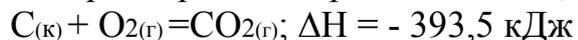


## Лекция №11 (4 часа)

### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ.

Причина образования химической связи.

Рассмотрим процесс горения топлива, например



В результате этой реакции два простых вещества – углерод и кислород образуют сложное вещество – диоксид углерода, в молекуле которого атомы этих элементов прочно связаны. Кроме того, в результате реакции выделяется большое количество энергии.

Эта и многие другие подобные реакции позволили предположить, что причиной образования химической связи является выигрыш энергии.

#### Метод валентных связей (метод ВС)

##### 2.1. Механизм образования ковалентной связи.

В 1916г. американский физико – химик Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам. Эта идея послужила началом разработки современной теории ковалентной связи.

В 1927г. американские ученые Гейтлер и Лондон, основываясь на уравнении Шредингера для системы электронов и атомных ядер, вывели уравнение, позволяющее найти зависимость потенциальной энергии  $E$  системы, состоящей из двух атомов водорода, в зависимости от расстояния  $r$  между ядрами этих атомов. При этом оказалось, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спиновые квантовые числа взаимодействующих электронов. При совпадающих спинах сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы (рис. 1, а). Это означает, что процесс сопровождается только затратами энергии и химическая связь между атомами водорода не возникает.

Напротив, при противоположных спинах сближение атомов до некоторого расстояния  $r_0$  сопровождается уменьшением энергии системы (рис. 1, б), и лишь дальнейшее сближение приводит к росту энергии.

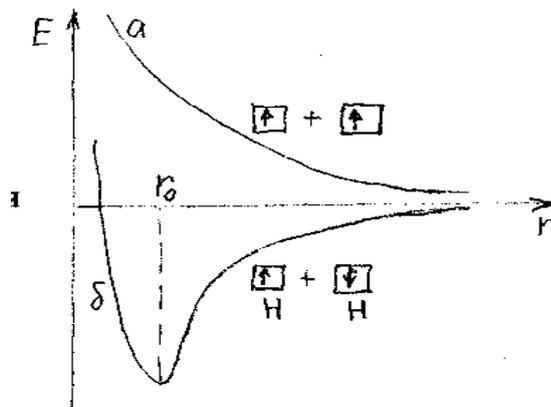


Рисунок 1

Поскольку устойчивая молекула может образоваться только при условии

уменьшения потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов, обнаруженный результат означал только одно: образование молекулы  $H_2$  возможно только при взаимодействии атомов, обладающих электронами с противоположными спинами.

Расстояние  $r_0$  между атомами в молекуле водорода, рассчитанное Гейтлером и Лондоном и подтвержденное впоследствии экспериментально, оказалось близким к величине  $0,74 \text{ \AA}$ . Однако, радиусы атомов водорода равны  $0,53 \text{ \AA}$ .

Это означает, что образование молекулы  $H_2$  из двух атомов водорода сопровождается взаимопроникновением электронных облаков обоих атомов (рис. 2, а).

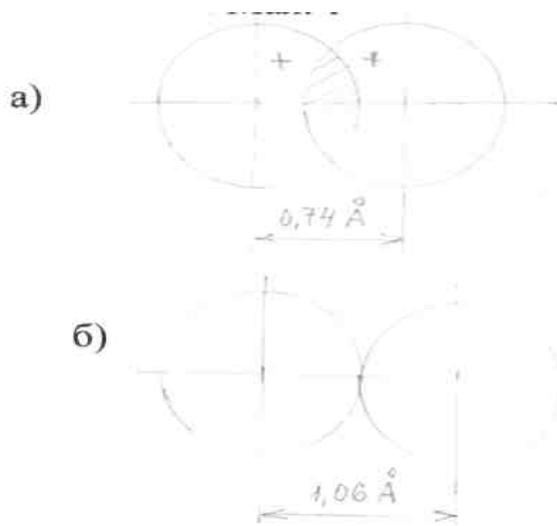


Рисунок 2

Условия образования ковалентной связи.

