

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

В 1861г. А.М. Бутлеров выдвинул теорию химического строения, основу которой составляют следующие положения:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.
2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.
3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их химического строения. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

В 1916 году американский физико-химик Дж. Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает путём образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам. Эта теория послужила исходным пунктом для разработки современной теории ковалентной связи.

В 1916 году немецкий учёный В. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдаёт, а другой принимает электроны; при этом первый атом превращается в положительно заряженный, а второй в отрицательно заряженный ион; взаимное электростатическое притяжение образовавшихся ионов приводит к образованию устойчивого соединения. Дальнейшее развитие идей Косселя привело к созданию современных представлений о ионной связи.

Важное свойство атомов – способность к образованию молекул. Образование молекул приводит к выигрышу энергии, т.к. в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее чем атомное. Учение о строении атомов объясняет механизм образования молекул, а так же природу химической связи.

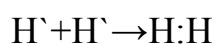
У атомов на внешнем энергетическом уровне может быть от одного до восьми электронов. Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Такие уровни имеют атомы инертных элементов:  $S^2$  у гелия,  $S^2P^6$  – у остальных. Атомы других элементов имеют незавершённые энергетические уровни. В процессе химической реакции они стремятся завершить их. Это достигается присоединением или отдачей электронов, образованием общих электронных пар. Это может происходить различными способами, им соответствуют типы химической связи: ковалентная, ионная и металлическая.

### Ковалентная связь.

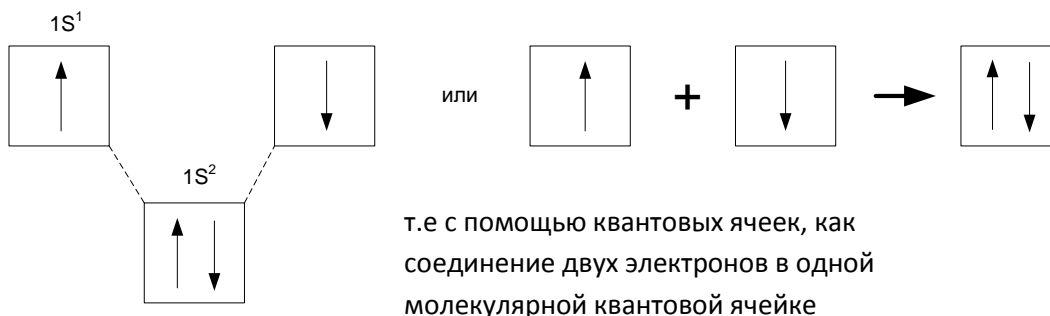
Механизм возникновения ковалентной связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода:  $H+H=H_2$ ,  $\Delta H = -431$  кДж.

При сближении атомов до определённого расстояния происходит перекрывания их электронных облаков. В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное двух электронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью. Это способствует сильному возрастанию сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком.

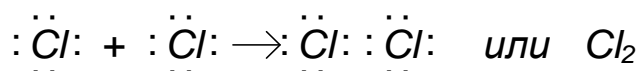
Итак, при возникновении ковалентной связи происходит перекрывание электронных облаков (орбиталей) атомов. Сопровождающееся выделением энергии. Если у сближенных атомов водорода расстояние между ядрами составляет 1,06 Å, то после образования молекулы  $H_2$  – 0,74 Å. В результате каждый атом молекулы водорода достигает электронной конфигурации инертного атома гелия:



