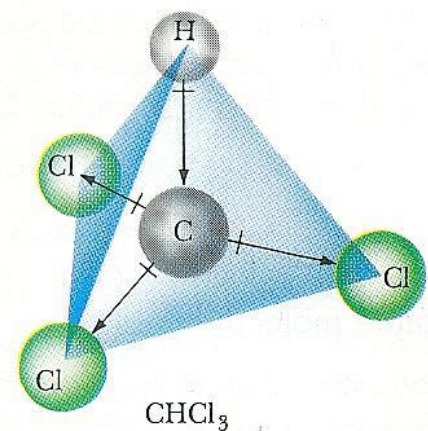
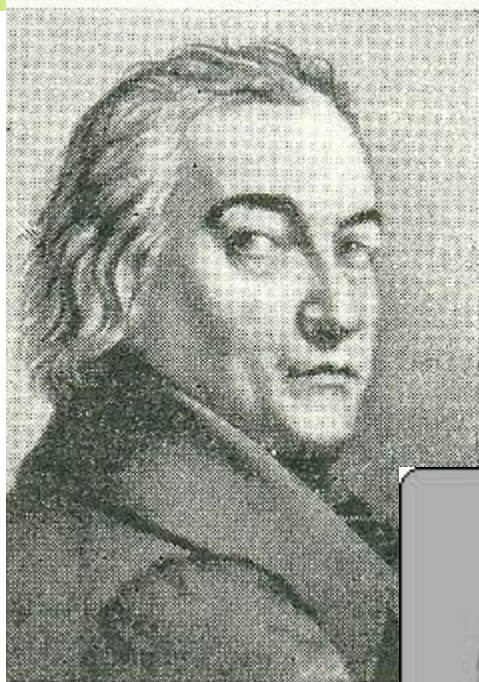




Тема 4. Химическая связь

4.1. Природа химической связи



1748-1822

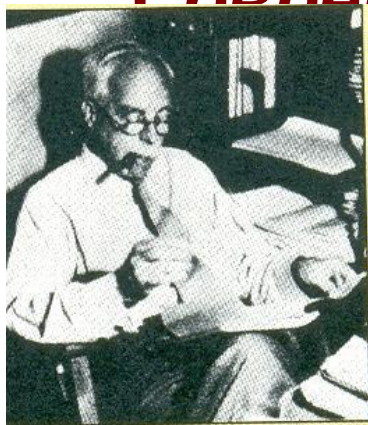
Теория химической связи Бертоле: в основе химической связи лежит чисто гравитационное притяжение атомов



1799-1848

Теория химической связи Берцелиуса: между атомами в молекулах и кристаллах действуют силы электростатического притяжения

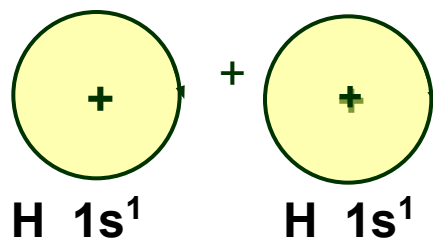
Современная теория химической связи (Г. Льюис, 1916)



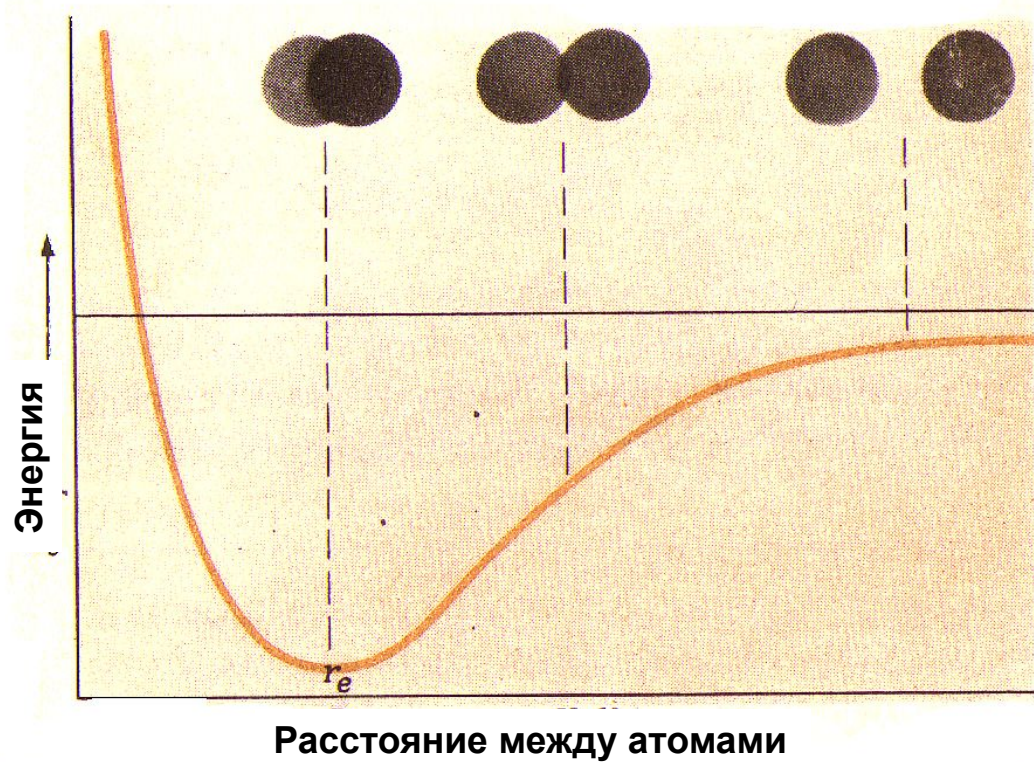
1875-1946

Возникновение химической связи обусловлено стремлением атомов элементов к «электронному октету» - электронной конфигурации ближайшего инертного газа.

При достраивании электронных оболочек происходит перераспределение электронной плотности (электронов) между двумя или несколькими центрами (атомами элементов) и возникновение общей для этих центров области повышенной электронной плотности, которая притягивается к соответствующим центрам и удерживает их друг с другом.



