

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Лекция 2:
Обзор разных типов
химических связей

008 

MI6.CO.UK

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$

Магний



Золото

Медь

Оксид магния
 MgO



Дихромат калия
 $K_2Cr_2O_7$

Оксид никеля (II)
 NiO

Сера

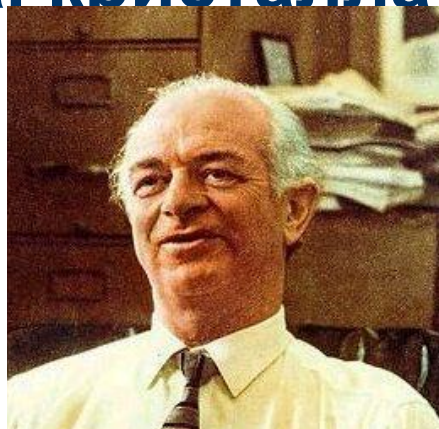


Br_2

Сахароза
 $C_{12}H_{22}O_{11}$

Химическая связь

Химическая связь - взаимодействие между атомами, приводящее к образованию **устойчивой системы** - молекулы, иона, кристалла



Л. Полинг
1901 - 1994

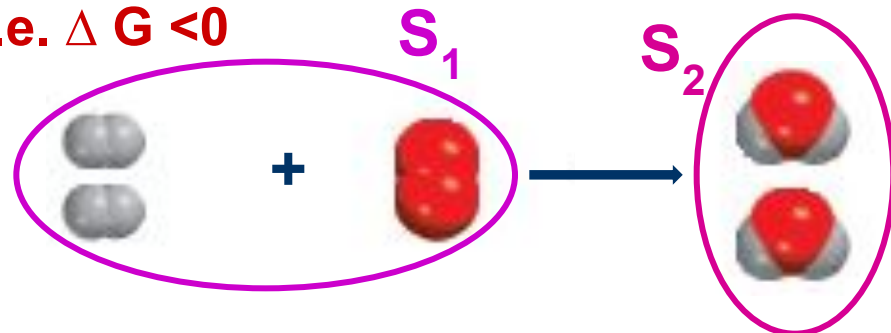
Термодинамика процесса образования химической связи

Процесс самопроизвольный, т.е. $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Энтальпийный
фактор

Энтропийный
фактор



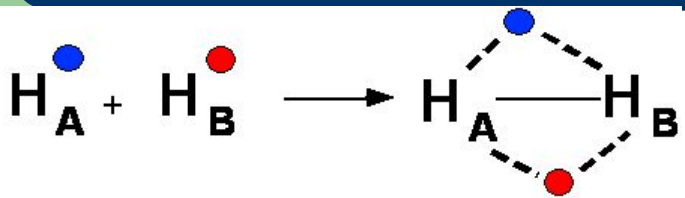
$$S_1 > S_2 \Rightarrow \Delta S < 0$$

$T\Delta S < 0$, а это не способствует образованию ХС

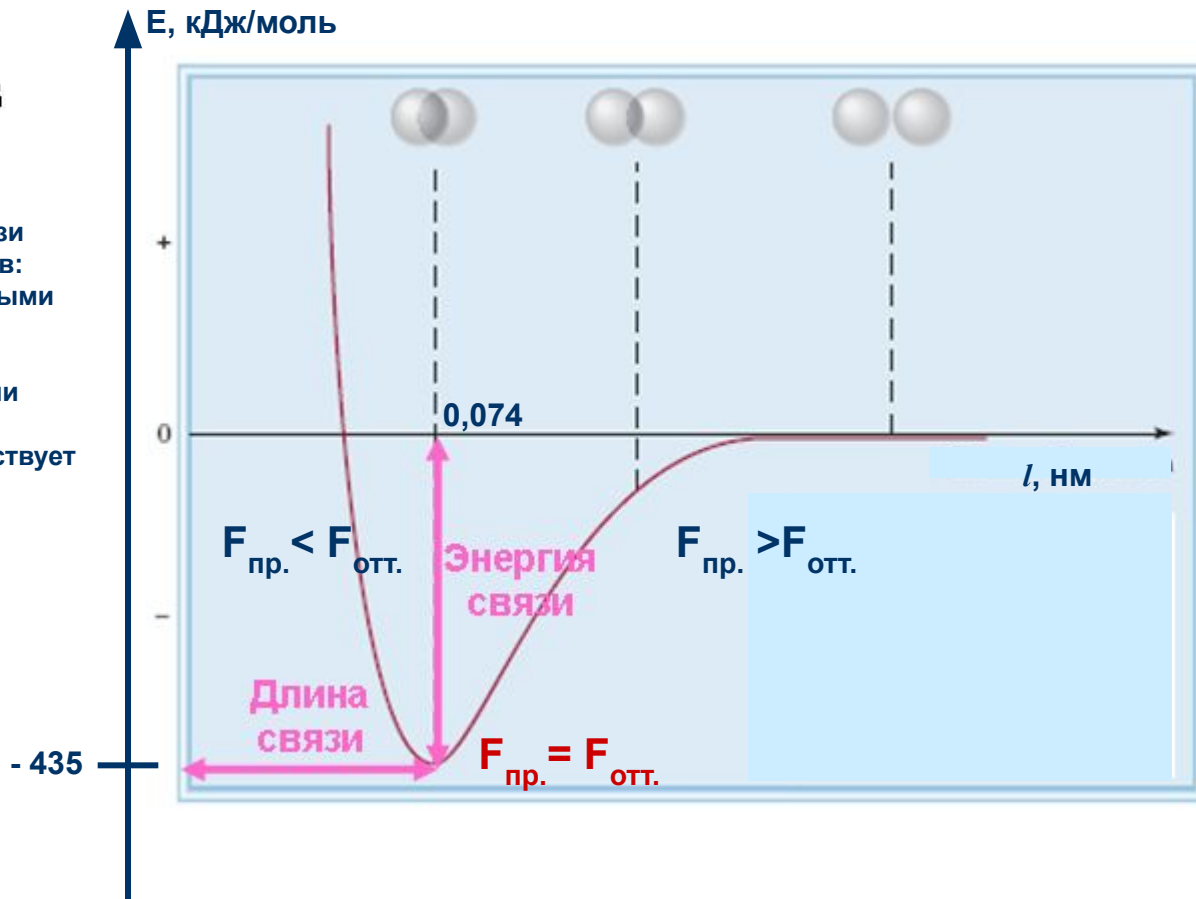
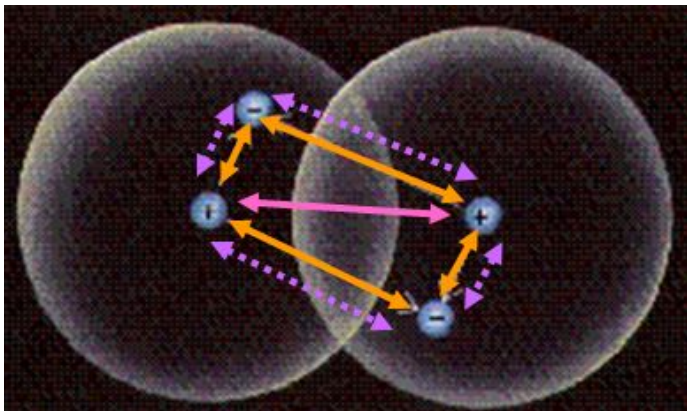
$\Delta G < 0$ только если $\Delta H < 0$