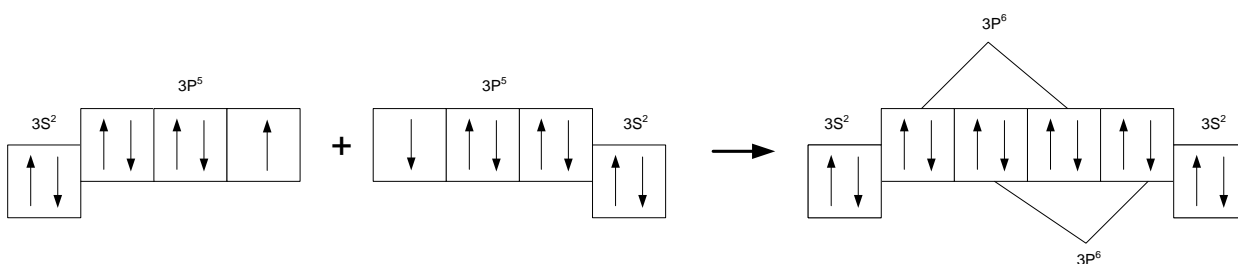
ИЛИ



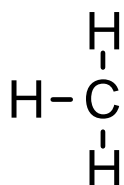
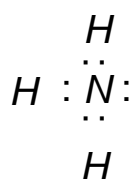
У хлора:



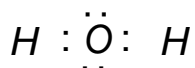
ИЛИ



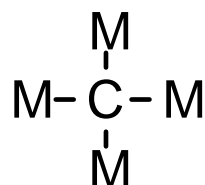
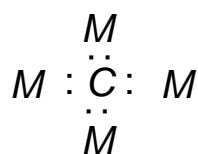
*аммиак*



*вода*



*метан*



Число ковалентных связей, образованных атомом, называется ковалентностью.

Различают две разновидности ковалентной связи: неполярную и полярную.

В случае неполярной ковалентной связи электронное облако, образованное общей парой электронов (электронное облако связи) распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов:  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$ . Эти вещества обладают низкими температурами плавления и кипения, в воде не диссоциируют на ионы.

В случае полярной ковалентной связи электронное облако связи смещено в сторону более электроотрицательного атома, т.е. к атому с большей относительной электроотрицательностью ОЭО:  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ .

Современное определение электроотрицательности (ЭО) дал американский учёный Л.Боллинг в 1932 году. Он же предложил и первую шкалу электроотрицательности.

Согласно Боллингу, ЭО-есть способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

Для количественной характеристики предложено считать мерой ЭО энергию  $X$ , равную арифметической сумме энергии ионизации атома ( $I$ ) и сродства к электрону ( $E$ ):

$$X=I+E.$$

ЭО лития принимают за единицу и сравнивают с ней ЭО других элементов.

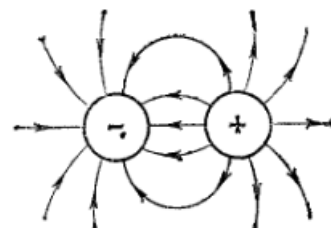
Это т.н. относительная ЭО.

H

2.1

Li	Be	B	C	N	O	F
1	1.5	2	2.5	3.07	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.93	1.2	1.6	1.9	2.2	2.6	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.91	1.04	1.8	2.0	2.1	2.5	2.8
Rb						

В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой электроотрицательностью – типичные металлы, в конце периода – элементы с наивысшей электроотрицательностью, т.е. типичные неметаллы. В подгруппе с ростом заряда ОЭО уменьшается т.к. с увеличением радиуса ослабевают связь с ядром. Смещение общего электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома он приобретает избыточный отрицательный заряд. Соответственно другой – избыточный положительный заряд. Эти заряды называются эффективными зарядами атомов в молекуле. Так как, у неё он составляет 0,17 заряда электрона. Такие молекулы можно рассматривать как систему из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определённом расстоянии друг от друга. Такие системы называются электрическими диполями.



Их основная характеристика дипольный момент

$$\mu = q \times l,$$

Где  $q$  – заряд электрона

$l$ – расстояние между

центрами положительного и

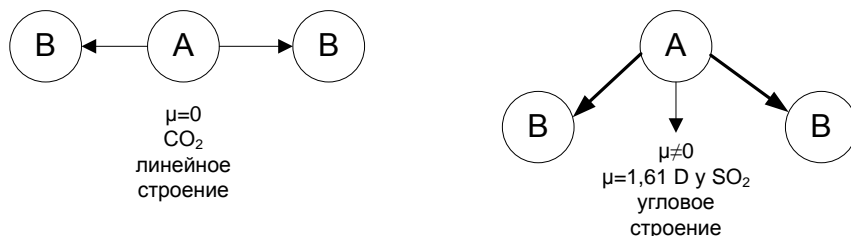
отрицательного зарядов в молекуле.

