

Лекция № 7

Химическая связь

Основные понятия и законы: химическая связь; энергия и длина химической связи; метод валентных связей, типы химической связи: ковалентная, ионная, металлическая; донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи; перекрывание орбиталей; направленность, насыщенность и полярность ковалентной связи; гибридизация; валентный угол; ординарная, двойная и тройная связь; σ - и π -связи; ковалентность и валентность; дипольный момент; степень ионности.

Перечень умений: определять тип химических связей, анализировать механизм их образования; изображать перекрывание атомных орбиталей, электронные схемы молекул и их геометрическую форму; оценивать полярность связей и молекул; устанавливать взаимосвязь между типом химической связи и свойствами веществ.

Химическая связь – совокупность взаимодействий, приводящих к связыванию атомов в устойчивые сложные частицы (молекулы, ионы, радикалы) и агрегаты (кристаллы, стекла и др.). Эти взаимодействия имеют электрическую природу и возникают при перераспределении валентных электронов между атомами.

Основным условием образования химической связи является уменьшение энергии сложной частицы по сравнению с энергией изолированных (не взаимодействующих) атомов. Энергия, выделяющаяся при образовании связи, называется *энергией химической связи*. В расчете на одну химическую связь ее энергию обычно выражают электронвольтах эВ ($1\text{эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{Дж}$), а в расчете на моль связей – в кДж/моль (1эВ соответствует 96,5 кДж/моль). Чем больше энергия химической связи, тем связь прочнее.

Другой важной характеристикой химической связи является ее длина (l) – расстояние между центрами (ядрами) химически связанных атомов в их устойчивых положениях. Длину связи измеряют в нанометрах ($1\text{нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Удобной единицей является также ангстрем Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м} = 0,1\text{ нм}$).

Наибольшее распространение получили два квантовомеханических подхода к описанию химической связи: метод молекулярных орбиталей (МО) и метод валентных связей (ВС). Метод МО рассматривает состояния электронов в молекуле – молекулярные орбитали как многоцентровые, охватывающие ядра всех атомов, входящих в молекулу. Метод ВС представляет молекулу как систему двухцентровых молекулярных орбиталей, каждая из которых отвечает одной связи (одной черточке в структурной химической формуле) между двумя соседними атомами в молекуле.

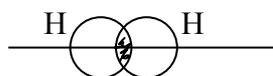
В зависимости от характера распределения валентных электронов различают три основных типа химической связи. Если валентные электроны преимущественно локализованы (находятся) между атомами, связь называют *ковалентной*. Если же валентные электроны локализованы преимущественно на более электроотрицательных атомах, связь называют *ионной*. Наконец, если валентные электроны полностью делокализованы и свободно перемещаются по всему объему кристалла, связь называют *металлической*.

Ковалентная связь

В большинстве случаев реализуются два механизма образования ковалентной связи: 1) спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов; 2) донорно-акцепторное взаимодействие, при котором общей становится электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

Другими словами, ковалентная связь образуется при перекрывании либо атомных орбиталей (АО) с неспаренными электронами, спины которых противоположны, либо свободной АО с АО, содержащей пару электронов.

Рассмотрим образование молекулы H_2 из атомов. Атомы водорода имеют электронную конфигурацию $1s^1$, т.е. на s -орбиталях находятся неспаренные электроны. Перекрытие валентных АО, ведущее к образованию МО в молекуле H_2 , можно изобразить графически следующим образом:



На схемах заштрихована область перекрытия АО. Чем больше эта область, тем прочнее химическая связь. При дальнейшем сближении атомов с некоторого момента начинают преобладать силы отталкивания положительно заряженных ядер и энергия системы повышается. Оптимальная область перекрытия соответствует минимальной энергии и определенной длине связи (рис. 1).

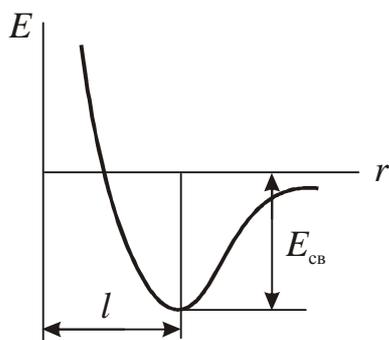


Рис. 1. Энергия системы из атомов водорода: r – расстояние между центрами атомов; E – энергия системы; l – длина химической связи; $E_{св}$ – энергия химической связи

Вследствие спаривания валентных электронов между атомами водорода образовалась одна ковалентная связь, которую в структурных химических формулах изображают с помощью черточки между химически связанными атомами: $H:H$.

Образование молекулы из атомов можно также представить в виде электронных схем, обозначив электроны внешних энергетических уровней атомов точками. Тогда одна ковалентная связь обозначается не черточками, а парой точек: $H:H$.

Другой механизм образования ковалентной связи можно показать на примере образования той же молекулы H_2 из ионов H^+ и H^- . Ион H^+ электронов не имеет и его АО

$1s$ свободна: $1s \square$. Ион H^- содержит два электрона, которые занимают $1s$ -орбиталь: $1s^2$ или $1s \uparrow\downarrow$.

Между этими ионами возможно образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



Образовалась молекула с ковалентной связью, которая ничем не отличается от связи, возникающей при образовании молекулы водорода из атомов, кроме происхождения обобществленной электронной пары.

По способу перекрытия АО и симметрии образующихся МО различают: σ -связь, когда область перекрытия лежит на линии, соединяющей ядра атомов; π -связь, если область перекрытия лежит в плоскости, проходящей через линию, соединяющую ядра атомов, по обе стороны от нее. Такая связь образуется только тогда, когда уже невозможно образование σ -связи. Дело в том, что в случае π -связи перекрытие АО менее эффективно, т.е. энергетически она менее выгодна, чем σ -связь. δ -связь образуется при перекрытии всех четырех лепестков d -электронных орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях.