Основной причиной образования химических связей между атомами с образованием молекулы является **понижение полной энергии системы** при переходе от свободных атомов к молекуле

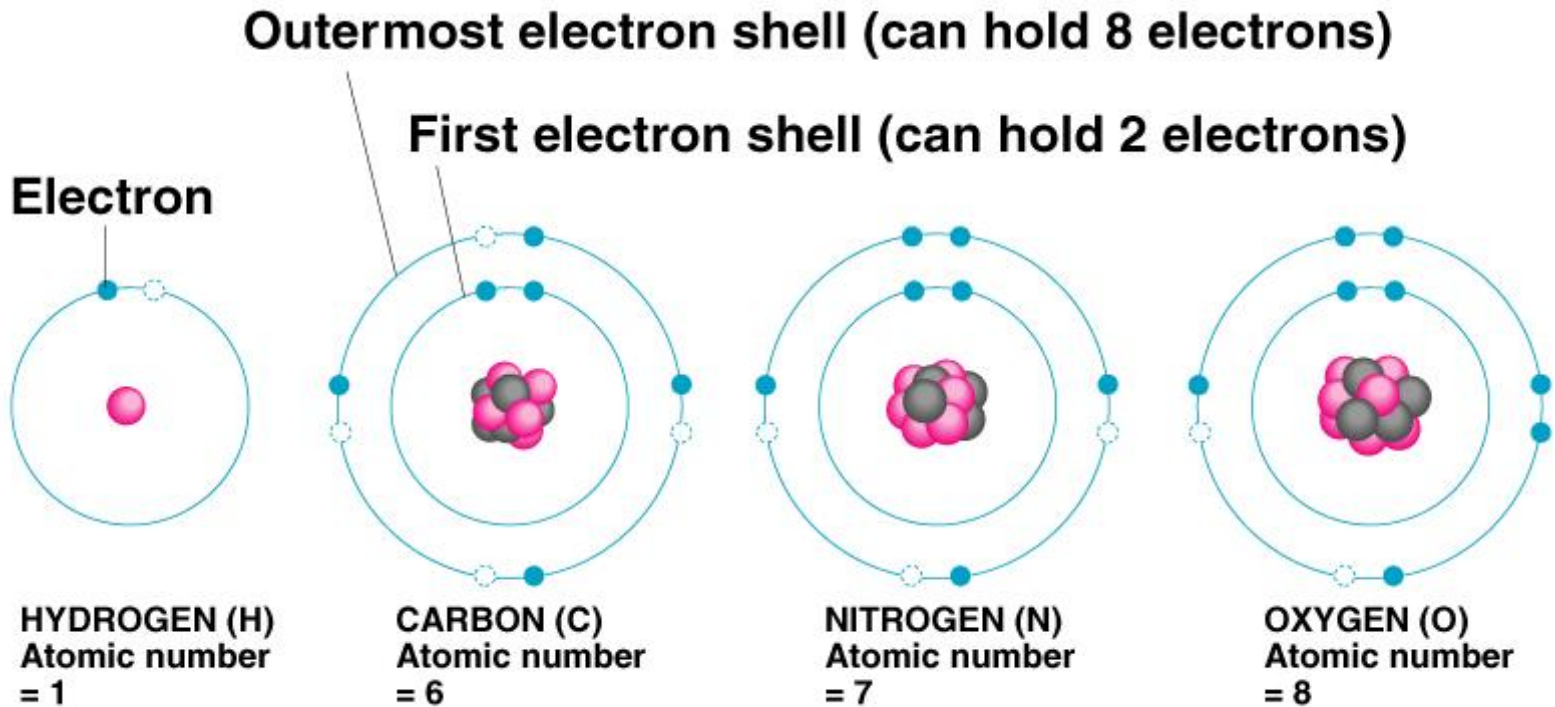
Изменение потенциальной энергии в системе из двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ядрами атомов



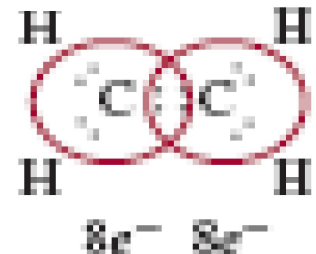
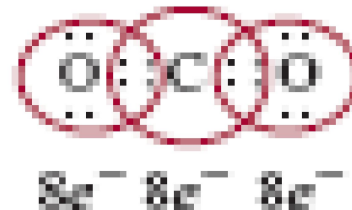
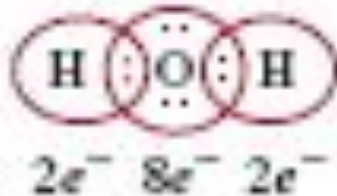
1. Ядерно-электронные взаимодействия способствуют образованию химической связи
2. Межэлектронные взаимодействия двух типов:
 - а) притяжение электронов с антипараллельными спинами (положительный фактор в образовании связи)
 - б) отталкивание электронов с параллельными спинами (отрицательный фактор)
3. Межъядерное отталкивание не способствует образованию химической связи



Правило октета



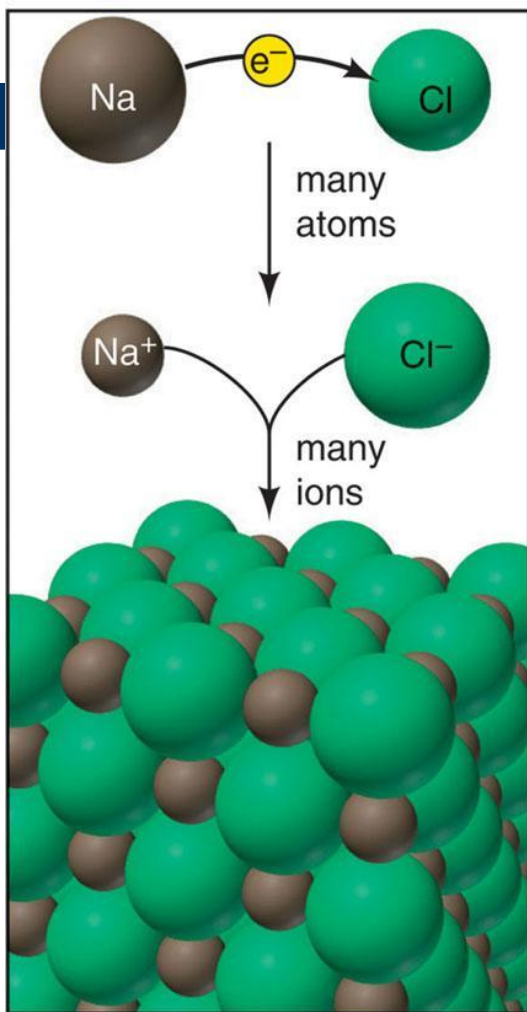
©Addison Wesley Longman, Inc.