Дипольный момент возрастает по мере увеличения разности ОЭО атомов:

НСl	НВ <sup>2</sup>	НJ
$\mu=1.04$	$\mu=0.79$	$\mu=0.38D$ (дебаев)

$1D=10^{-18}$ единиц СГСЭ		
---------------------------	--	--

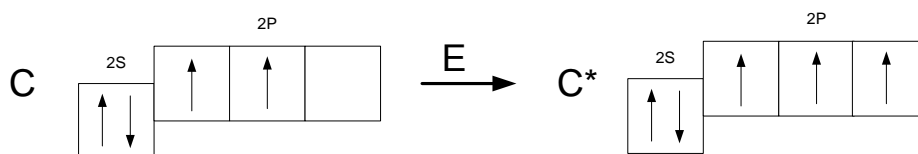
Наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы типа  $AB_2$  позволяет сделать вывод о её геометрическом строении:



Полярность молекул оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими веществ. Полярные молекулы стремятся ориентироваться по отношению друг к другу разноимённо заряженными концами. Следствием такого диполь – дипольного взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул и упрочение связей между ними. Отсюда – более высокие температуры плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых неполярны.

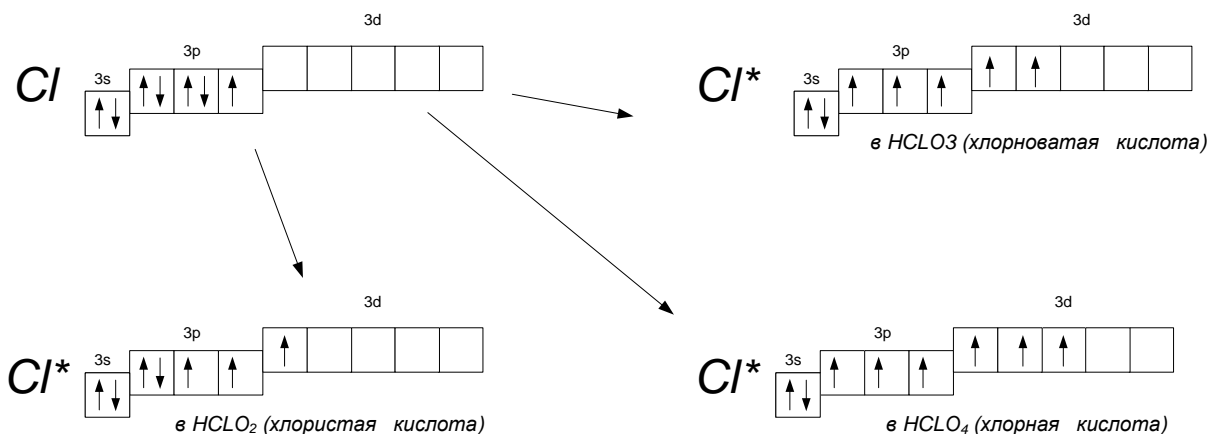
### Способы образования ковалентной связи.

- 1) За счёт неспаренных электронов в невозбуждённых атомах:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ .
- 2) За счёт получения дополнительной энергии и соответствующего энергетически выгодного (см. ниже) перехода электронов одной оболочки с одного подуровня на другой.



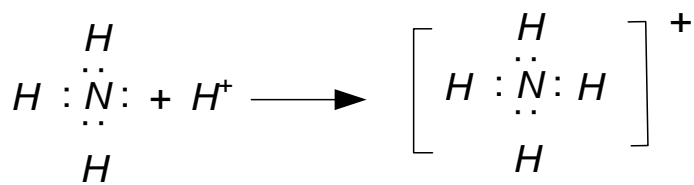
При этом

увеличение числа создаваемых ковалентных связей (с 2-х до 4-х) сопровождается выделением большого количества энергии, чем затрачивается на возбуждение атома.



3)

За счёт пары электронов, первоначально принадлежавшей одному атому (донору электронной пары), и свободной орбитали другого атома (акцептора электронной пары). Это донорно – акцепторный способ образования ковалентной связи.

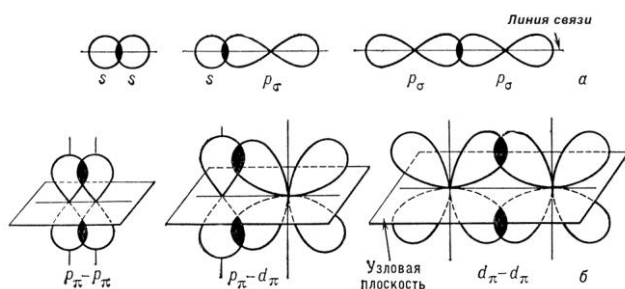


Общее число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом, ограничено. Оно определяется общим числом валентных орбиталей, т. е. тех орбиталей, использование которых для образования ковалентных связей оказывается энергетически выгодным. Квантово–механический расчёт показывает, что к ним относятся S – и P – орбитали внешнего электронного слоя и d – орбитали предшествующего слоя, а в некоторых случаях – d-орбитали внешнего слоя.

Способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей называется насыщенностью ковалентной связи.

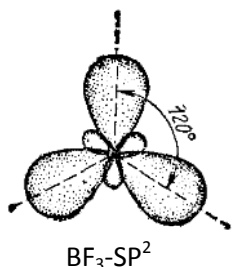
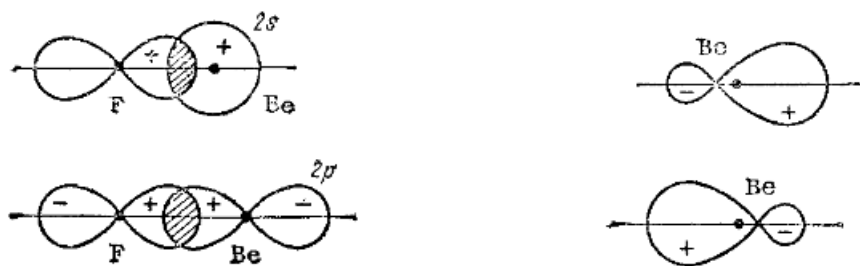
**Направленность ковалентной связи. Гибридизация атомных орбиталей.**

Наибольшая прочность ковалентной связи достигается при максимальном перекрывании взаимодействующих электронных облаков. При этом область перекрывания располагается в определённом направлении по отношению к взаимодействующим атомам:



При образовании молекулы форма атомных облаков может измениться по сравнению с их исходной формой в свободных атомах: вместо неравноценных S- и P- облаков могут образовываться равноценные «смешанные» или гибридные электронные облака; происходит т.н. гибридизация атомных орбиталей. Такая деформация электронного облака требует затраты энергии. Но в результате гибридизации электронные облака вытягиваются по направлению к взаимодействующему атому, благодаря чему увеличивается их перекрывание с электронным облаком этого атома. Это приводит к образованию более прочной химической связи и, следовательно, к дополнительному выделению энергии. Этот выигрыш энергии достаточен, чтобы с избытком компенсировать затраты энергии, необходимые для осуществления гибридизации.





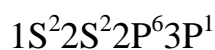
При гибридизации одной S- и двух P - орбиталей образуется три равноценные  $SP^2$ - орбитали, электронного облака которых ориентированы под  $120^\circ$  на одной плоскости.

Если в гибридизации участвуют одна S- и три P-орбитали ( $SP^3$  гибридизация), то в результате образуются 4 гибридные  $SP^3$  орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра ( $CH_4$  - метан,  $NH_3$ - аммиак).

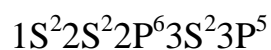
У элементов третьего и последующего периодов в образовании гибридных электронных облаков могут участвовать и d-орбитали. Особенно часто встречается  $SP^3d^2$ -гибридизация. Здесь образуется шесть равноценных гибридных орбиталей, вытянутых в направлениях к вершинам октаэдра.