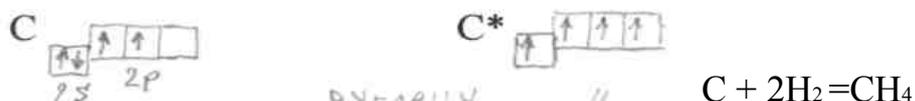
1. В образовании ковалентной связи участвуют не все, а только неспаренные электроны атомов.
2. Из числа неспаренных электронов молекулы образуют лишь электроны с противоположными спинами.
3. При образовании молекулы происходит перекрывание электронных облаков атомов.
4. Условиям антипараллельности спинов электронов отвечает совпадение знаков волновых функций (знаки «+» волновой функции  $\Psi^2$  на рис. 2а).

Свойства ковалентной связи.

1. Насыщаемость.

Насыщаемость оценивается максимальным числом химических связей, которые может образовать данный атом. Насыщаемость зависит от числа неспаренных электронов и свободных (вакантных) орбиталей.

Примеры:



Насыщаемость углерода равна 4.

Вследствие этого плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием, так что в итоге образуется устойчивая молекула.

При определении насыщенности следует помнить и о возможности образования химической связи по донорно-акцепторному типу, о котором будет сказано ниже.

## 2. Направленность.

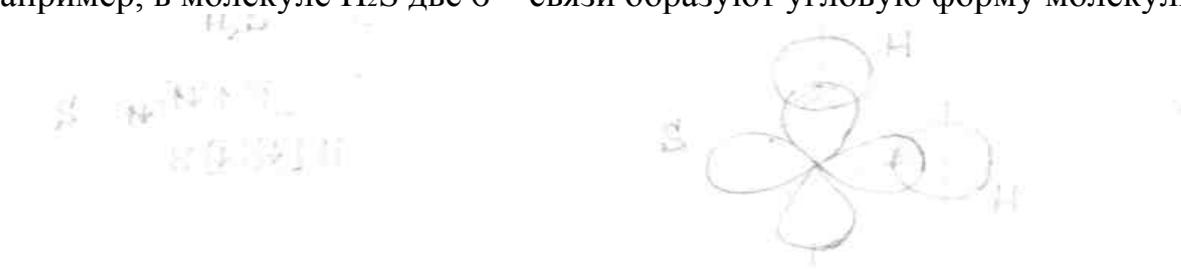
Направленность характеризуется геометрическим направлением, в котором происходит максимальное перекрывание орбиталей.

В связи с этим различают  $\sigma$  - связи (сигма),  $\pi$  - связи (пи) и  $\delta$  - связи (дельта).

### Примеры $\sigma$ - связей

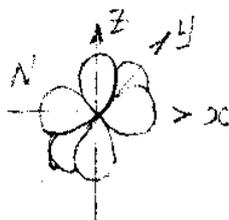
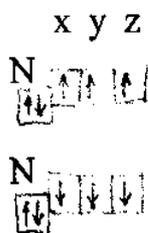
Для  $\sigma$  - связей характерна одна область перекрывания орбиталей, а максимальная электронная плотность располагается на линии, соединяющей ядра атомов. Обычно это двухатомные молекулы типа  $A_2$  либо  $AB$ .

Однако образование  $\sigma$  - связей возможно и в многоатомных молекулах. Например, в молекуле  $H_2S$  две  $\sigma$  - связи образуют угловую форму молекулы:

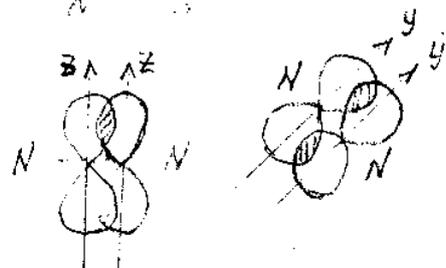
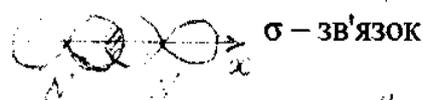


### Примеры $\pi$ - связей

Молекула азота  $N_2$  образует одну  $\sigma$  - связь и две  $\pi$  - связи.



по оси x



$\pi$  - зв'язок  
по осі Z

$\pi$  - зв'язок  
по осі Y

Для  $\pi$ -связи характерны две области перекрывания электронных облаков в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей центры атомов.

$\sigma$ -связи прочнее  $\pi$ -связей.

Таким образом, направленность ковалентной связи характеризует форму связи и определяется направлением максимального перекрывания электронных облаков.