Количество ковалентных связей, образованных данным атомом, называется его *ковалентностью*. Не следует путать ковалентность и степень окисления. Это не одно и то же. Например, в молекуле S_2 ковалентность серы равна двум, а ее степень окисления равна нулю. Ковалентность определяется числом АО, которые принимают участие в образовании связей. При этом следует учитывать как АО с неспаренными электронами,

так и АО с неподеленными электронными парами, а также свободные АО валентной оболочки.

Например, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона ($2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \square$). Однако он легко переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся распариванием электронной пары, и приобретает электронную конфигурацию $2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$ с четырьмя неспаренными электронами. Таким образом, максимальная ковалентность углерода равна четырем и определяется она числом АО с неспаренными электронами. Атом бора в возбужденном состоянии ($B^*: 2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \square$) содержит три неспаренных электрона, одна АО остается свободной и может участвовать в образовании связи по донорно-акцепторному механизму. Следовательно, максимальная ковалентность бора также равна четырем. А у атома азота ($N: 2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$) кроме трех неспаренных электронов имеется неподеленная пара (атом N – донор электронов) и его максимальная ковалентность равна четырем.

В образовании связей участвуют АО только наружной валентной оболочки. Так у атомов углерода, бора и азота связи образуются с участием только четырех АО второго энергетического уровня, что ограничивает возможные величины ковалентности этих атомов (не более четырех). Это свойство ковалентной химической связи называется *насыщаемостью*. Насыщаемость и направленность ковалентной связи обуславливают состав молекулы и ее существование в виде дискретной частицы с определенной структурой и геометрией.

Во многих случаях атомы образуют связи за счет валентных электронов разных подуровней, например, *s*- и *p*-электронов. Несмотря на различие форм и энергий исходных АО, образовавшиеся связи могут оказаться равноценными и симметричными. Эти факты объясняются представлениями о *гибридизации* валентных орбиталей, согласно которым в таких случаях исходные АО как бы «смешиваются» и образуются новые орбитали иной формы. Последние называют *гибридными АО*, а сам процесс их образования – гибридной. Число гибридных АО равно числу исходных, а их форма и энергия одинаковы и отличаются от исходных. Гибридные орбитали располагаются в пространстве максимально симметрично. Гибридизация требует затрат энергии, которые затем компенсируются за счет большей энергии химических связей, образованных гибридными АО,

Важным свойством химической связи является ее *полярность*. Если химическая связь образована между атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО), то электронная пара располагается симметрично относительно обоих атомов. Такая связь называется *неполярной* (например, H – H). Если же ЭО атомов различные, то электроны смещаются к атому с большей ЭО. Такое смещение электронов называется *поляризацией химической связи*, а сама связь называется полярной (например, H–Cl). Степень полярности определяется разностью ЭО. Чем больше $\Delta ЭО$ атомов, тем выше полярность химической связи.

Поляризация химической связи приводит к появлению на атомах избыточных зарядов, равных по величине и противоположных по знаку ($H^{+\delta}:Cl^{-\delta}$). Центры тяжести этих зарядов находятся на расстоянии, равном длине химической связи (*l*). Таким образом, возникает дипольный момент, являющийся количественной характеристикой полярности химической связи, величина которого рассчитывается по формуле:

$$\vec{\mu} = l \cdot \delta$$

Здесь стрелочка указывает на векторный характер дипольного момента. Его направление по договоренности совпадает с направлением смещения электронов ($H : Cl$). Порядок величины $\vec{\mu}$ можно найти, если принять $l = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, а δ принять по порядку величины

равной заряду электрона (10^{-19} Кл), т.е. $\vec{\mu} = 10^{-10} \cdot 10^{-19} = 10^{-29}$ Кл·м. Единицей измерения дипольного момента является дебай (Д): $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов всех химических связей. Результат сложения зависит от геометрии молекул.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полной поляризации ковалентной связи. Если разность электроотрицательностей по Полингу $\Delta\text{ЭО}$ атомов, образующих связь, больше 2, то можно считать, что электроны практически полностью перешли к атому с большей ЭО ($\text{Na} : \overset{\rightarrow}{\text{Cl}}$) и атомы превратились в ионы ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$). Химическая связь в этом случае осуществляется за счет сил электростатического взаимодействия между противоположно заряженными ионами. Эта связь, в отличие от ковалентной, не характеризуется направленностью и насыщенностью (в том смысле, какой мы вкладывали в эти термины при рассмотрении ковалентной связи). Количество ионов противоположного заряда, которое может расположиться вокруг данного иона, определяется, главным образом, размерами взаимодействующих ионов.

Для кристаллических ионных соединений понятие отдельных молекул, например, молекулы NaCl, теряет смысл, и весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов: $\text{Na}_n \text{Cl}_n$. Используемая запись NaCl указывает только на соотношение ионов Na^+ и Cl^- в кристаллической решетке.

Конечно, электроны полностью не переходят от одного атома к другому даже в случае больших $\Delta\text{ЭО}$. Поэтому для характеристики химической связи часто используют понятие степени ионности, которая показывает (в долях единицы или процентах) степень смещения электронов от одного атома к другому. Косвенно степень ионности можно оценить по $\Delta\text{ЭО}$. Чем больше $\Delta\text{ЭО}$, тем выше степень ионности химической связи.

В некоторых молекулах одновременно образуются ковалентные и ионные химические связи. Общее число химических связей, образованных данным атомом, называется валентностью.