Радиус атома водорода – $0,53 \cdot 10^{-10}$ м, а расстояние между центрами атомов в молекуле водорода – $0,73 \cdot 10^{-10}$ м.



Современная теория химической связи базируется на трех основных методах:

- **метод валентных связей** описывает химическую связь чисто качественно, трактуя образование ее как возникновение общей пары электронов
- **метод молекулярных орбиталей** описывает химическую связь количественно; базируется на рассмотренных нами принципах построения электронных орбиталей (принцип запрета Паули, принцип минимальной энергии, правило Гунда)
- **метод отталкивания электронных пар** (метод валентных углов) позволяет получить представление о пространственной конфигурации молекул

4.2. Типы химических связей

- **Тип химической связи** определяется характером распределения делокализованной электронной плотности между центрами образующих связь атомов
- **Относительная электроотрицательность (χ)** – это способность атома элемента оттягивать на себя электроны, осуществляющие химическую связь
 - По Полингу:

$$\chi = \frac{I + E_{cp}}{2}$$

- F.....O.....Ti.....Li.....Cs
- 4,1.....3,5.....1,32.....1.01...0,86

Химическая связь

Ковалентная

$$0 \leq \Delta\chi \leq 3,5 \text{ (1,8-2)}$$

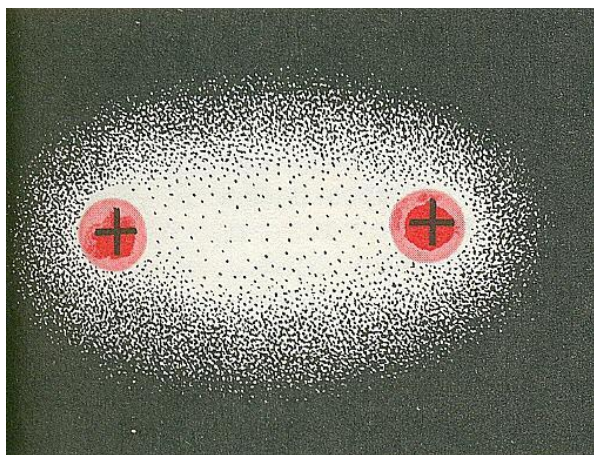
Осуществляется за счет
общей пары электронов

Неполярная

$$\Delta\chi=0$$



$$\Delta\chi=2,1-2,1=0$$

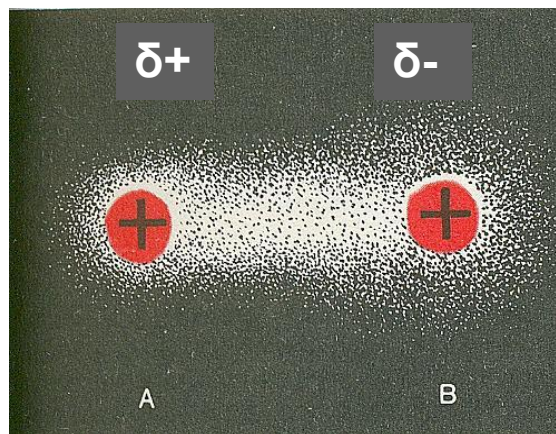


Полярная

$$3,5 \text{ (1,8-2)} > \Delta\chi > 0$$



$$\Delta\chi=3,0-2,1>0$$



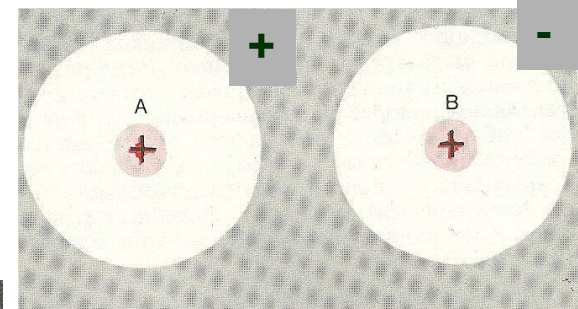
Ионная

$$\Delta\chi > 3,5 \text{ (1,8-2,0- условно ионная)}$$

Осуществляется за счет
электростатического притяжения
ионов



$$\Delta\chi=4,1-0,86=3,24$$

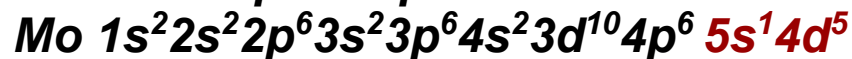
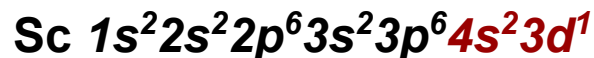
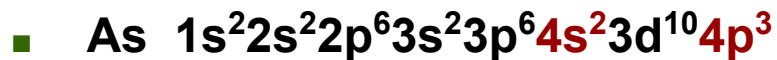
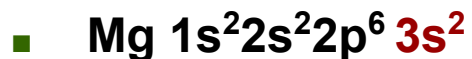
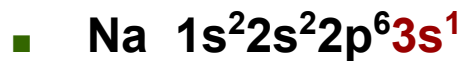


4.3 Механизм образования ковалентной связи

Электроны, принимающие участие в образовании связи называются **валентными**.

У **s- и p-элементов** валентными являются электроны **внешнего энергетического уровня**.