Примеры  $\delta$ -связи 2-х атомов d-элементов



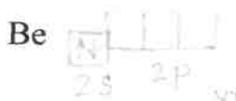
### 3. Гибридизация связей.

С понятием «направленность связи» тесно связано явление гибридизации.

В качестве примера рассмотрим образование молекулы фторида бериллия  $\text{BeF}_2$ . Каждый атом фтора обладает одним неспаренным электроном, который и участвует в образовании ковалентной связи:



Атом бериллия в невозбужденном состоянии неспаренных электронов не имеет:



Для участия в образовании химических связей атом Be должен перейти в возбужденное состояние:



Электронное облако одного из неспаренных электронов соответствует состоянию 2s, а другого – 2p.

Таким образом, при образовании молекулы  $\text{BeF}_2$  ковалентная связь должна была бы образоваться по схеме



Рисунок 3

Однако при образовании подобного типа молекул система затрачивает некоторое количество энергии. Эта энергия расходуется на преобразование

двух исходных S- и p- орбиталей атома Be в две равноценные гибридные SP-орбитали, вытянутые по одной оси и направленные в противоположные стороны (рис. 4).



Рисунок 4

В результате схема образования химических связей в молекуле  $\text{BeF}_2$  выглядит следующим образом (рис. 5).



Рисунок 5

Гибридизация электронных облаков обеспечивает большую область их перекрывания и, следовательно, увеличивает энергию ковалентной связи. При этом выигрыш энергии превышает затраты ее на гибридизацию электронных орбиталей.

Как видно, при SP-гибридизации образующаяся молекула линейная, а обе связи Be-F равноценны.

Аналогично образуются гибридные связи и других элементов подгруппы бериллия (Mg, Ca, стронция Sr, Ba, радия Ra).

Важно отметить, что при гибридизации атомных орбиталей число образующихся гибридных орбиталей всегда равно общему числу исходных атомных орбиталей. Так, при гибридизации одной S- и двух p-орбиталей ( $sp^2$ -гибридизация) образуется три равноценных  $sp^2$ -орбитали. При этом гибридные электронные облака располагаются в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу.

Пример – молекула  $\text{BF}_3$  (рис. 6).

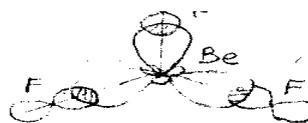
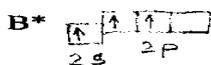


Рисунок 6

Здесь вместо одной S- и двух p-орбиталей образуется три равноценные  $sp^2$ -орбитали. Аналогично образуется химическая связь элементов подгруппы бора (Al, Ga (галлий), In (индий), Tl (таллий)) с галогенами. Если в гибридизации участвует одна S- и три P-орбитали ( $sp^3$ -гибридизация), то образуются четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали, вытянутые в направлении к вершинам тетраэдра, т. е. ориентированные под углами  $109^\circ 28'$  друг к другу. Такая гибридизация осуществляется, например, в возбужденном атоме углерода при образовании молекулы метана  $\text{CH}_4$  (рис. 7).

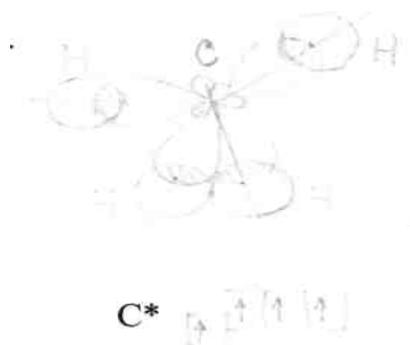


Рисунок 7

У элементов третьего и последующих периодов в образовании электронных облаков могут участвовать и d- орбитали. Например, при образовании молекулы SF<sub>6</sub> участвует одна S-, три p- и две d- орбитали (sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> - гибридизация), вытянутые к вершинам октаэдра.

#### 4. Поляризуемость

Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, например, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и др., то область перекрытия электронных облаков, образованная общей парой электронов и осуществляющая ковалентную связь, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В этом случае ковалентная связь называется неполярной (гомеополярной) (рис. 8).



Рисунок 8

Если же двухатомная молекула состоит из атомов разных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов. Возникает асимметрия в распределении заряда. В таких случаях ковалентная связь называется полярной (гетерополярной).

