



---

***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  $\Delta H_c$  образования связи.
- Единица измерения прочности химической связи используют кДж/моль.
- Характерное значение для одинарной связи  $\Delta H_c = 400 \text{ кДж/моль}$ . Для водорода
- $\Delta H \text{ N-N} = 430 \text{ кДж/моль}$ ,
- для воды  $\Delta H \text{ O-N} = 456 \text{ кДж/моль}$ .

- **Ориентация химической связи ( $\alpha$ )** – величина, измеряемая углом между направлениями связей данного атома с соседними атомами молекулы. Угол  $\alpha$  называют валентным. Единица измерения валентного угла  $\alpha$  – градус, значение которого может меняться от  $90^\circ$  до  $180^\circ$ . Для воды  $\alpha_{\text{НОН}} = 104^\circ$ . Для оксида углерода (+4)  $\alpha_{\text{СО}} = 180^\circ$ .
- **Полярность химической связи ( $\mu$ )** – 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,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

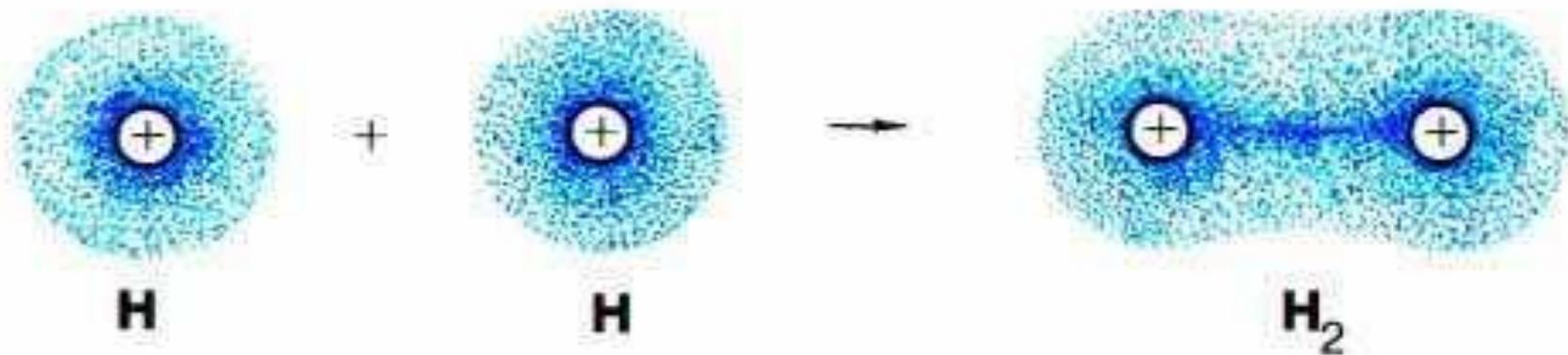
# Механизмы обр. связи

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

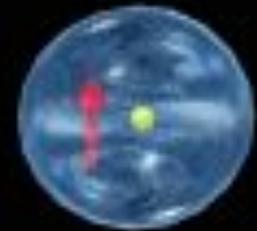
- $\text{H}\bullet + \bullet\text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$
- При **донорно-акцепторном механизме** общая электронная пара образуется за счет неподеленной пары электронов одного атома (**донора**) и вакантной орбитали другого атома или иона (**акцептора**). Например, образование иона аммония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