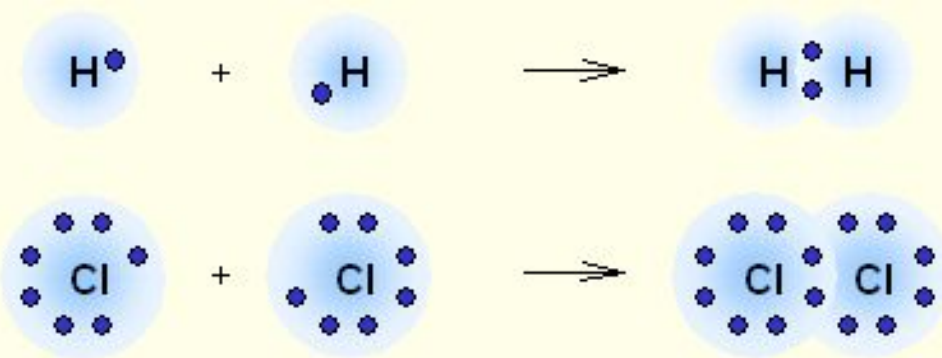
У **d- и f- элементов** – **s-электроны внешнего и d-электроны предвнешнего уровня**.



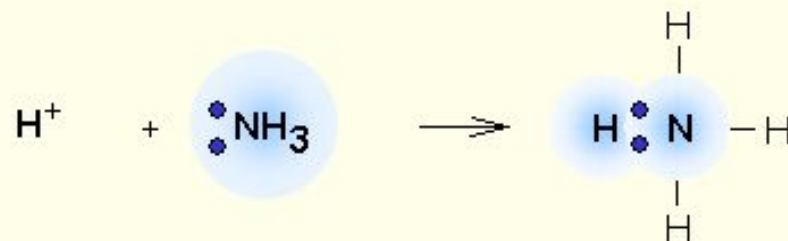
Механизм образования ковалентной связи

Обычный (обменный)

Донорно-акцепторный

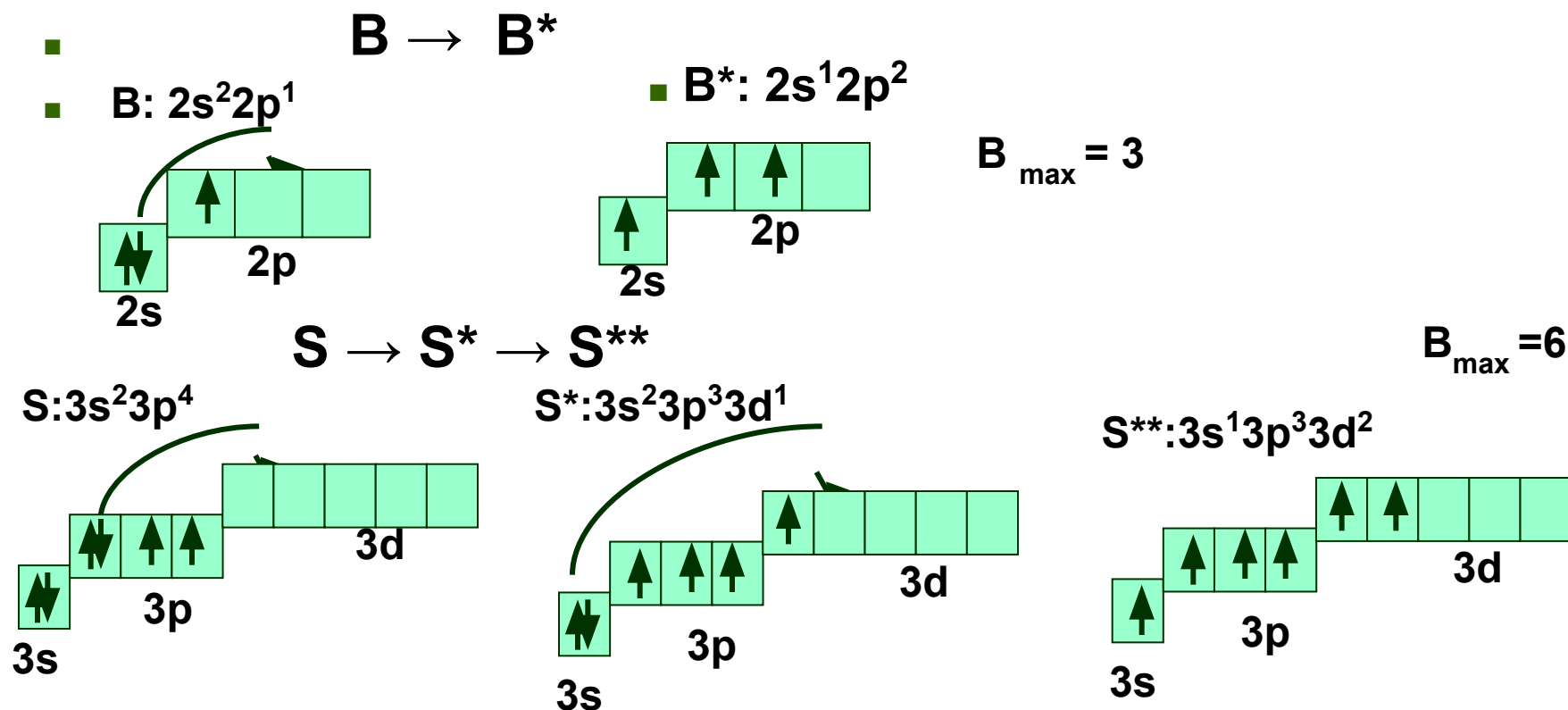


По обычному механизму в образовании химической связи принимают участие **неспаренные валентные электроны с противоположными спинами**.



По донорно-акцепторному механизму в образовании химической связи принимают участие **свободная орбиталь одного атома и неподеленная пара электронов другого**.

В ряде случаев с целью увеличения валентных возможностей перед образованием химической связи атом переходит в **«возбужденное состояние»**. При этом происходит «распаривание» электронов на валентном уровне.