Пример – связь в молекуле фтористого водорода (рис. 9). Такие молекулы называют диполями.



Рисунок 9

**При образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому.**

Мерой полярности молекул служит дипольный момент представляющий произведение эффективного заряда q на расстояние l между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле.

$$\mu = q \cdot l, \text{ Кл/м}$$

Учитывая реальные значения  $q$  и  $l$  в молекулах, величина дипольного момента имеет порядок  $10^{-30}$  Кл·м. Для удобства используют условную единицу – Дебай, при этом  $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Дипольный момент неполярных молекул равен 0, полярных – от 0,1 до 3,5 Д. Примером полярных молекул являются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  и др.

Полярность молекул оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими веществ. Полярные молекулы стремятся ориентироваться по отношению друг к другу разноимённо заряженными концами. В результате такого диполь – дипольного взаимодействия усиливается взаимное притяжение молекул и упрочнение их связи между собой. Поэтому вещества, образованные полярными молекулами, обладают, как правило, более высокими температурами плавления и кипения. Кроме того, жидкости, состоящие из полярных молекул, проявляют свойства ионизирующих растворителей, т. е. способствуют электролитической диссоциации растворенных в них веществ.

Вещества, молекулы которых полярны, в большинстве случаев хорошо растворяются в полярных растворителях, например, в воде.

Наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы позволяет судить о её геометрическом строении. Например, для молекулы типа  $\text{AB}_2$  возможно линейное или угловое строение (рис. 10).

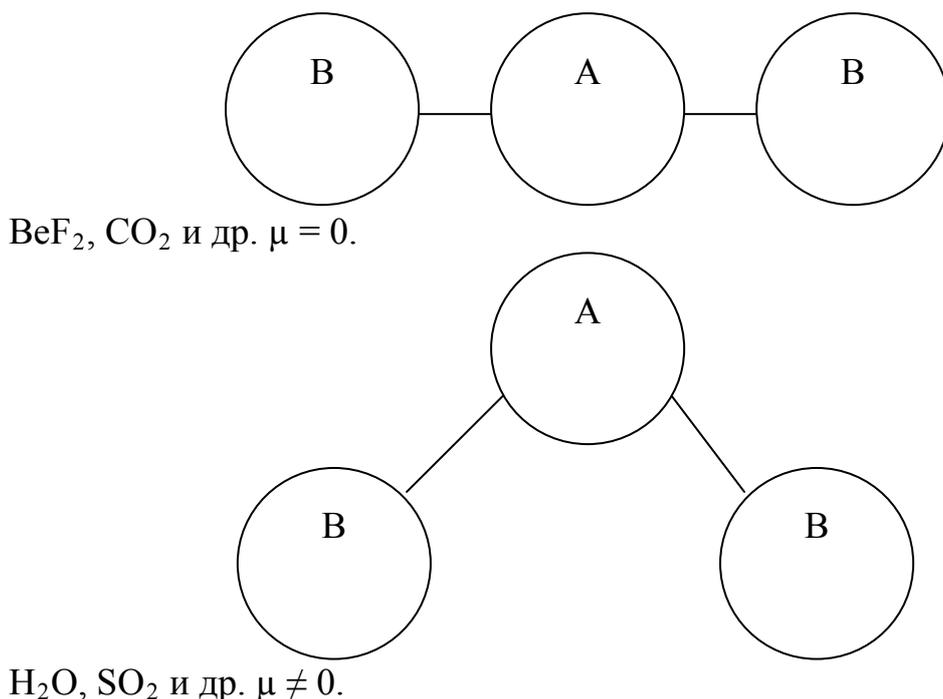


Рисунок 10

Линейная структура отвечает неполярной молекуле ( $\mu=0$ ), угловая полярной ( $\mu \neq 0$ ).

### Ионная связь

Смещение электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома, и ниже – вблизи менее

электроотрицательного. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй – избыточный положительный заряд.

Ионная связь – это частный случай полярной ковалентной связи, когда электронная пара предельно смещена к одному из атомов.

Ионная связь образуется между типичными металлами (s-элементами) и типичными неметаллами (p-элементами VI и VII групп).