# Обменный механизм

---



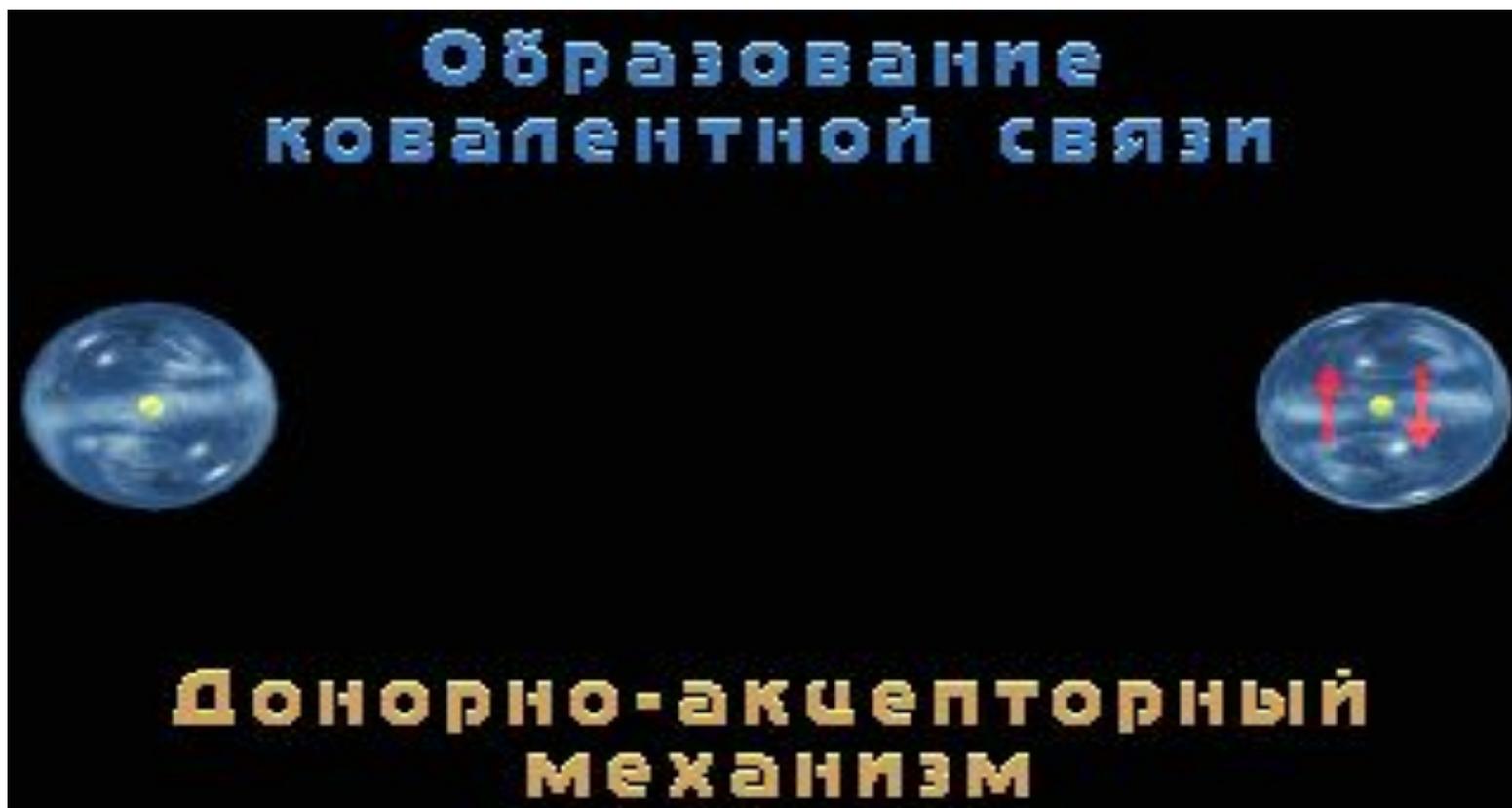
# Образование ковалентной связи



Обменный механизм

# Донорно-акцепторный механизм

---



# Основные характеристики ковалентной связи: насыщаемость направленность.

---

**Насыщаемость** - способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей.

- Благодаря насыщаемости 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

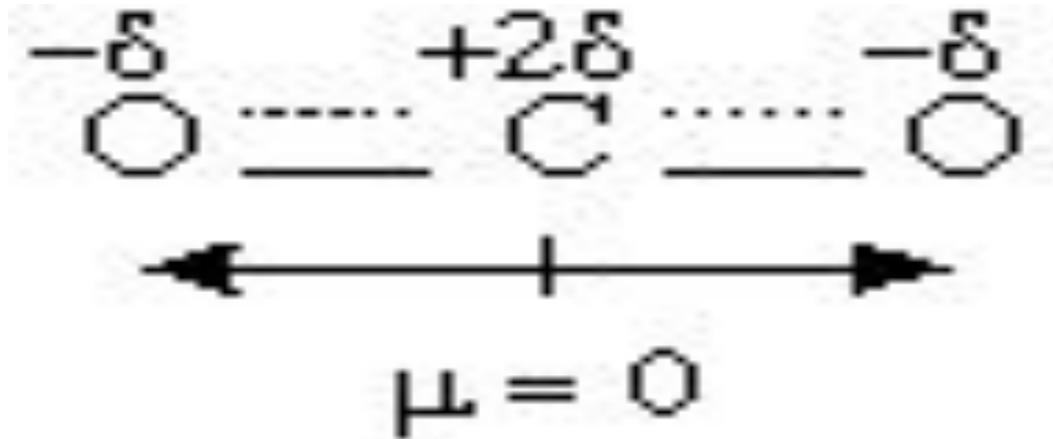
# Дипольный момент

---

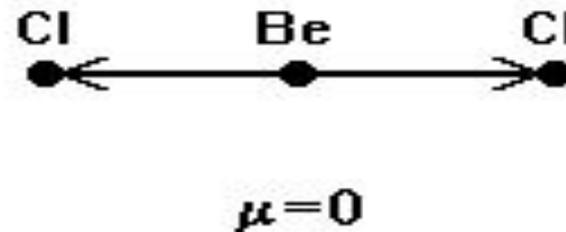
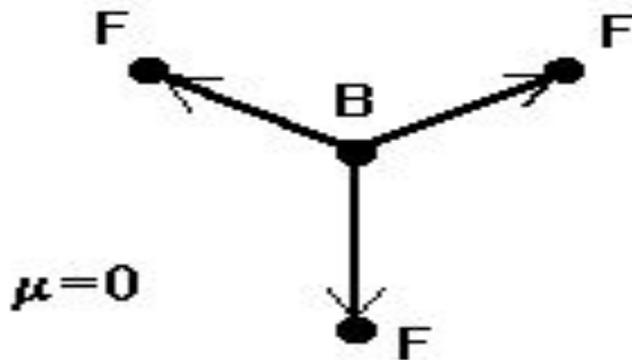
- Мерой полярности связи служит электрический момент диполя  $\mu$ , равный произведению эффективного заряда на длину диполя:
- $\mu = q \cdot l$ , где  $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл

---

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

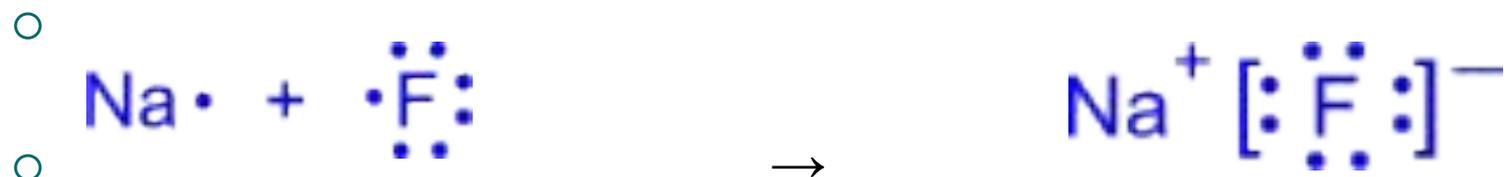


- Для многоатомных молекул дипольный момент представляет собой векторную сумму дипольных моментов химических связей. Поэтому, если молекула симметрична (линейная, треугольная, тетраэдр, октаэдр), то она **неполярна**.



# 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, Na<sub>2</sub>O 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 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

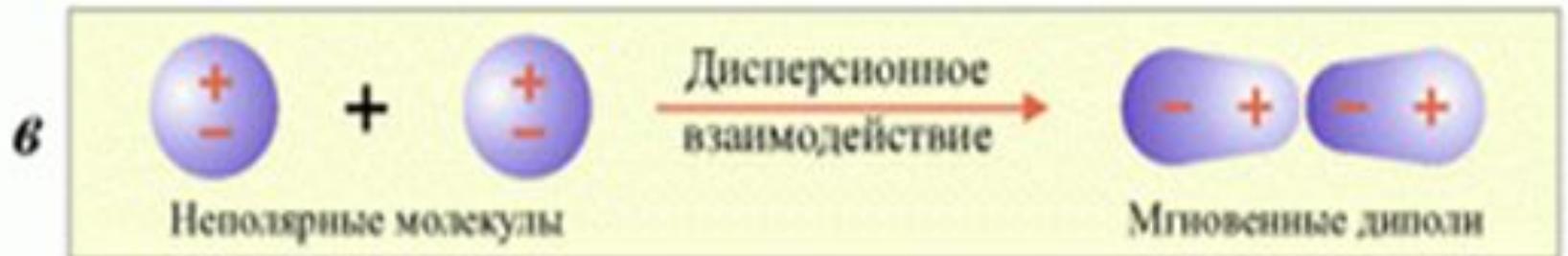
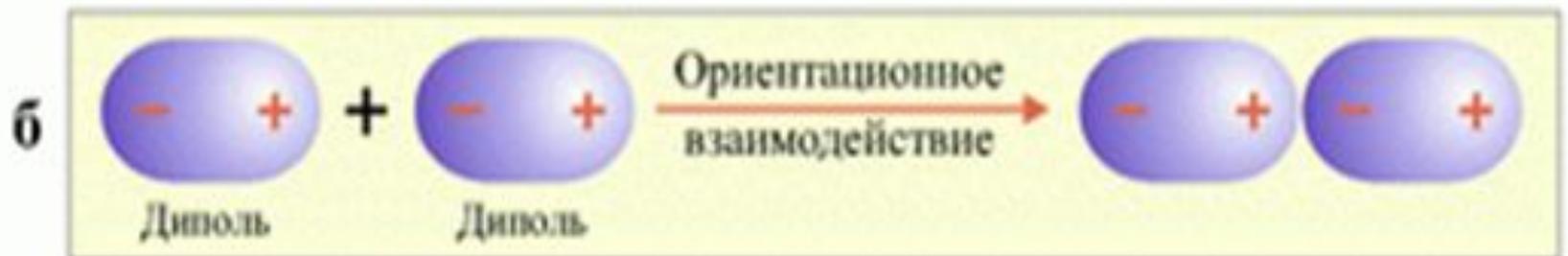
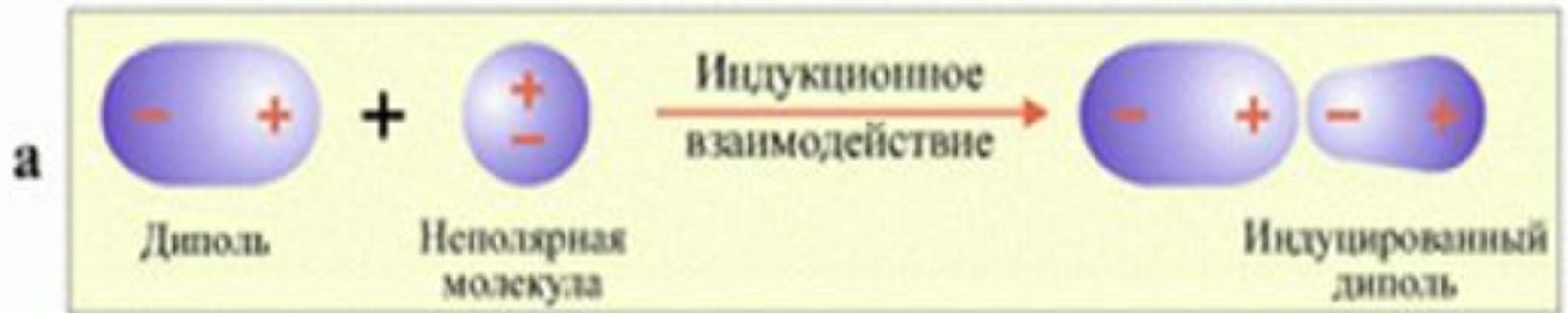
---

Основные виды взаимодействия молекул:

**Вандерваальсовы силы, водородные связи.**

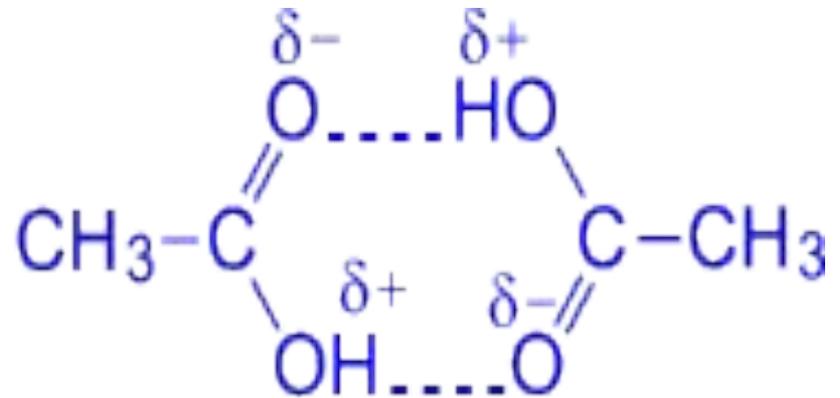
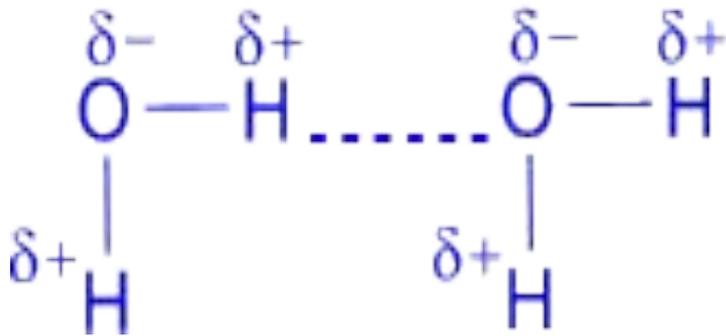
- Силы, которые способствуют притяжению молекул, получили название **вандерваальсовых**. Они характеризуются тремя видами межмолекулярного взаимодействия:
  - а) **ориентационное взаимодействие**, которое проявляется между полярными молекулами, (по-другому оно называется диполь-дипольное взаимодействие);
  - 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



# Водородная связь

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



# Энергия H-связи

---

межмолекулярная

0,1 -5

водородная

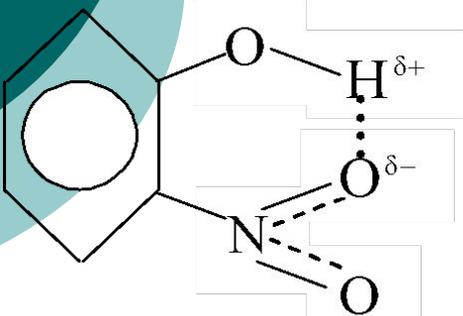
4-50

ковалентная

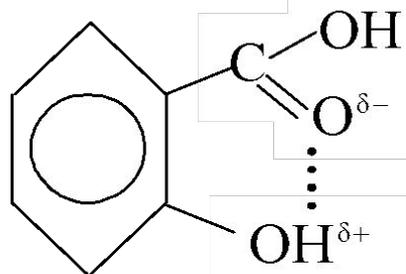
100-400

$E_{\text{связи}}$ , кДж/моль

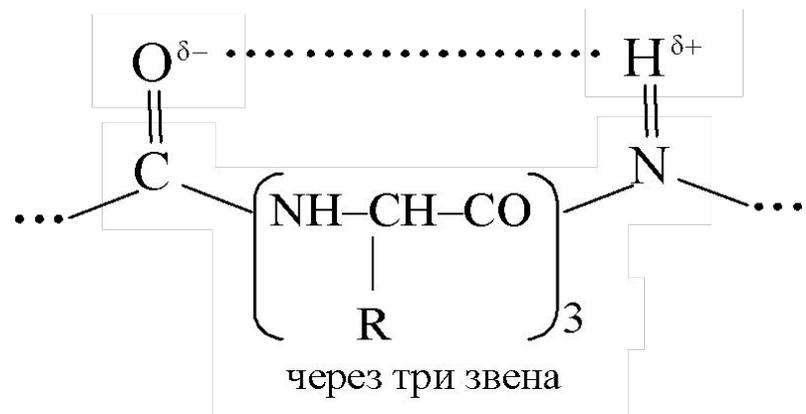
# Внутримолекулярные Н - связи



2-нитрофенол



салициловая кислота



белок

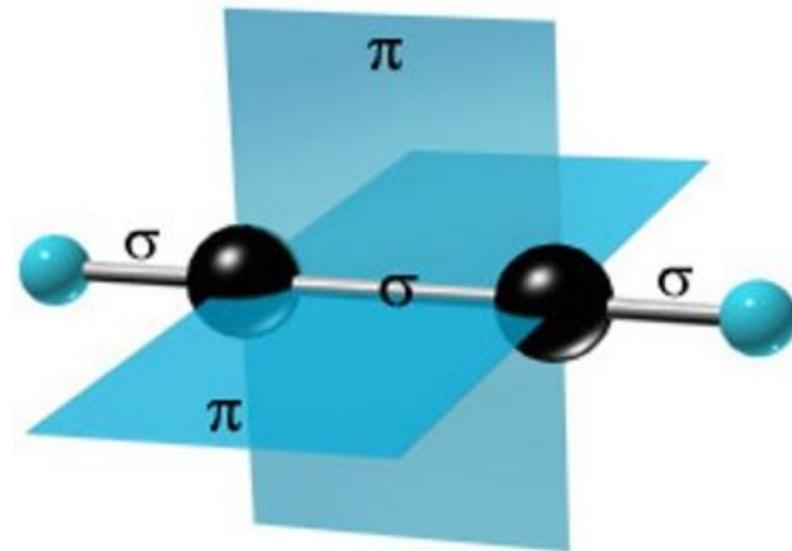
# Пространственная структура молекул

---

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

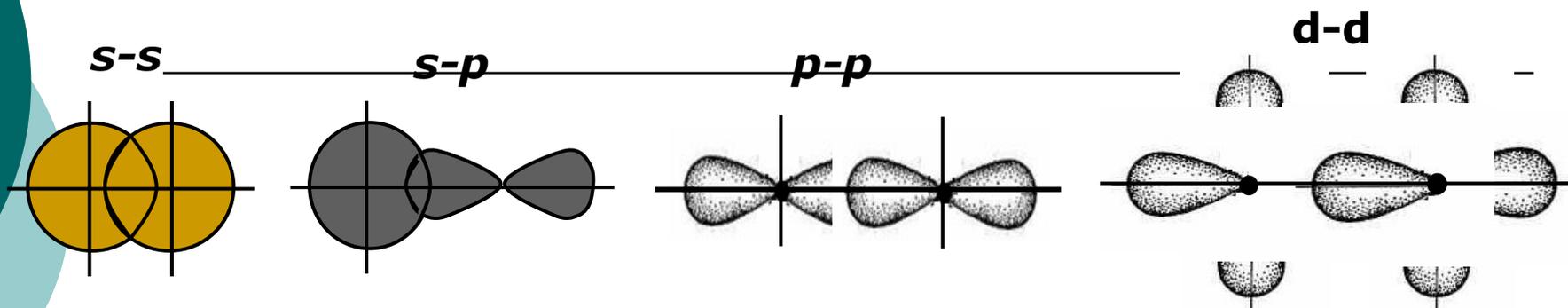
# Понятие $\sigma$ , $\pi$ , $\delta$ взаимодействий (связей)

- Связь, образованная перекрыванием **АО** по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется  **$\sigma$ -связью** (*сигма-связью*);
- Связь, образованная перекрыванием **АО** по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется  **$\pi$ -связью**;
- Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется  **$\delta$ -связью** (*дельта-связью*).

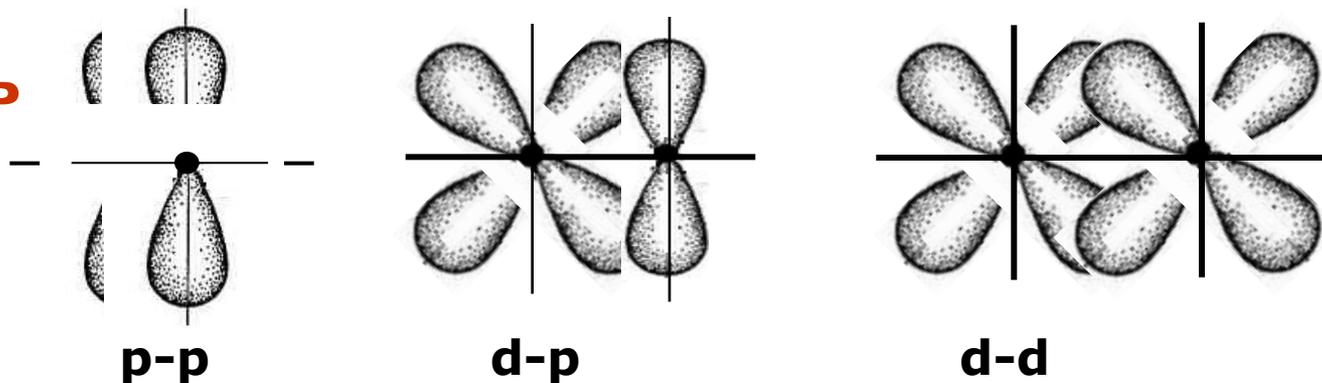


# НАПРАВЛЕННОСТЬ СВЯЗЕЙ. СОСОБЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ АО

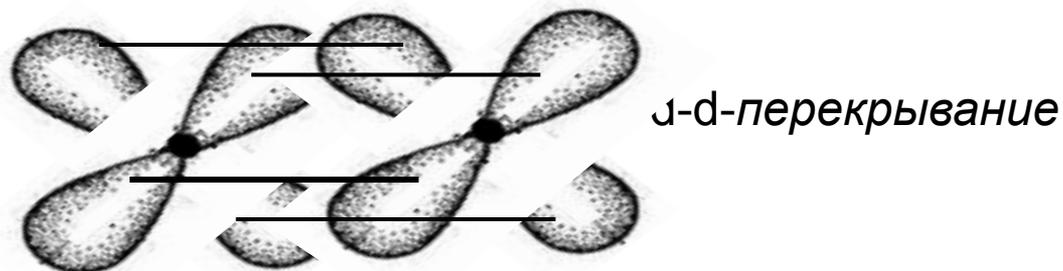
## $\sigma$ -СВЯЗЬ



## $\pi$ -СВЯЗЬ



## $\delta$ -СВЯЗЬ



- 
- Число  $\sigma$ -связей, которые образует центральный атом в сложных молекулах или ионах, определяет для него значение ***координационного числа***.  
Например, в молекуле  $\text{NH}_3$  и ионе  $\text{NH}_4^+$  для атома азота оно равно трем и четырем соответственно.
  - $\pi$ -связь, образованная более чем одной парой электронов называется **кратной**.
  - **Кратность связи обусловлена наложением на  $\sigma$  связь  $\pi$  и  $\delta$  связей.**

# Гибридизации атомных орбиталей.

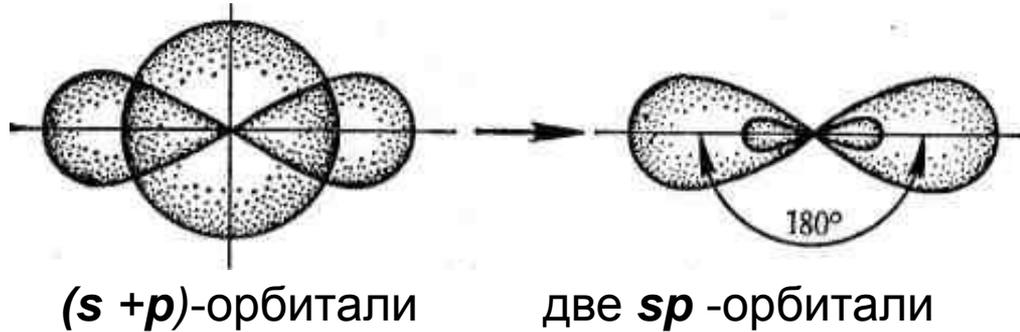
---

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).

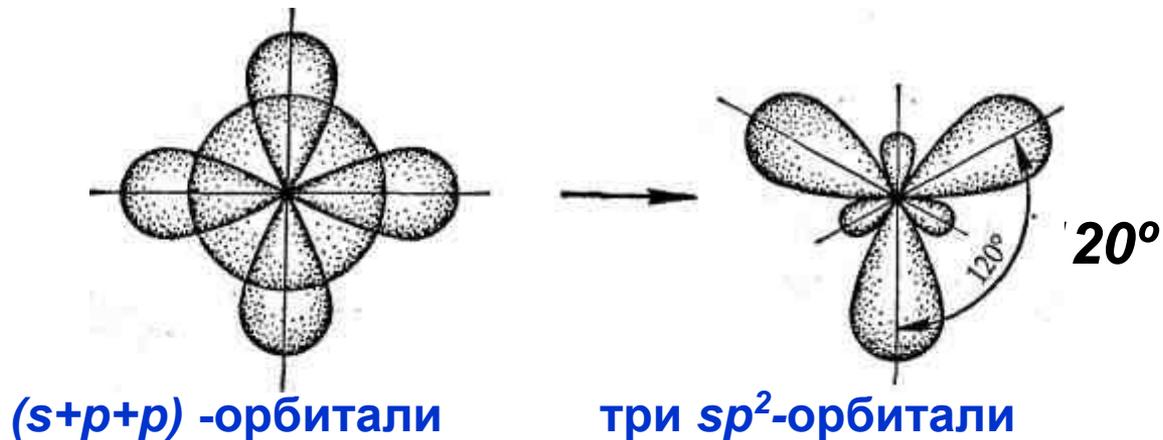
- **Гибридизацией** называют образование одинаковых по энергии и форме орбиталей атома в результате сложения различных по энергии и форме орбиталей при возбуждении этого атома. При этом орбитали разной симметрии смешиваются и переходят в **гибридные атомные орбитали** одинаковой формы и одинаковой усредненной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

# ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО

## $sp$ – гибридизация

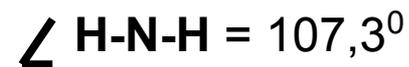
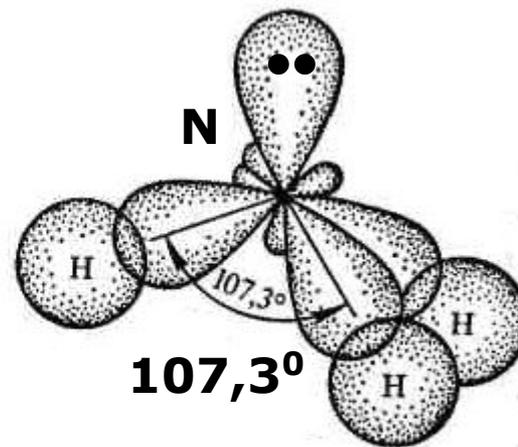
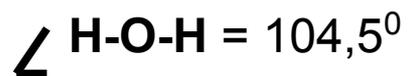
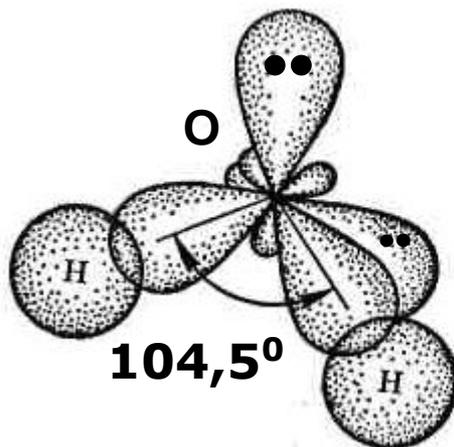
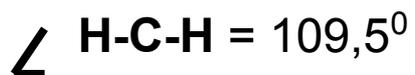
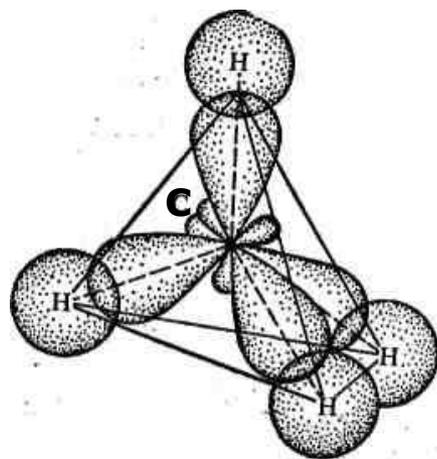
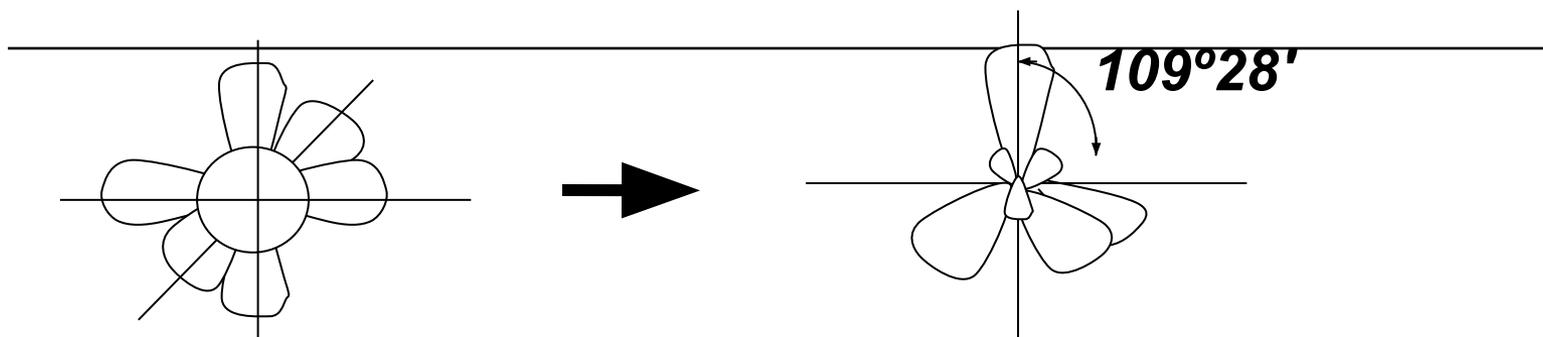


## $sp^2$ – гибридизация



# ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО

## $sp^3$ – гибридизация



# МВС, ММО

---

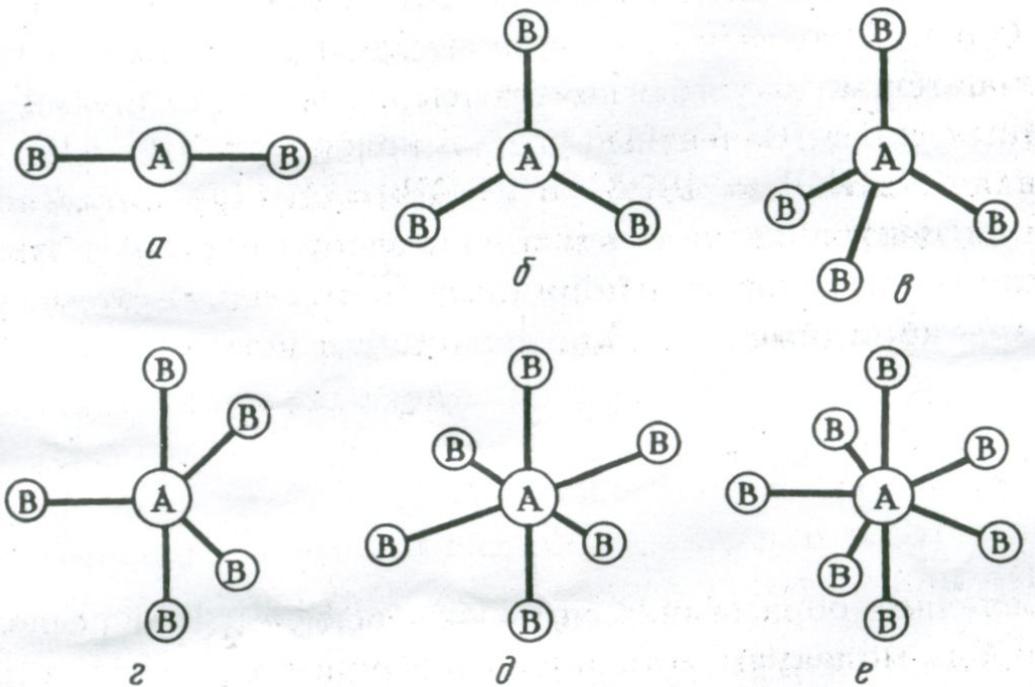
- Обычно используют приближенные методы расчета двух- и многоатомных систем с ковалентной связью: метод валентных связей (МВС) или метод молекулярных орбиталей (ММО). Эти два метода не исключают, а взаимно дополняют друг друга. МВС позволяет объяснить химические связи и свойства многих соединений. ММО 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  **$\sigma$ -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 ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}_2^+$ ) или радикалов ( $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{NH}_2$ ), парамагнетизм молекул с четным числом электронов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ), 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.

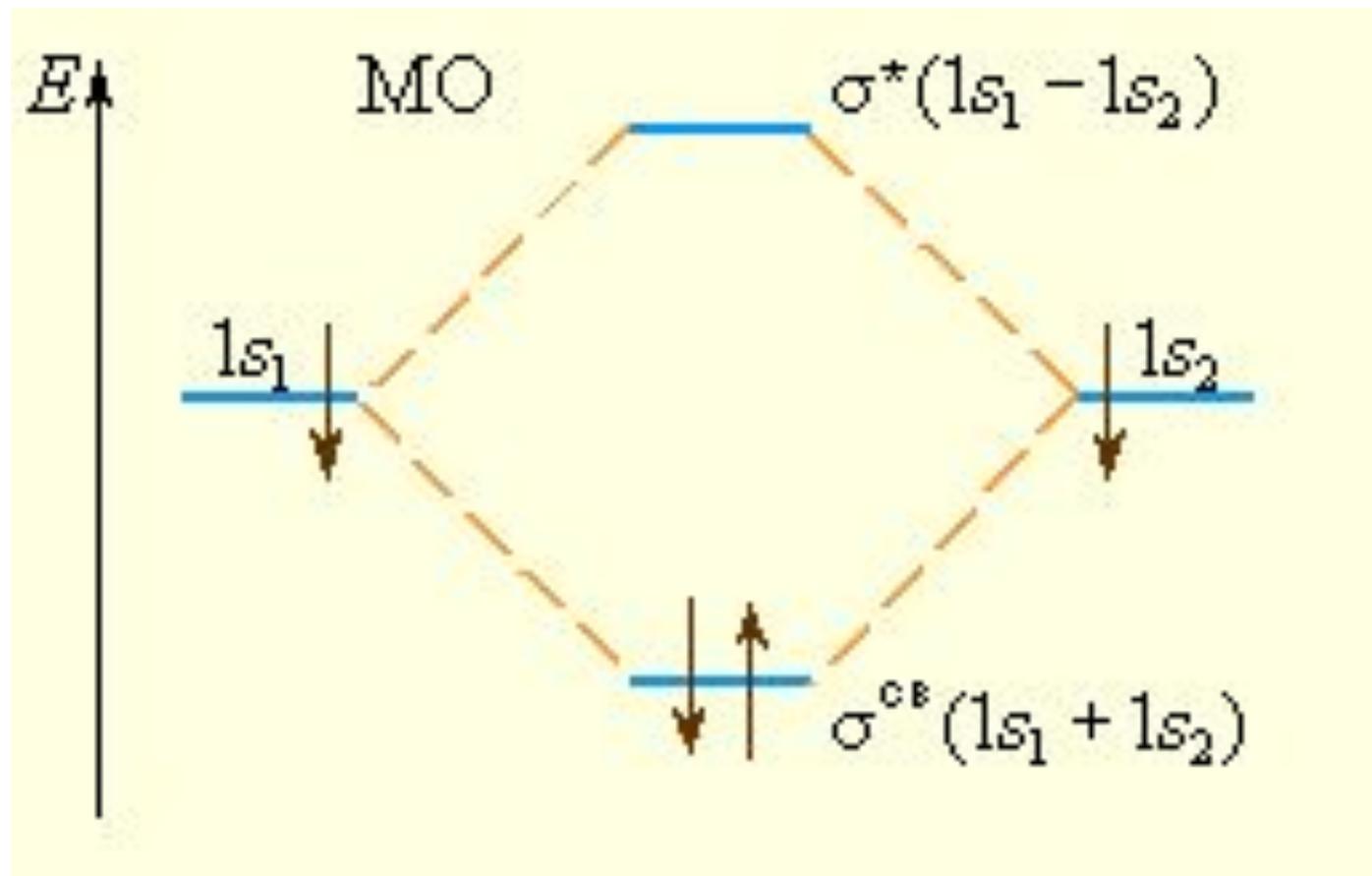
- 
- Наиболее сильно взаимодействуют АО, которые:
  - а) близки по энергии

---

  - 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):

$$ПС = (N_{св} - N_{разр}) / m ,$$

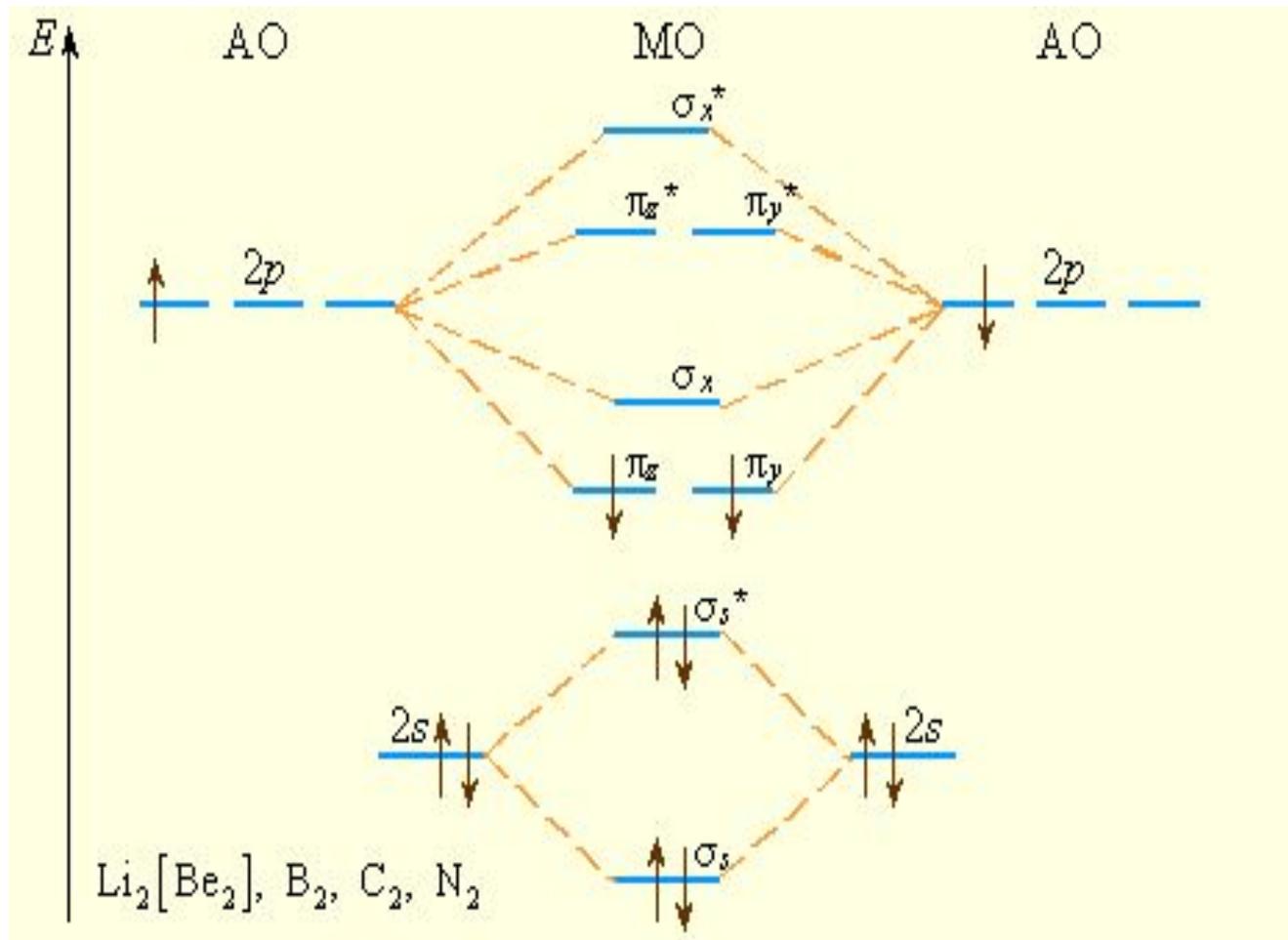
- где:  $N_{св}$  - кол-во электронов на СМО,
- $N_{разр}$  - кол-во электронов на РМО,
- $m$  - кол-во ядер в молекуле.
- Чем больше ПС, тем крепче, прочнее частица (молекула, ион, радикал).
- Если  $ПС \leq 0$ , то связи вообще нет, т.е. данная частица существовать не может.
- Наличие неспаренных электронов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

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

В начале периода  $s$ - и  $p$ -подуровни \_\_\_\_\_ близки по энергии, поэтому уровень  $\sigma_x$  расположен выше  $\pi_y$ ,  $\pi_z$ -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)