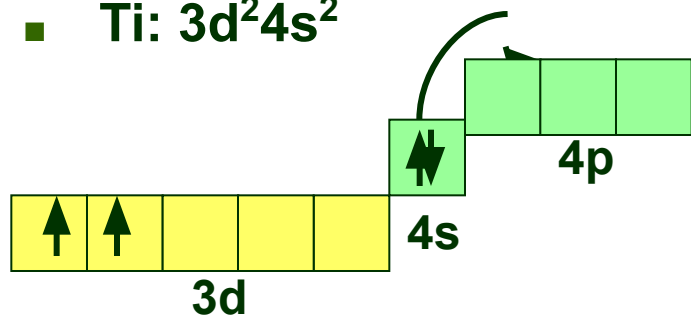


Энергия, поглощенная при переходе в возбужденное состояние полностью компенсируется энергией, которая выделяется при образовании химической связи

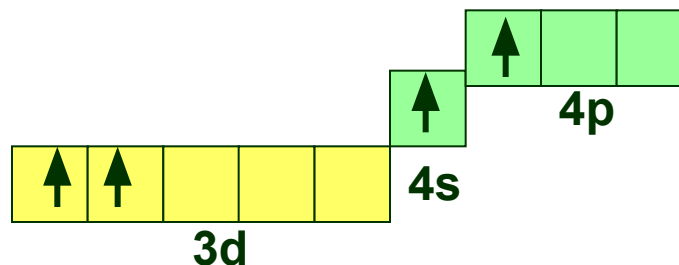
Переход электронов при «возбуждении» атома возможен только в пределах одного энергетического уровня.

Независимо от порядка заполнения электронами орбиталей «распариваются» электроны только внешнего электронного уровня

■ Ti: $3d^2 4s^2$

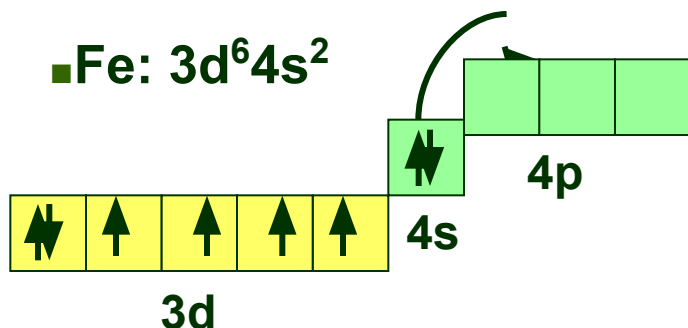


■ Ti*: $3d^2 4s^1 4p^1$

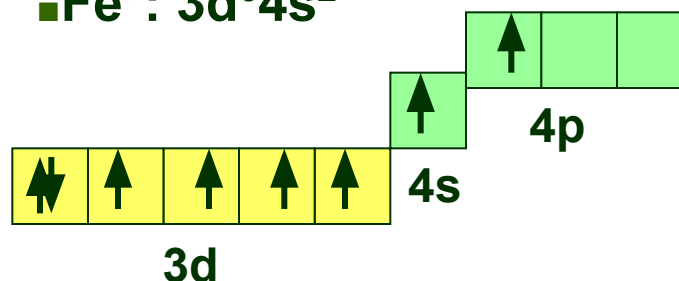


$B_{\max} = 4$

■ Fe: $3d^6 4s^2$



■ Fe*: $3d^6 4s^2$

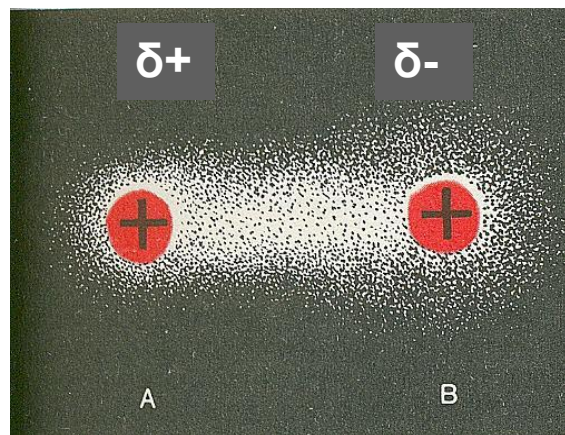


$B_{\max} = 6$

Способность атома элемента образовывать химическую связь называется **валентностью**. **Число неспаренных электронов у элемента отвечает его валентности.**

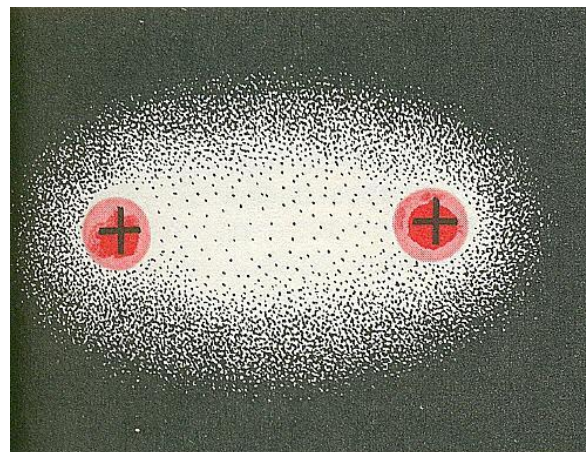
Степень окисления – это условный заряд, который приобрел бы атом, если бы валентная пара электронов полностью перешла бы атому более электроотрицательного элемента.

■ HCl



- H $1s^1$, валентность 1, $X=2,1$
Cl $\dots 3s^2 3p^5$, $X=3$, валентность 1,
Степень окисления водорода +1
Степень окисления хлора -1