В чисто ионном соединении каждый ион, будучи электрически заряженной частицей, притягивает к себе независимо от направления неограниченное число противоположно заряженных ионов. Количество этих притягиваемых ионов в окружении каждого иона ограничивается лишь их взаимным отталкиванием. Поэтому ионные связи отличаются от обычных ковалентных связей своей ненасыщаемостью и ненаправленностью, а также избыточной поляризуемостью.

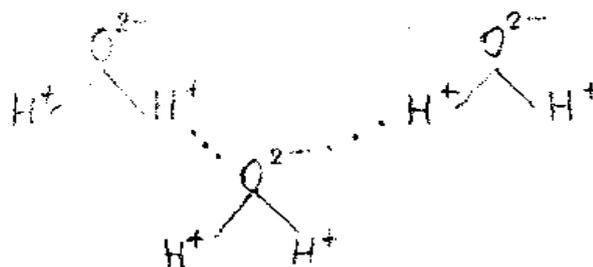
Ионные связи образуются, когда разность относительной электроотрицательности атомов больше или равна двум, а дипольный момент – больше или равен 3,5 Д, то есть  $EN \geq 2$  и  $\mu \geq 3,5$  Д (условие образования ионной связи).

Водородная связь.

Водородная связь возникает в тех случаях, когда с атомом элемента, обладающим высокой электроотрицательностью, в молекуле непосредственно связан атом водорода. Чаще всего водородная связь проявляется в соединениях фтора и кислорода, реже – в соединениях азота.

По существу, водородная связь осуществляется между поляризованными молекулами по следующим схемам:

- для кислоты  $(\text{HF})_n$



- для воды  $(\text{H}_2\text{O})_n$

Рисунок 11

Водородная связь обусловлена тем, что протон  $\text{H}^+$ , лишенный электронных слоев и обладающий ничтожно малыми размерами, проникает в электронные оболочки других атомов. Следствием водородной связи является ассоциация молекул воды, фтороводорода, аммиака.

Для оценки прочности связи между атомами пользуются понятием энергии связи. Энергия связи – это работа, необходимая для разрыва этой связи во всех молекулах, составляющих один моль вещества.

Энергия водородной связи составляет 8-40 кДж/моль. Это значительно меньше, чем, например, энергия ковалентной связи кислорода с водородом (440 кДж/моль). Однако этой энергии оказывается достаточно, чтобы молекулы ассоциировались в группы.

Образующиеся жидкости обладают более высокими, чем можно было бы ожидать, температурами кипения и плавления (рис. 12).



Рисунок 12

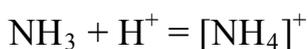
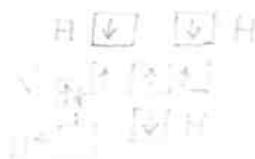
Зависимость температур кипения (1) и плавления (2) водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы (а) и галогенов (б) от молекулярной массы.

Обычно в ряду однотипных соединений элементов одной подгруппы температуры плавления и кипения с уменьшением атомной массы элемента снижаются. Однако для фтороводорода и воды отмечается аномалия. Это объясняется механизмом образования водородной связи и ассоциацией молекул в комплексы (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> и (HF)<sub>n</sub>.

#### Донорно – акцепторная связь

Донорно – акцепторная связь возникает тогда, когда один из атомов предоставляет образование связи паре электронов, а другой – свободную орбиталь.

Например, атом азота, имеющий в основном состоянии электронную структуру внешнего слоя 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>, за счет трех неспаренных p-электронов образует три ковалентные связи с атомами водорода H<sup>+</sup>, имеющему свободную орбиталь.



Атом или ион, предоставляющий свою неподеленную пару электронов при образовании химической связи, называется донором. Атом или ион,

принимающий на свободную орбиталь эту неподеленную электронную пару, называется акцептором.

Экспериментально доказано, что в ионе  $\text{NH}_4^+$  все четыре связи азота с водородом равноценны, хотя три из них возникли по механизму образования ковалентной связи, а одна – донорно – акцепторной связи. Следовательно, ковалентная и донорно – акцепторная связи тождественны по своей природе и отличаются лишь способом образования.

Донорно – акцепторная связь достаточно широко реализуется при образовании некоторых ионов и комплексных соединений сложного состава и структуры. Пример – образование иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .