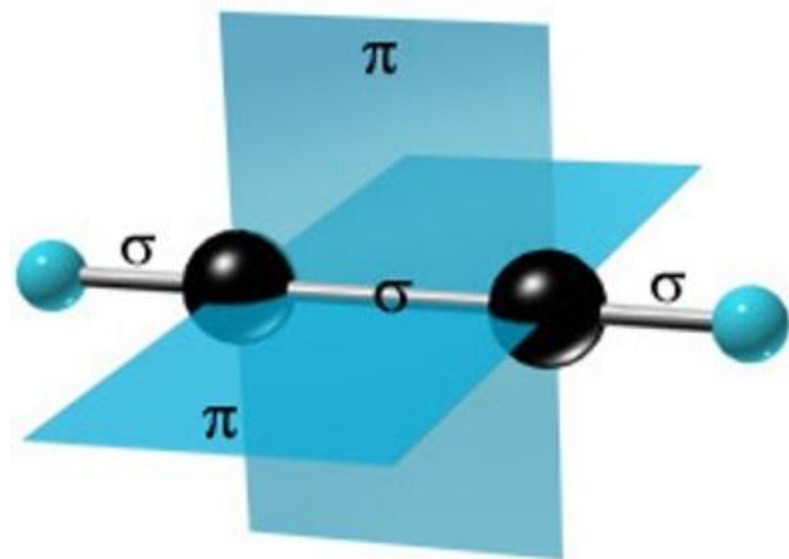


Пространственная структура молекул

- Пространственная структура молекул зависит от пространственной направленности перекрывания электронных облаков числом атомов в молекуле и числом электронных пар связей за счет неподеленных электронов.

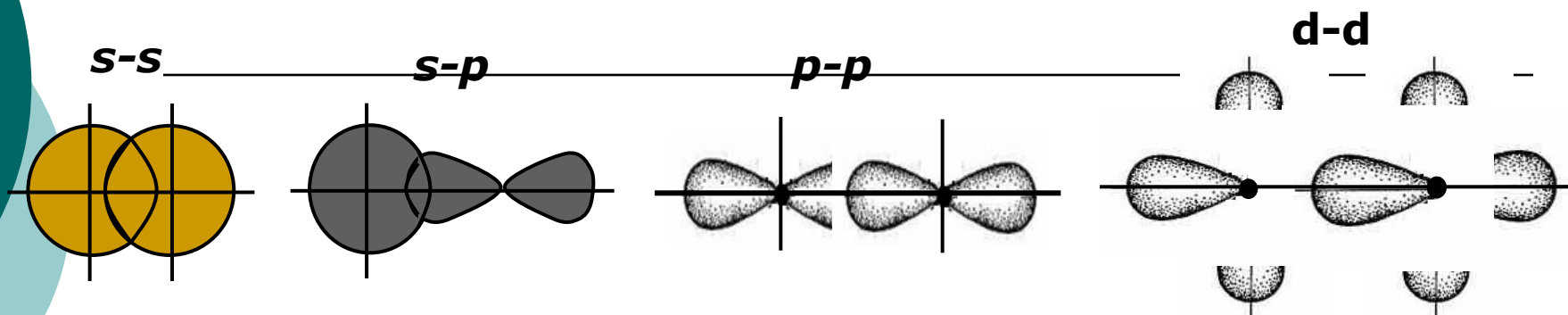
Понятие σ , π , δ взаимодействий (связей)

- Связь, образованная перекрыванием **АО** по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется **σ -связью** (*сигма-связью*);
- Связь, образованная перекрыванием **АО** по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется **π -связью**;
- Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется **δ -связью** (*дельта-связью*).

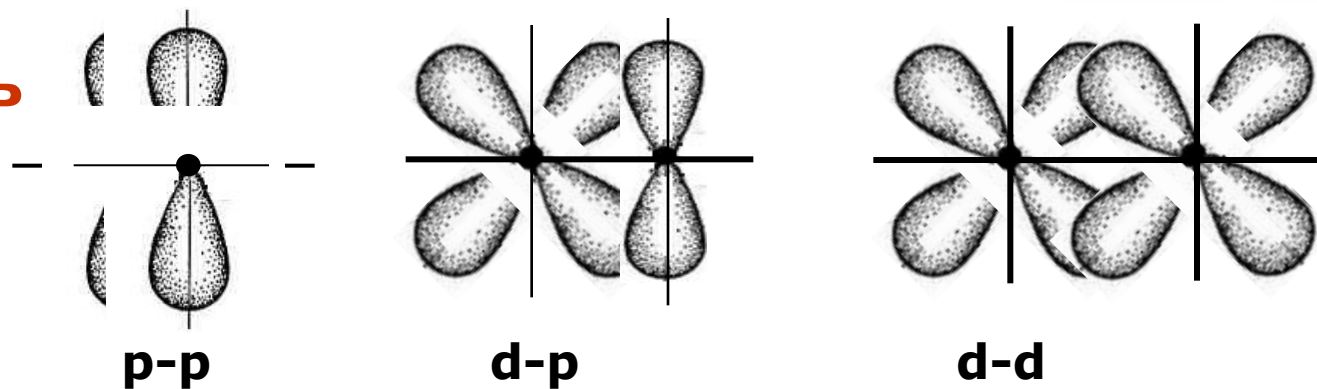


НАПРАВЛЕННОСТЬ СВЯЗЕЙ. СОСОБЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ АО

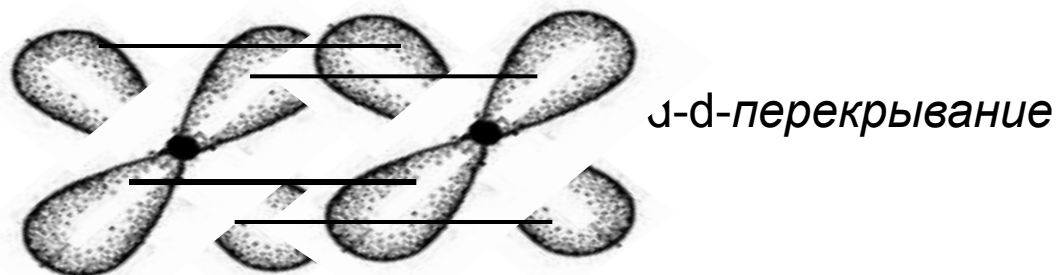
σ-СВЯЗЬ



π-СВЯЗЬ



δ-СВЯЗЬ



- 
- Число σ -связей, которые образует центральный атом в сложных молекулах или ионах, определяет для него значение ***координационного числа***.
Например, в молекуле NH_3 и ионе NH_4^+ для атома азота оно равно трем и четырем соответственно.
 - π -связь, образованная более чем одной парой электронов называется **кратной**.
 - **Кратность связи обусловлена наложением на σ связь π и δ связей.**

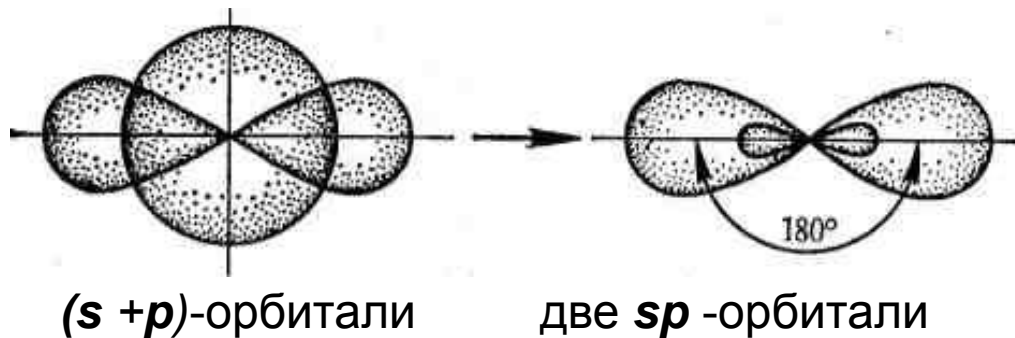
Гибридизации атомных орбиталей.

Связи, образованные атомом за счет орбиталей с различным значением орбитального квантового числа, должны быть энергетически неравноценными, что, однако, не подтверждается экспериментом. Противоречие устраняется идеей гибридизации, предложенной Л. Полингом (1901).

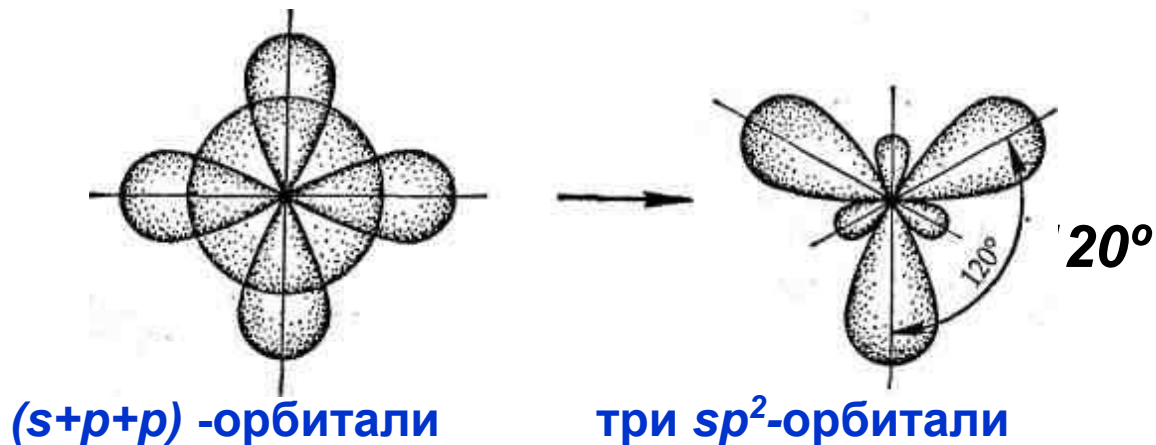
- **Гибридизацией** называют образование одинаковых по энергии и форме орбиталей атома в результате сложения различных по энергии и форме орбиталей при возбуждении этого атома. При этом орбитали разной симметрии смешиваются и переходят в **гибридные атомные орбитали** одинаковой формы и одинаковой усредненной энергии, что обеспечивает равноценность образуемых ими связей.

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО

sp – гибридизация

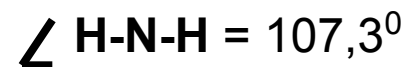
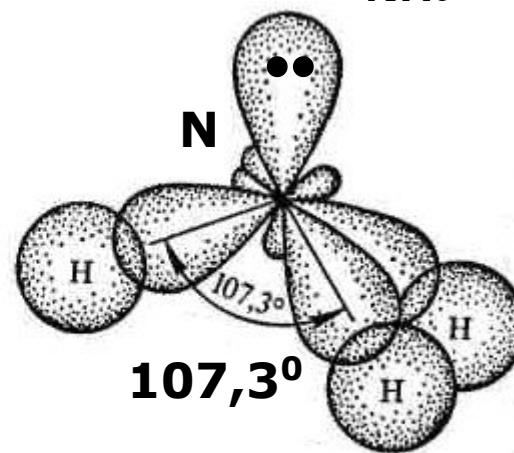
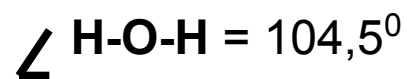
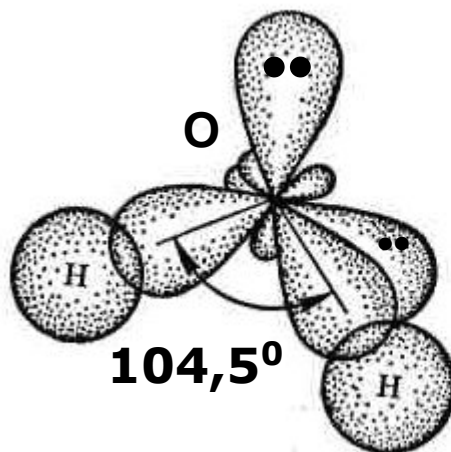
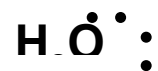
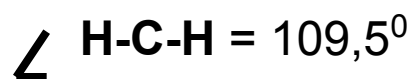
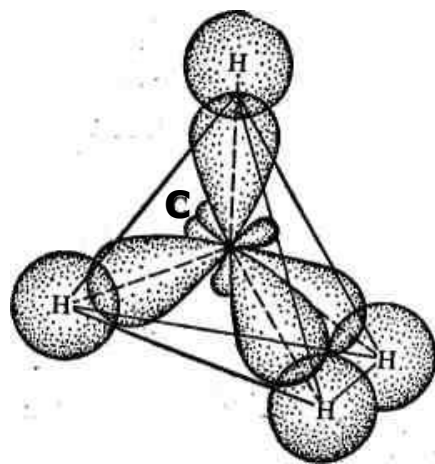
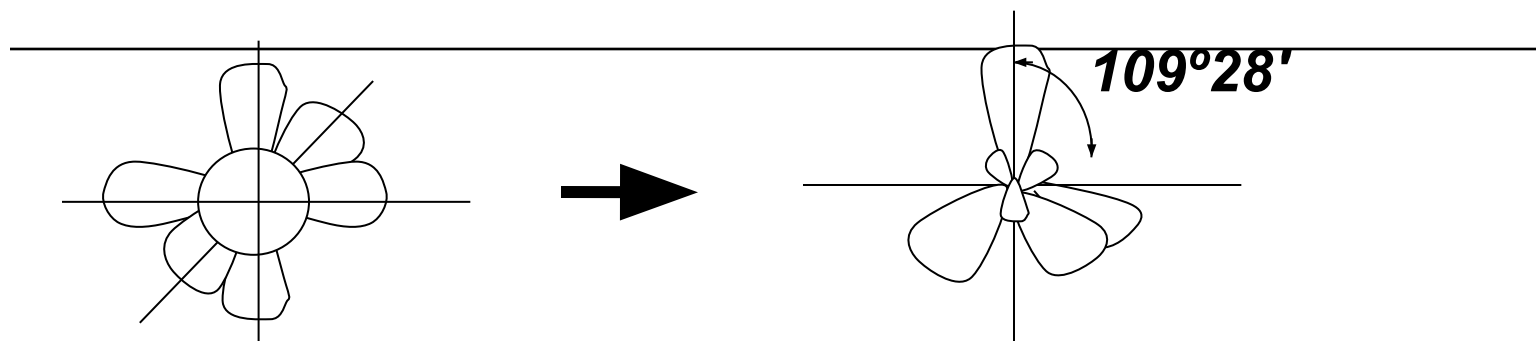


sp^2 – гибридизация



ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО

sp^3 – гибридизация



МВС, ММО

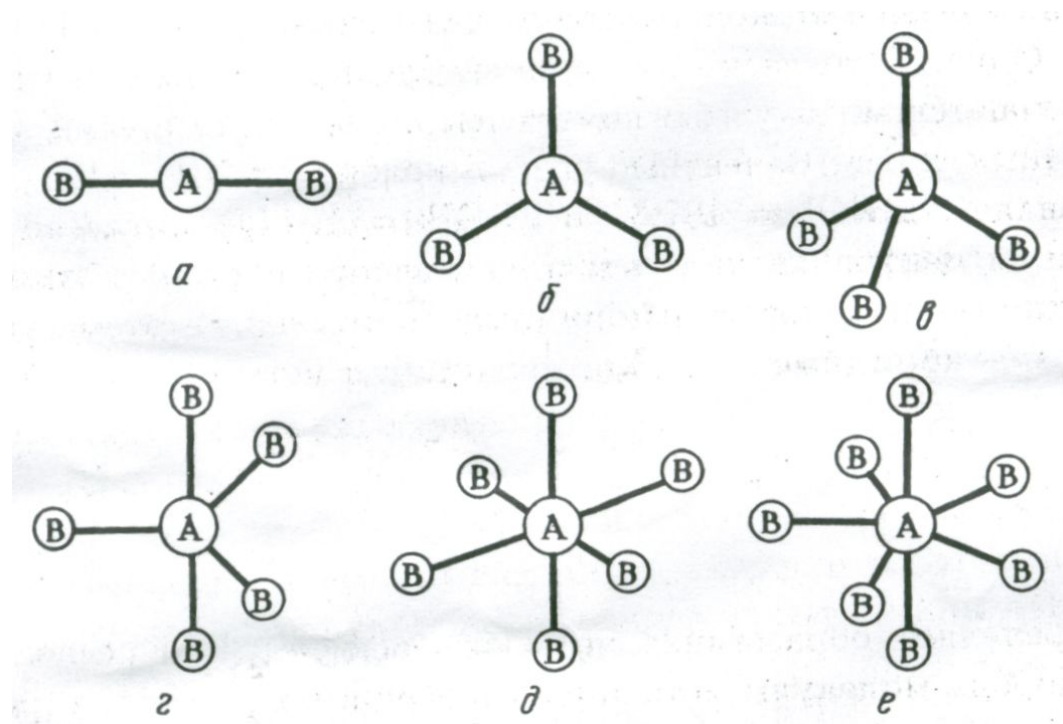
- Обычно используют приближенные методы расчета двух- и многоатомных систем с ковалентной связью: метод валентных связей (МВС) или метод молекулярных орбиталей (ММО). Эти два метода не исключают, а взаимно дополняют друг друга. МВС позволяет объяснить химические связи и свойства многих соединений. ММО обеспечивает общий подход ко всем типам химических соединений, его используют при программировании

Метод валентных связей

Метод валентных связей (МВС) описывает образование ковалентных связей в молекулах с позиций квантовой механики. Он базируется на следующих основных положениях:

- 1. Химическая связь локализована между двумя атомами, т.е. она двуцентровая и двухэлектронная образованная по обменному и д/а механизму.
- 2. Модель гибридизации АО. В ходе взаимодействия АО могут подвергаться гибридизации (при этом получаются ГАО - гибридные атомные орбитали).
- 3. Модель локализованных электронных пар: расположение связей вокруг центрального атома определяется числом его **σ -электронных пар, в том числе и несвязывающих**

Типы молекул



Метод молекулярных орбиталей

ММО (Метод линейной комбинации атомных орбиталей МЛКАО)

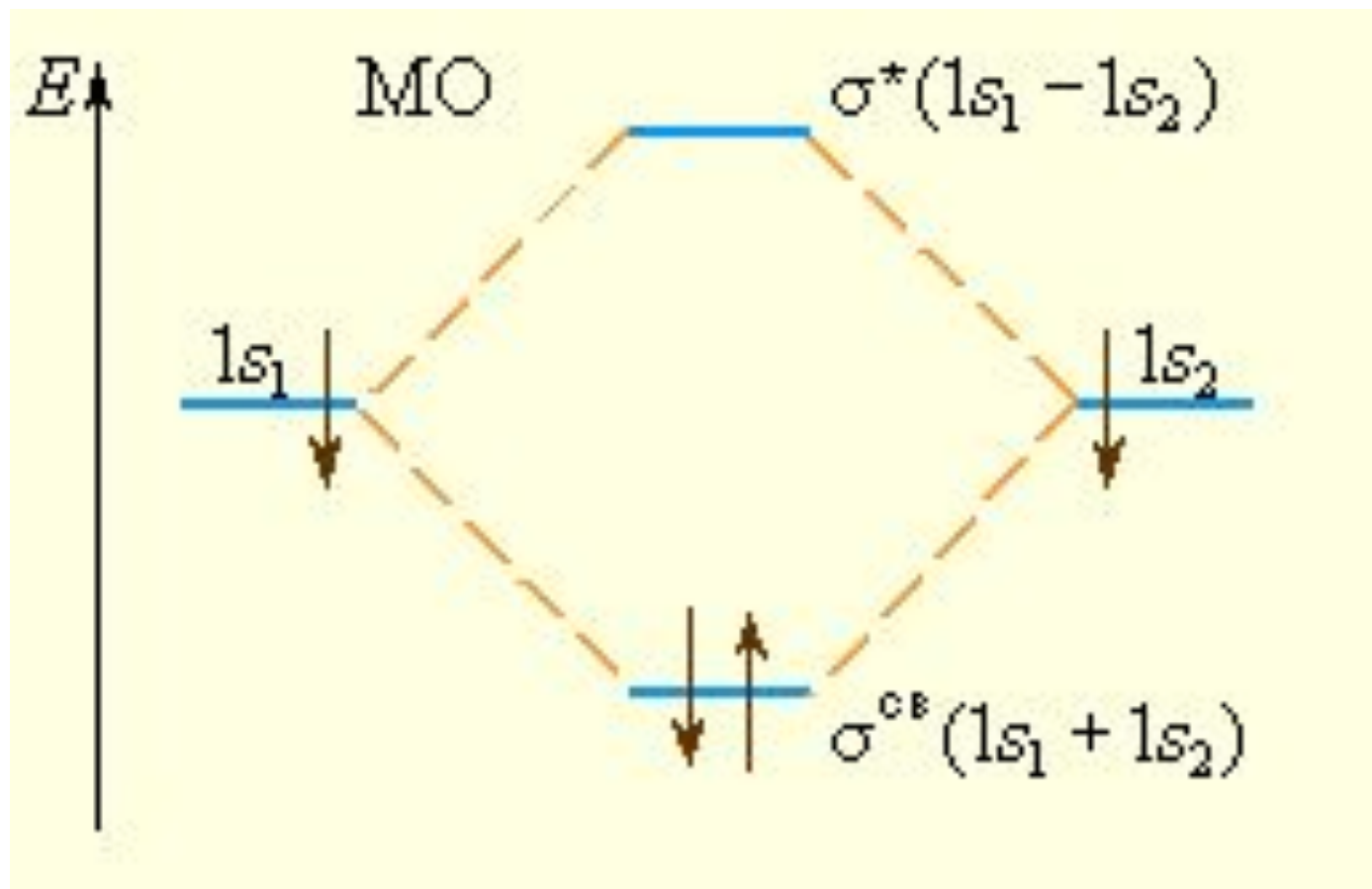
Метод валентных связей достаточно наглядно объясняет образование и строение многих молекул, однако он не может объяснить многие факты, например, существование молекулярных ионов (H_2^+ , He_2^+) или радикалов ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{NH}_2$), парамагнетизм молекул с четным числом электронов (O_2 , NO), которые находят объяснение в рамках метода молекулярных орбиталей (ММО).

- В ММО молекула (или любая другая частица) рассматривается как единое целое.
- Существуют орбитали, которые называются молекулярными орбиталями (МО).
- МО получаются при взаимодействии АО исходных атомов. МО отличаются от АО по энергии, форме и ориентации в пространстве.

- 
- Наиболее сильно взаимодействуют АО, которые:
 - а) близки по энергии
 - б) имеют одинаковую форму ($s+s$, $p+p$, $d+d$)
 - в) одинаково ориентированы в пространстве (p_x+p_x , p_y+p_y и т.д.).
 - При образовании МО соблюдается правило сохранения количества орбиталей: количество получившихся МО = количеству исходных АО.

- 
- МО, которые имеют энергию ниже, чем исходные АО называются связывающими.
 - МО, имеющие энергию выше, чем исходные АО называются разрыхляющими (*).
 - Заполнение МО электронами МО осуществляется по тем же законам, как и в атоме:
 - 1. Принцип наименьшей энергии.
 - 2. Принцип Паули.
 - 3. Правило Хунда.

Энергетическая диаграмма для молекулы H_2 (диамагнитна)



В ММО невозможно определить число связей между атомами в молекуле. Вместо этого здесь используется понятие о порядке связи (ПС):

$$ПС = (N_{св} - N_{разр}) / m ,$$

- где: $N_{св}$ - кол-во электронов на СМО,
- $N_{разр}$ - кол-во электронов на РМО,
- m - кол-во ядер в молекуле.
- Чем больше ПС, тем крепче, прочнее частица (молекула, ион, радикал).
- Если $ПС \leq 0$, то связи вообще нет, т.е. данная частица существовать не может.
- Наличие неспаренных электронов обуславливает **парамагнитные** свойства молекулы, отсутствие – **диамагнитные**.

- Например: ПС (H_2) = (2-0)/2 = 1 $\Rightarrow$
молекула H_2 устойчивая частица.
- ПС (H_2^{2+}) = (1-0)/2 = 1/2 > 0 $\Rightarrow \text{H}_2^{2+}$
устойчивая частица
- ПС (H_2^{+2}) = (0-0)/2 = 0 $\Rightarrow \text{H}_2^{+2}$
не существует
- ПС (H_2^-) = (2-1)/2 = 1/2 > 0 $\Rightarrow \text{H}_2^-$
устойчивая частица
- ПС (H_2^{-2}) = (2-2)/2 = 0 $\Rightarrow \text{H}_2^{-2}$
не существует

В начале периода s - и p -подуровни _____ близки по энергии, поэтому уровень σ_x расположен выше π_y , π_z -уровней (рис.1)

- Поскольку расстояние между s - и p -подуровнями увеличивается в периоде с ростом Z , то схема уровней на рис.2 лучше всего описывает молекулы элементов конца периода, начиная с кислорода.