■ N₂

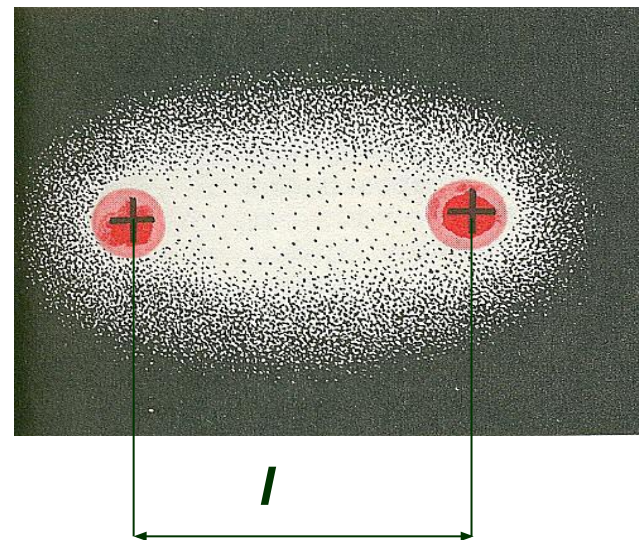


- N₂ $\dots 2s^2 2p^3$
Валентность 3,
Степень окисления 0

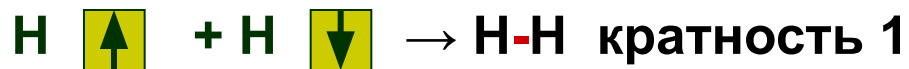
4.4. Параметры и свойства ковалентной связи

■ Основные параметры ковалентной связи:

- 1. **Длина связи l** – это расстояние между ядрами атомов, образующих связь.



- **2. Кратность связи** определяется количеством электронных пар, осуществляющих связь

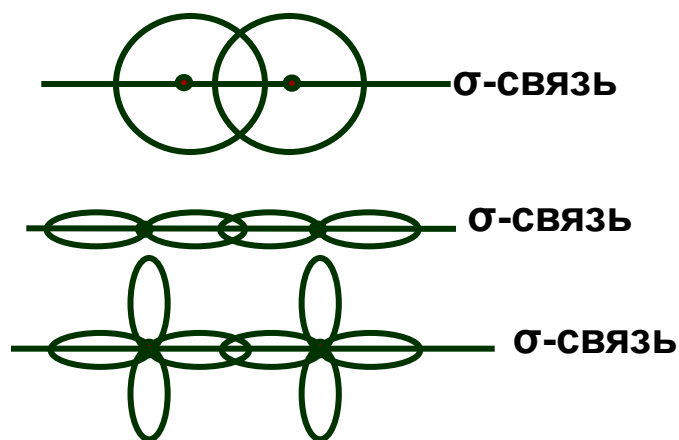


- **3. Энергия связи** – это энергия, которую нужно затратить на разрушение связи

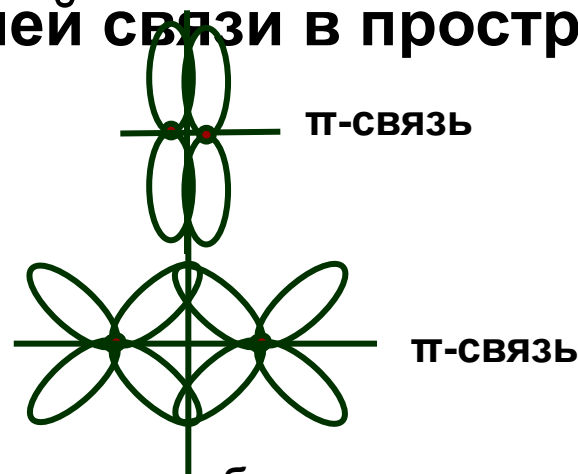
Молекула	Длина связи, нм	Кратность связи	Энергия связи, кДж/моль
H ₂	0,073	1	432
F ₂	0,142	1	155
O ₂	0,121	2	498
N ₂	0,110	3	942

Основные свойства ковалентной связи

- **1. Насыщаемость:** одна орбиталь атома с неспаренными электронами может принимать участие в образовании только одной связи.
- **2. Направленность** связи обусловлена определенной ориентацией связи в пространстве



σ-связь: область максимальной электронной плотности лежит в плоскости, на которой располагаются ядра атомов

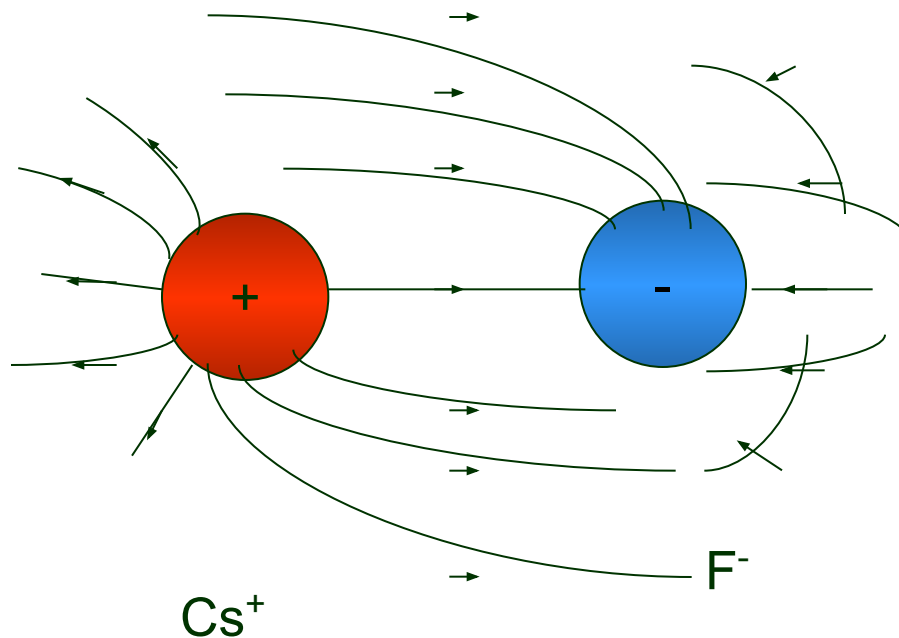


π-связь: область максимальной электронной плотности лежит в плоскости, перпендикулярной той, на которой располагаются ядра атомов

- **3. Поляризуемость связи** – способность молекулы с неполярной связью становиться полярной под действием внешнего поля.

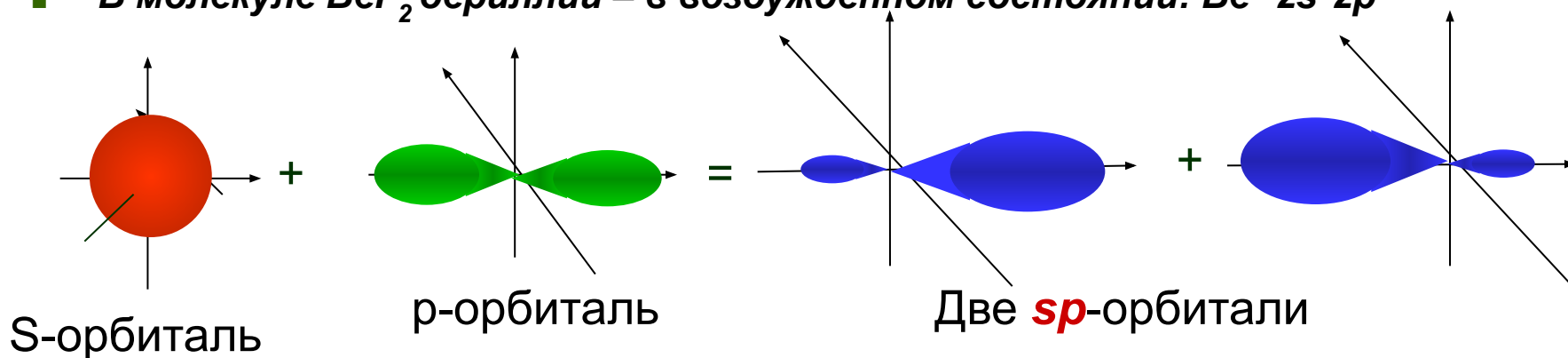
Основные свойства ионной связи

- Ионная связь **ненасыщаемая и ненаправленная**



4.5. Гибридизация орбиталей. Геометрическая форма молекул

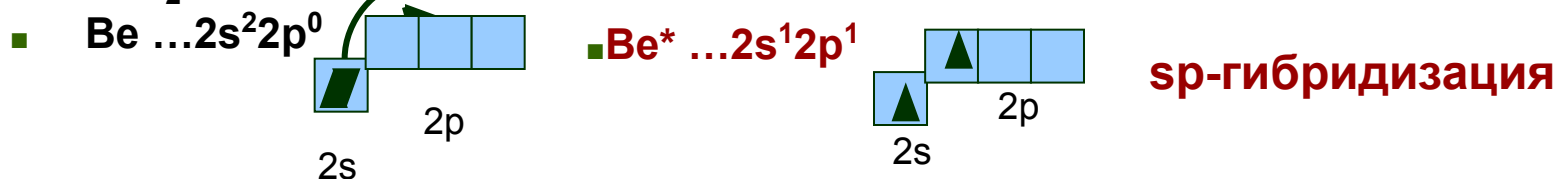
- В молекуле все связи, независимо от того, каким электронами они образованы, энергетически равноценны. Энергетическая равноценность химических связей объясняется тем, что их образованию может предшествовать изменение валентных орбиталей атома: исходные неравноценные атомные орбитали как бы «перемешиваясь», образуют энергетически равноценные орбитали.
- В молекуле BeF_2 бериллий – в возбужденном состоянии: $\text{Be}^* 2s^1 2p^1$



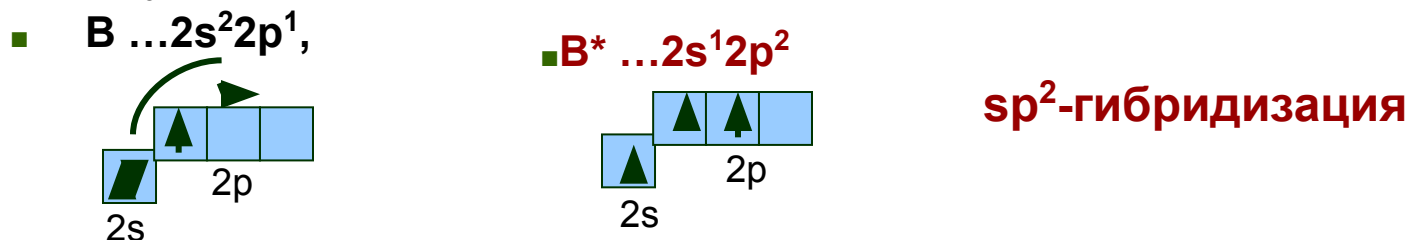
- При гибридизации происходит перераспределение электронной плотности, которое требует затрат энергии.
- В результате гибридизации электронное облако вытягивается по направлению к взаимодействующему атому, благодаря чему увеличивается его перекрывание с электронными облаками последнего. Это приводит к образованию более прочной связи и следовательно к дополнительному выделению энергии, которое компенсирует затраты энергии на гибридизацию.
- В гибридизации принимают участие **неспаренные электроны, образующие σ -связь и неподеленные пары электронов**, находящиеся на внешнем электронном уровне.

Характер гибридизации

- BeF_2 - бериллий 2-валентный, находится в возбужденном состоянии



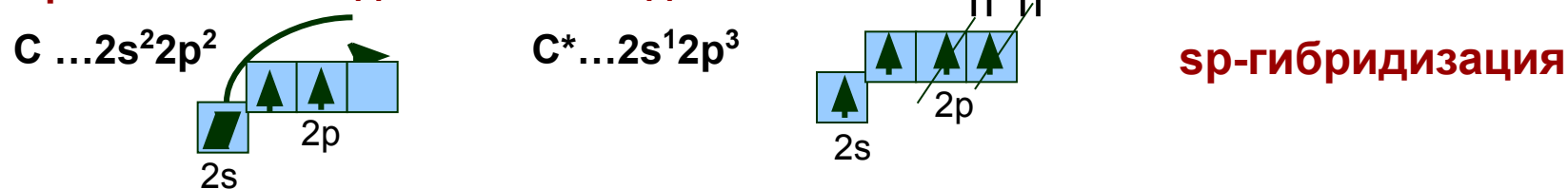
- BF_3 - бор 3-валентный, находится в возбужденном состоянии



- NH_3 - азот 3-валентный, находится в нормальном состоянии

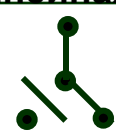
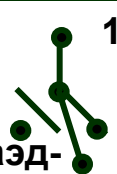
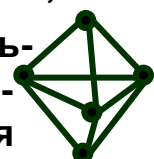
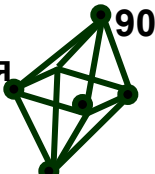


C_2H_2 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ - углерод 4-хвалентный, находится в возбужденном состоянии.
В тройной связи одна-σ-связь и две π-связи.