Образование химической связи разных типов: модели

Ионная

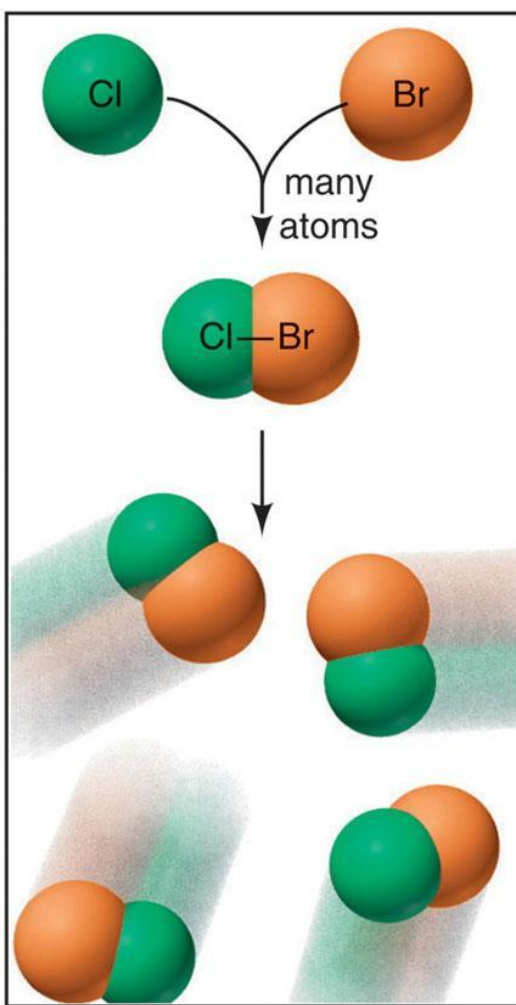
Металл/неметалл



Передача электронов

Ковалентная

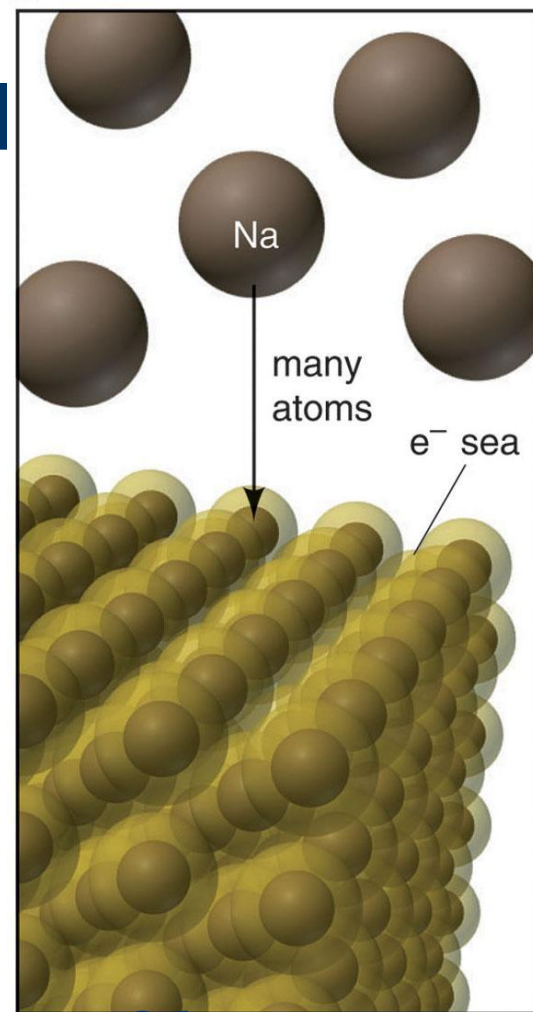
Неметалл/неметалл



Обмен электронами

Металлическая

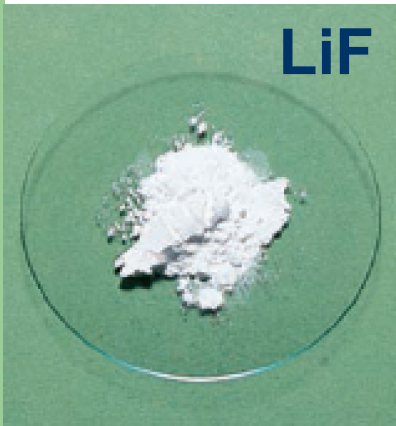
Металл/металл



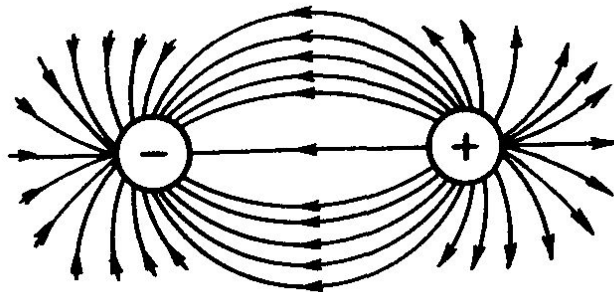
Объединение электронов

Ионная связь: Энергия кристаллической решетки

Энергия кристаллической решетки – энергия, необходимая для превращения 1 моль твердого ионного соединения в газообразные ионы



$$E \propto \frac{Q_{Li^+} Q_{F^-}}{r} = k \frac{Q_{Li^+} Q_{F^-}}{r}$$



	Энергия решетки, кДж/моль	Температура плавления, °C
LiF	1017	845
LiCl	828	610
NaCl	788	801
NaBr	736	750
MgCl ₂	2527	714
MgO	3890	2800
CaO	3414	2580

Properties of ionic compounds

- ✓ **Hard, rigid solids at room temperature**
- ✓ **High melting point**
- ✓ **Dissolve in polar solvents (if soluble)**
- ✓ **Solutions conduct electricity**
- ✓ **Melts conduct electricity**
- ✓ **Closely packed dense structures**

Harder and inflexible



High melting and boiling points



Less flammable



Conducts electricity in water



Ковалентная связь

- Атомы, образующие ковалентную связь, **обобществляют электроны**
- Каждая ковалентная связь образуется **2 общими электронами**
- В образовании связей участвуют только **валентные электроны**



$8e^-$ $8e^-$

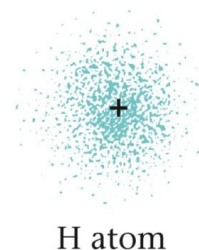
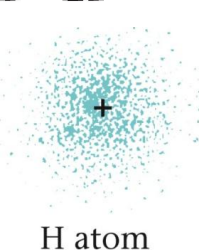


$2e^-$ $8e^-$ $2e^-$

Структуры Льюиса

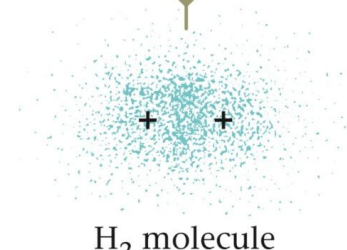
Two separate hydrogen atoms.

Hydrogen atoms sufficiently far apart to have no interaction



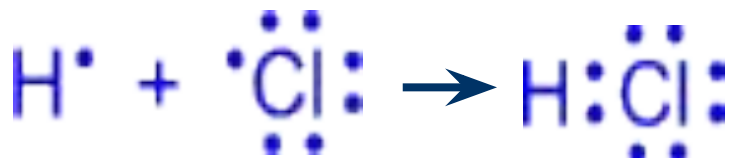
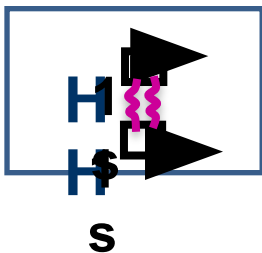
When two hydrogen atoms come close together, the two electrons are attracted simultaneously by both nuclei. This produces the bond. Note the relatively large electron probability between the nuclei indicating sharing of the electrons.

Hydrogen atoms sufficiently far apart to have no interaction

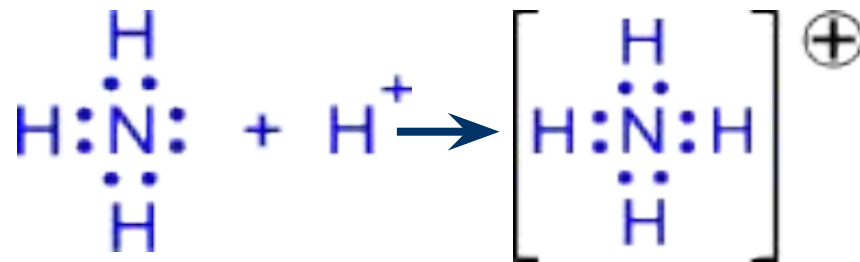
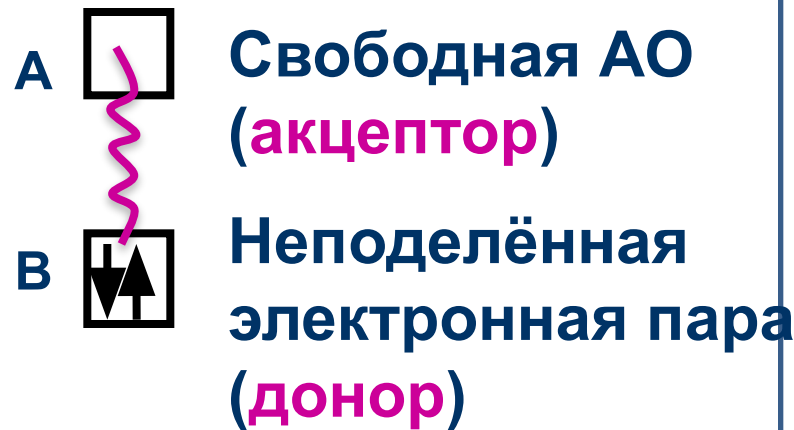


Механизмы образования ковалентной СВЯЗИ

Обменный

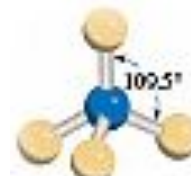
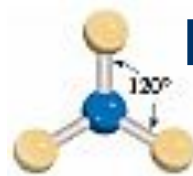
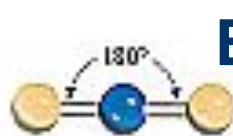


Донорно-акцепторный



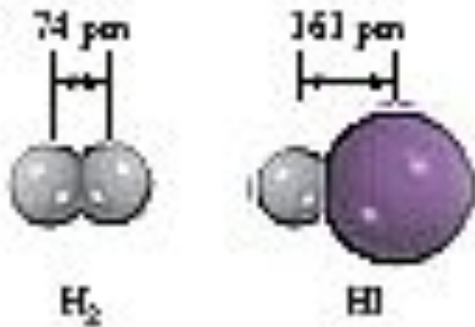
Характеристики ковалентной СВЯЗИ

- 1) **Длина связи** – расстояние между центрами связанных атомов
- 2) **Валентный угол** – угол между двумя связями, имеющими общий атом



- 3) **Энергия связи** – энергия, выделяющаяся при образовании химической связи и характеризующая ее прочность (200-1000 кДж/моль)
- 4) **Энергия диссоциации** – энергия, необходимая для гомолитического расщепления отдельной связи в молекуле (для двухатомных молекул равна энергии связи)

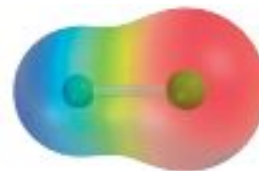
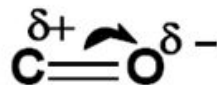
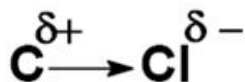
Ковалентная связь: энергия связи *versus* длина связи



Связь	Гибридизация атома С	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Дипольный момент, D
C–C	sp^3	348	0.154	0
C=C	sp^2	626	0.134	0
C≡C	sp	814	0.120	0
C–H	sp^3	414	0.110	0.30
C–H	sp^2	435	0.107	0.40
C–O	sp^3	344	0.143	0.86
C=O	sp^2	708	0.121	2.40
C–N	sp^3	293	0.147	0.45
C=N	sp^2	598	0.128	1.40
C–F	sp^3	451	0.140	1.39
C–Cl	sp^3	331	0.176	1.47
O–H		460	0.096	1.51
N–H		390	0.101	1.31
S–H		348	0.130	0.70

Ковалентная связь

- 1) Направленность:** связь атомов осуществляется в том направлении, в котором обеспечивается максимальное перекрывание орбиталей
- 2) Насыщаемость:** способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей
- 3) Полярность:** результат неравномерного распределения электронной плотности



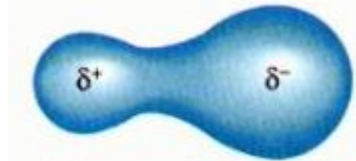
- 4) Дипольный момент связи (μ):** векторная величина, характеризующая полярность связи

$$\mu \text{ [D, Кл}\cdot\text{м]}$$

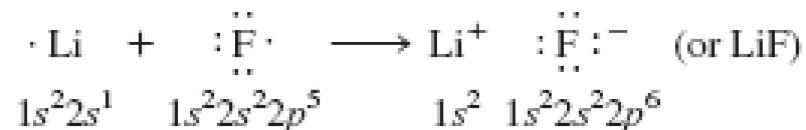
$$1\text{D} = 3,4 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$$



Неполярная
ковалентная связь
 $\mu = 0$



Полярная
ковалентная связь
 $\mu > 0$



Ионная связь

- 1) Не направлена**
- 2) Не насыщаема**
- 3) Электростатическое приближение**

Степень ионности

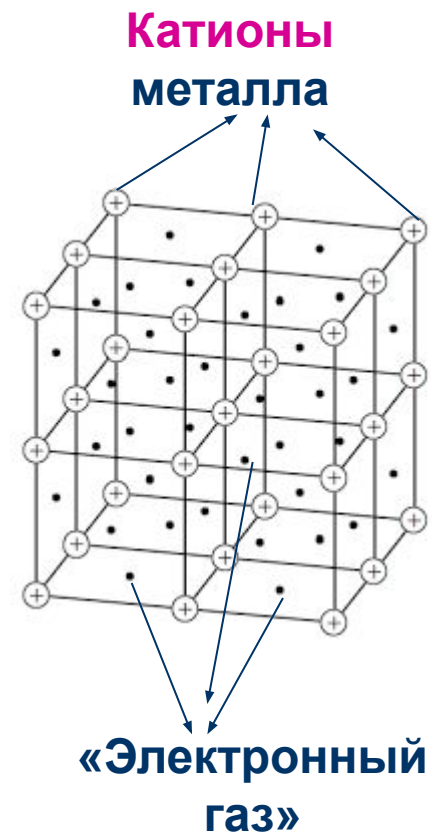
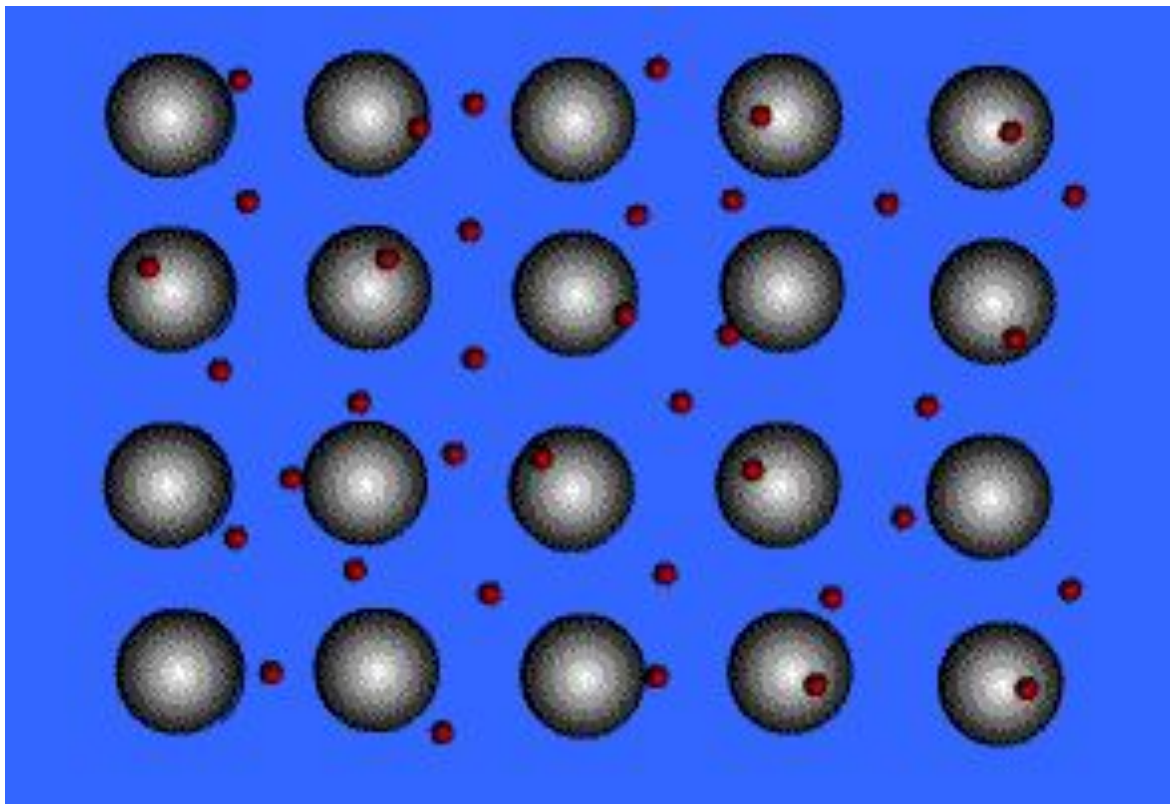


Резюме



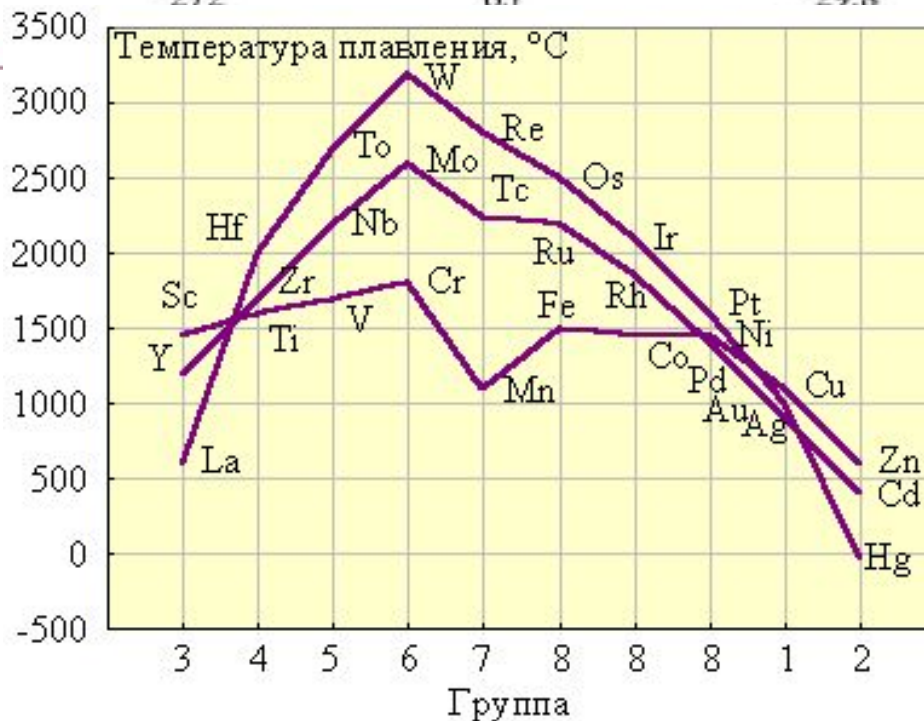
← Увеличение различий в электроотрицательности ($\Delta\chi$)
связанных атомов

Металлическая связь



Элемент	Электронная конфигурация	Энергия связи		Температура плавления, °С
		кДж/моль	ккал/моль	
K	$4s^1$	89.6	21.4	63.5
Ca	$4s^2$	177	42.2	851
Sc	$3d^1 4s^2$	342	82	1397
Ti	$3d^2 4s^2$	473	113	1660
V	$3d^3 4s^2$	515	123	1730
Cr	$3d^5 4s^1$	398	95	1903
Mn	$3d^5 4s^2$	279	66.7	1244
Fe	$3d^6 4s^2$	418	99.8	1535
Co	$3d^7 4s^2$	383	91.4	1490
Ni	$3d^8 4s^2$	423	101	1455
Cu	$3d^{10} 4s^1$	339	81.1	1083
Zn	$4s^2$	131	31.2	419
Ga	$4s^2 4p^1$	272	65	29.8
Ge	$4s^2 4p^2$			

У *d*-элементов лишь небольшая часть валентных электронов делокализована по всему кристаллу. Остальные *d*-электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. Таким образом, эти элементы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а **ковалентно-металлической**. Поэтому все они твердые (кроме Hg) и тугоплавкие (за исключением Zn, Cd) металлы



Хром



Молибден



Вольфрам

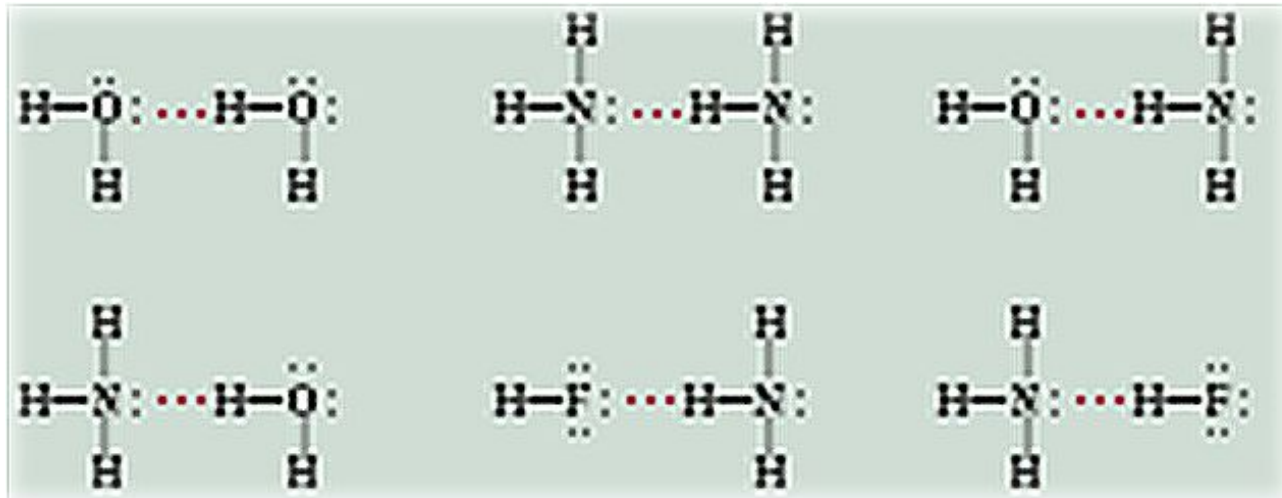
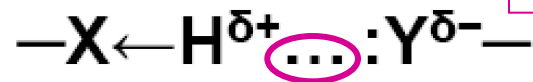
Межмолекулярные взаимодействия

- 1) Водородная связь
- 2) Слабые межмолекулярные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса)
 - Диполь-дипольные
 - Ион-дипольные
 - Дисперсионные

Водородная связь: механизм образования

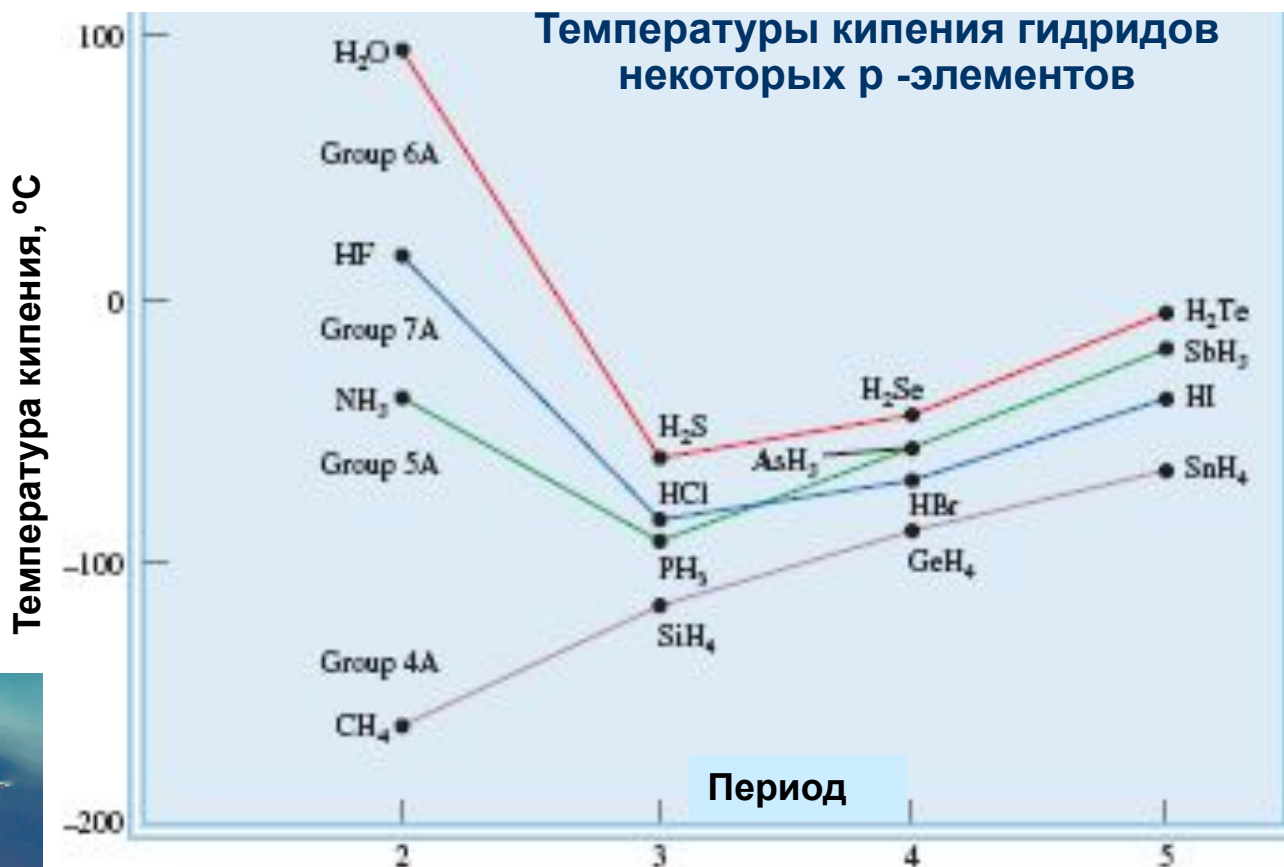
- электростатический характер
- донорно-акцепторный характер

Водородная
связь

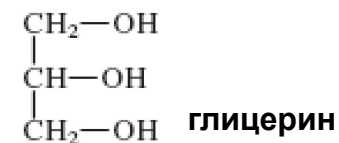


Энергия водородной связи: 10-40 кДж/моль

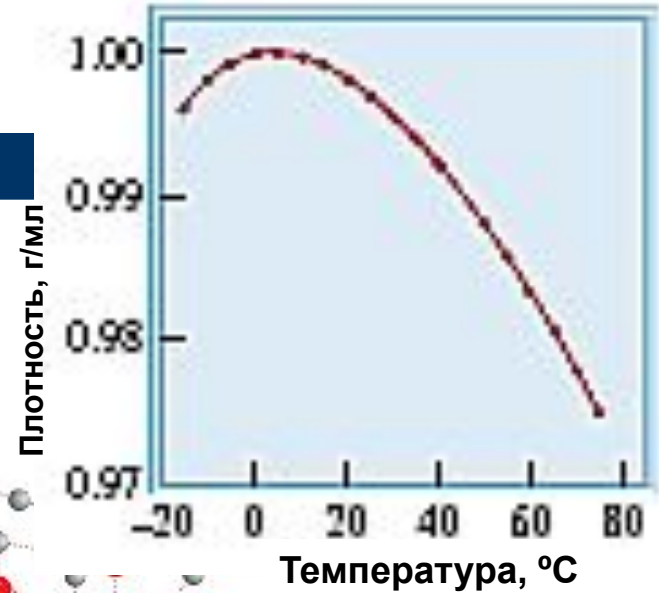
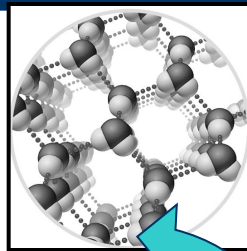
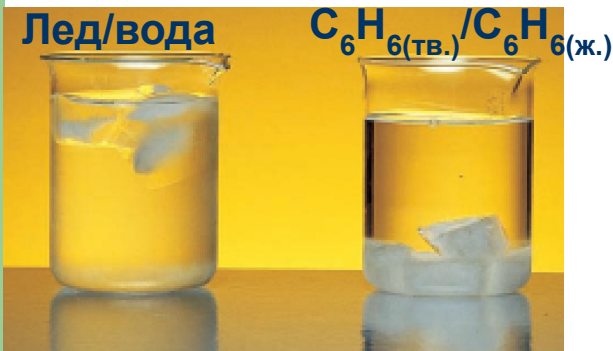
Водородная связь: влияние на свойства соединений



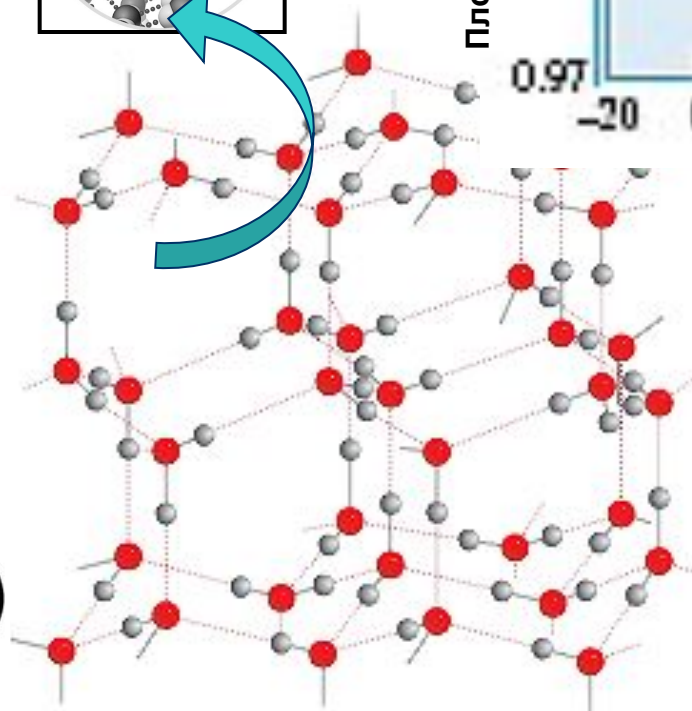
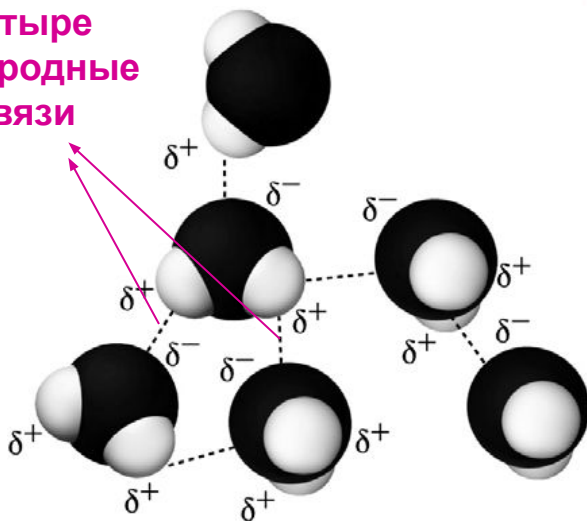
- Ассоциация молекул (повышение $T_{\text{кип}}$, объемные эффекты)
- Повышение растворимости
- Влияние на вязкость (напр., глицерин $1,49 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$)
- Стабилизация ионизированных частиц в растворе
- Влияние на кислотно-основные свойства соединений (напр., HF)
- Поверхностное натяжение



Водородная связь: влияние на свойства воды



Четыре водородные связи

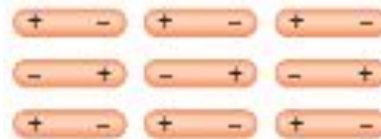


Максимальная плотность при 4 °C
При 0 °C плотность 0,92 мг/мл

Слабые межмолекулярные взаимодействия

- Ориентационные силы, диполь-дипольное притяжение
Осуществляется между молекулами, являющимися постоянными диполями

$$E \sim 1/r^3$$



- Дисперсионное притяжение (лондоновские силы)



$$E \sim 1/r^6$$

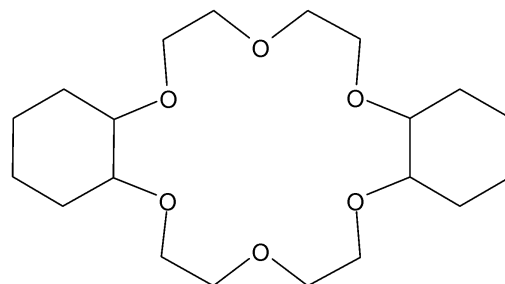


- Ион-дипольное взаимодействие



Слабые межмолекулярные взаимодействия: влияние на свойства соединений

- Конденсация (напр., конденсация гелия при низких температурах)
- Повышение температуры кипения (напр., CH_3F $-78,4$ °С; CCl_4 $76,5$ °С) и плавления
- Соединения включения, комплексы краун-эфиров
- Стабилизация пространственной структуры белковой молекулы
- Способность гекконов взбираться по гладким поверхностям, например стеклу



Дициклогексано-18-краун-6
(связывание K^+)

Вещество	Melting Point (°C)
CH_4	-182.5
CF_4	-150.0
CCl_4	-23.0
CBr_4	90.0
Cl_4	171.0