Рис 1. Уровни энергии МО элементов 2 периода (начало периода до азота включительно). Заселение МО указано для B_2 (парамагнитна)

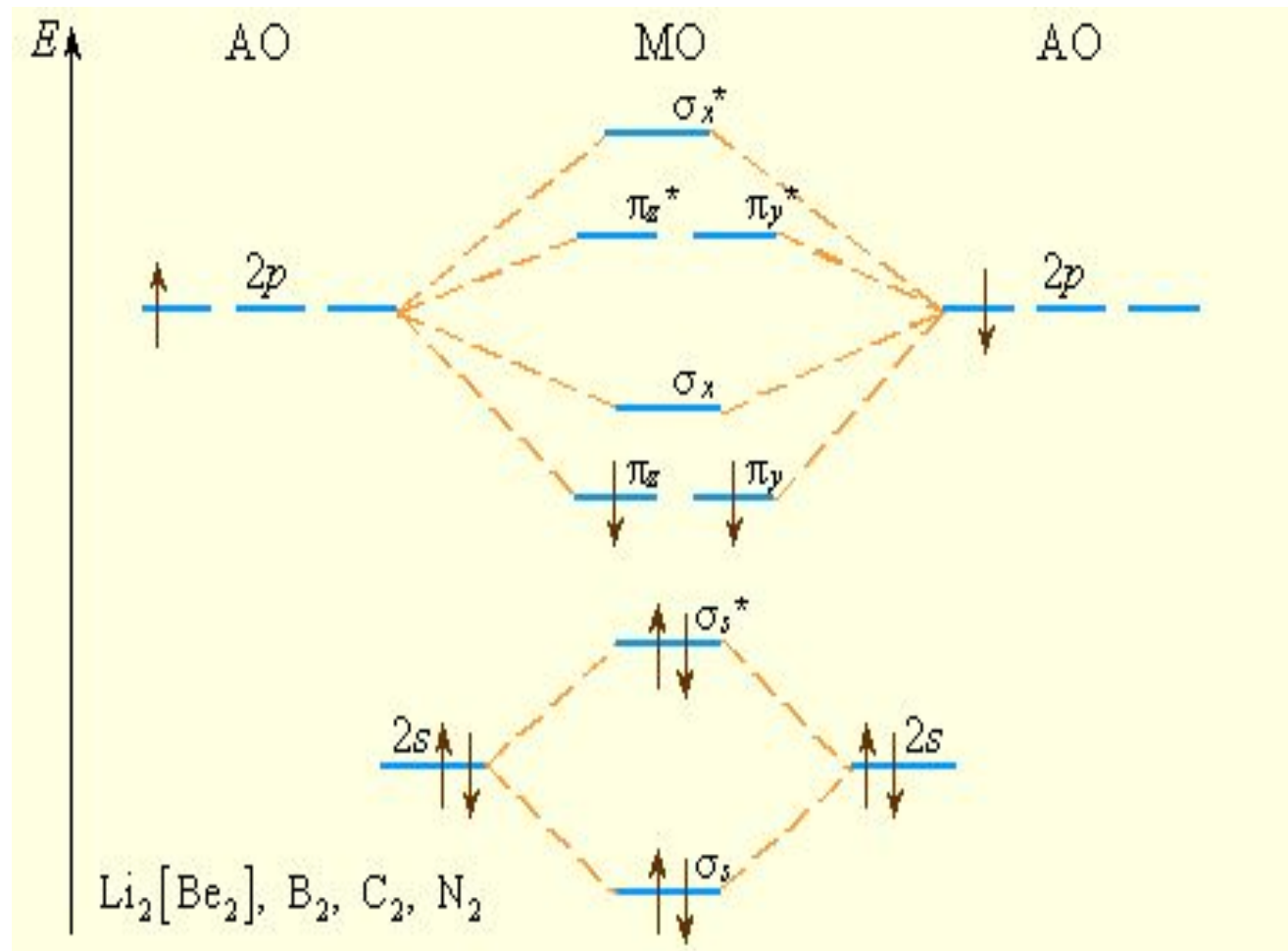


Рис. 2 Уровни энергии МО элементов 2 периода (конец периода). Заселение МО указано для O_2 (парамагнитна)