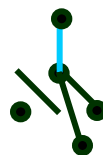
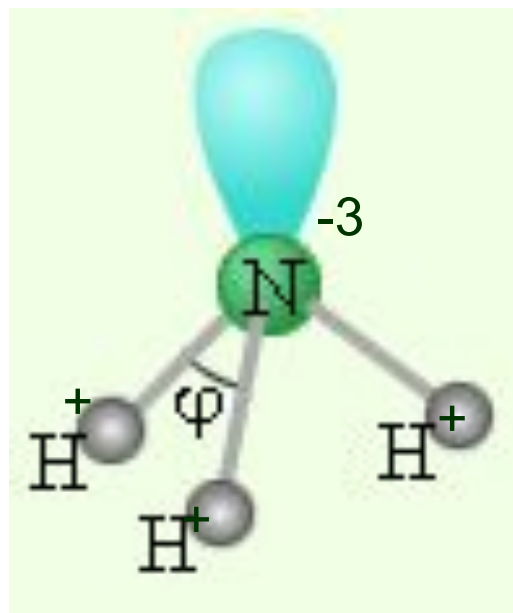


Геометрическая форма молекул

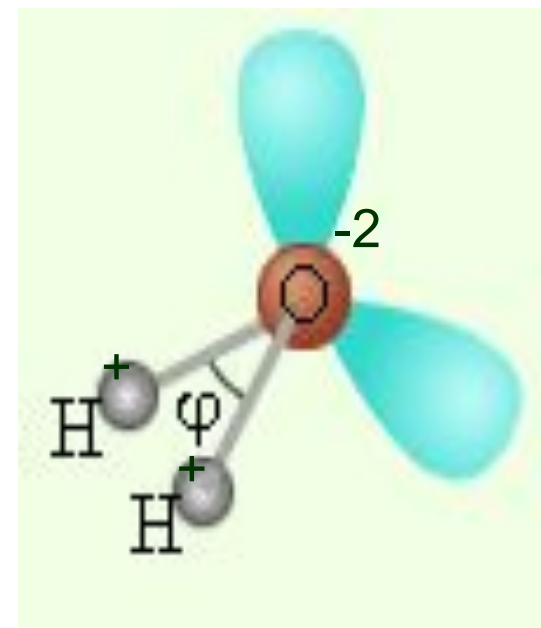
- Гибридные орбитали представляют собой участки повышенной электронной плотности. Они стремятся оттолкнуться друг от друга на максимально возможный угол.
- Если в гибридизации орбиталей не принимают участие неподеленные пары электронов центрального атома, форма молекул соответствует приведенной в таблице и молекула неполярна.

sp	 линейная	$F-Be-F$, $HC\equiv CH$
sp^2	 плоская треуголь- ная	$H_2C=CH_2$, BF_3
sp^3	 тетраэ- дрическая	CH_4 , CCl_4 , H_3C-CH_3
sp^3d	 тригональ- но-бипира- мидальная	PCl_5
sp^3d^2	 октаэ- дрическая	SF_6

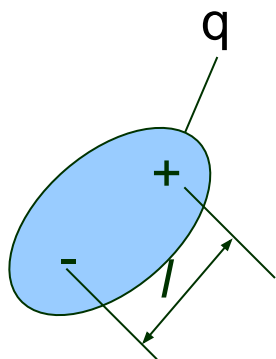
- Если в гибридизации орбиталей принимают участие неподеленные пары электронов центрального атома, форма молекулы меняется и **молекула становится полярной**, превращается в диполь.



форма - пирамидальная



форма – плоская, угловая



Диполь- это система из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов

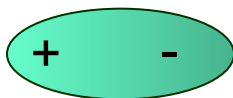
q - заряд диполя;

l – длина диполя

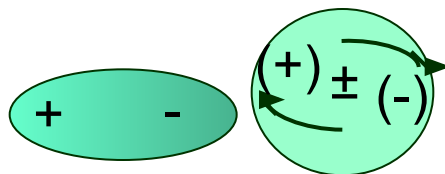
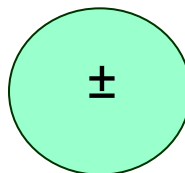
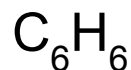
$\mu = q l$; μ – дипольный момент

Диполи

Постоянные

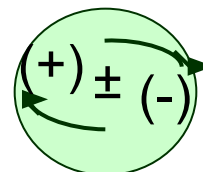
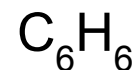


Индукированные



Полярная молекула воды индуцирует диполь в неполярной молекуле бензола

Мгновенные

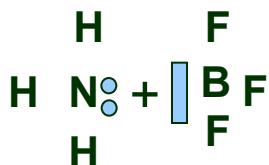


В неполярной молекуле на мгновения образуются диполи за счет мгновенного смещения относительно друг друга центров положительного и отрицательного зарядов

4.6. Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярные взаимодействия

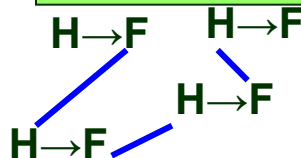
Донорно-акцепторное



Возникают между молекулами, одна из которых обладает неподеленной парой электронов, а другая – свободной орбиталью

Е: 6-12...200 кДж/моль

Водородная связь



Образуется между молекулами соединений, которые содержат атом водорода и атом элемента с высокой электроотрицательностью (F, O и N).

Е: 8-40 кДж/моль

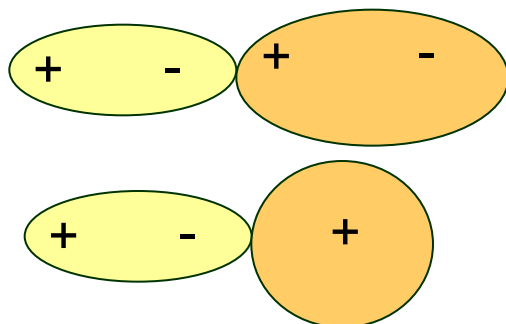
Силы Ван-дер-Ваальса

Силы электростатического взаимодействия между молекулами и ионами

Е: 8-16 кДж/моль

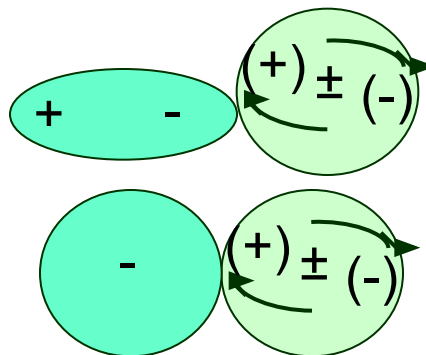
Силы Ван-дер-Ваальса

Ориентационное взаимодействие



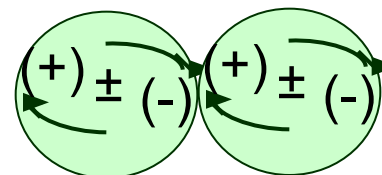
Взаимодействие двух постоянных диполей или постоянного диполя и иона

Индукционное взаимодействие



Взаимодействие постоянного диполя и иона с неполярной молекулой

Дисперсионное взаимодействие



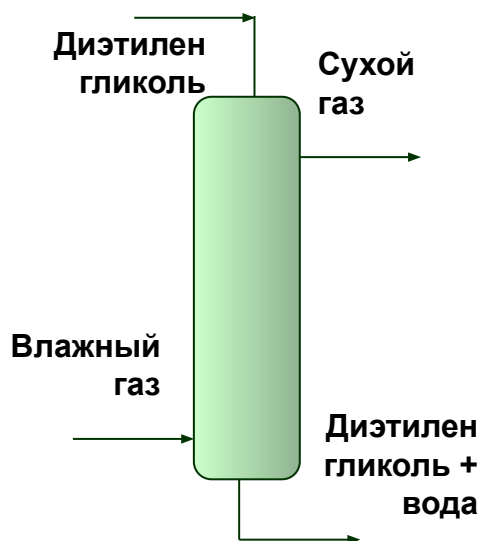
Взаимодействие двух мгновенных диполей (неполярных молекул)

Энергия взаимодействия убывает

При растворении веществ друг в друге молекулы одного вещества равномерно распределяются между молекулами другого. Поэтому чем ближе энергии межмолекулярного взаимодействия, характерные для растворителя и растворяемого вещества, тем лучше они растворяются друг в друге. **Подобное растворяется в подобном.**

Практическое использование вопросов, связанных с межмолекулярными взаимодействиями при добыче нефти и газа.

■ 1. Осушка природного газа селективными растворителями



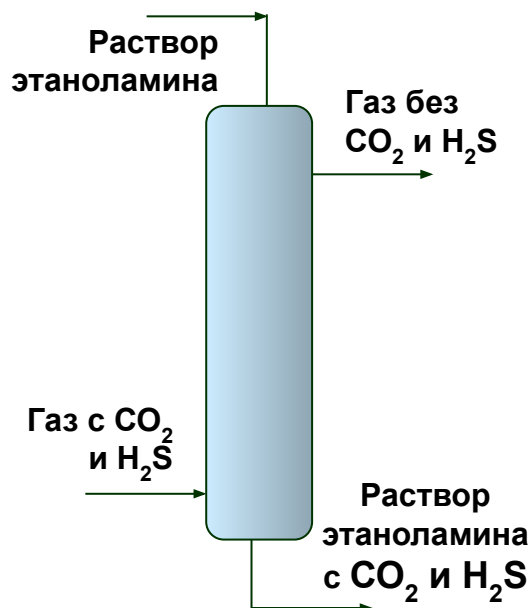
Природный газ: $C_n H_{2n+2}$ (неполярные молекулы).
ММВ – дисперсионное

Диэтиленгликоль (ДЭГ): $(CH_2OH)_2$ (полярные молекулы, содержат группу OH). **ММВ** – ориентационное взаимодействие + водородная связь

Влага: H_2O (полярные молекулы, содержат группу OH). **ММВ** – ориентационное взаимодействие + водородная связь

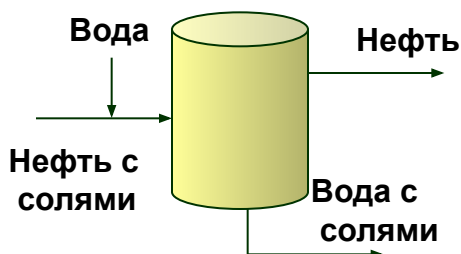
При обработке ДЭГом влажного газа ДЭГ избирательно растворяет воду и освобождает от нее природный газ.

■ 2. Очистка природного газа от кислых компонентов



Этаноламин вступает с кислыми компонентами природного газа, CO_2 и H_2S в **донорно-акцепторное межмолекулярное взаимодействие**, образуя комплексное соединение.

■ 3. Отмывка нефти от солей



Нефть: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (неполярные молекулы). **ММВ** – дисперсионное.

Соли (NaCl) **ММВ** – ориентационное взаимодействие.

Влага: H_2O (полярные молекулы, содержат группу OH). **ММВ** – ориентационное взаимодействие + водородная связь

При обработке водой нефти вода избирательно растворяет соли и освобождает от них нефть.