### Ионная связь

Возникновение ионной связи рассмотрим на примере образования хлорида натрия NaCl. Атомы Na и Cl резко отличаются по ЭО:ОЭО атома Na 1,01, атома хлора 2,83. Их электронные формулы



Na



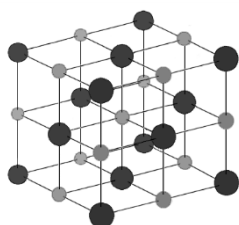
Cl

Химическое взаимодействие заключается в следующем:  $Na-e^- = Na^+$ ;  $Cl+e^- = Cl^-$ . Между ионами  $Na^+$  и  $Cl^-$  возникают силы электростатического притяжения, в результате образуется соединение NaCl.

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется электровалентной или ионной связью. Соединения, которые образовались путем притяжения ионов, называются гетерополярными или ионными.

Ионные соединения образуют элементы, резко различные по ОЭо, например, металлы I и II группы и типичные неметаллы – галогены.

Ионных соединений сравнительно немного. Они имеют высокие температуры плавления и кипения, в расплавленном состоянии обладают электропроводностью, в воде диссоциируют на ионы.



Ионные соединения состоят из отдельных молекул только в парообразном состоянии. В твёрдом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов. Молекул нет. Каждый ион  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$  окружен шестью ионами  $\text{Na}^+$ . Ионы взаимодействуют между собой, притягивают друг друга. Кристалл – это по существу гигантская молекула.

Современная теория связи объясняет возникновение ионной связи из ковалентной придельным смещением электронной пары, когда общая электронная пара переходит во владение одного из соединяющихся атомов.

Но даже в типичных ионных соединениях, например, галогенидах щелочных металлов, не происходит полного разделения отрицательного и положительного зарядов, т.е. полного перехода электрона от одного атома к другому. Например, в кристалле  $\text{NaCl}$  отрицательный заряд атома хлорида составляет лишь 0.94 заряда электрона; таким же по абсолютной величине положительным зарядом обладает и атом натрия.

Неполное разделение зарядов в ионных соединениях можно объяснить взаимной поляризацией ионов, т.е. их влиянием друг на друга, которое приводит к деформации электронных облаков ионов. Причиной поляризации всегда служит действие электрического поля, смещающего электроны и ядра атомов в противоположных направлениях. Каждый ион, будучи носителем электрического заряда, является источником электрического поля. Поэтому, взаимодействуя, противоположные ионы поляризуют друг друга.

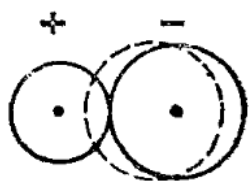
Наибольшее смещение испытывают при поляризации электроны внешнего слоя; в первом приближении можно считать, что деформации подвергается только внешняя электронная оболочка.

Поляризуемость различных ионов неодинакова: у ионов одной группы она растёт с увеличением размеров ядра, т.к. внешние электроны удаляются всё дальше от ядра, экранируются всё большим числом электронных слоёв и в результате слабее удерживаются ядром.

Поляризуемость анионов (отрицательных ионов). Это связано с тем, что превращение атома в + заряженный ион всегда приводит к уменьшению его размеров (например, у Na радиус ядра составляет 1,89А, а у катиона  $\text{Na}^+$  0,98А). Кроме того, избыточный положительный заряд катиона затрудняет деформацию его внешних электронных облаков. Напротив, отрицательно заряженные ионы всегда имеют большие размеры, чем нейтральные атомы, а избыточный отрицательный заряд приводит здесь к отталкиванию электронов и, следовательно, к ослаблению их связи с ядром.

Поляризующая способность ионов, т.е. их способность оказывать деформирующее действие на другие ионы, так же зависит от заряда и размера иона. Наибольшей поляризующей способностью обладают многозарядные ионы.

При одном и том же заряде напряженность электрического поля тем выше, чем меньше его размеры (у  $\text{Li}^+$  > чем у  $\text{Na}^+$ ). По этой же причине поляризующая способность катионов выше, чем у анионов. Таким образом, при взаимодействии разноимённых ионов поляризации подвергается главным образом отрицательный ион; поляризацией положительного иона в большинстве случаев можно пренебречь.



В результате поляризующего действия катиона внешнее электронное облако аниона смещаются. Происходит как бы обратный перенос части электронного заряда от аниона к катиону. Это и приводит к тому, что заряды атомов в ионном соединении оказывается меньше целого заряда электрона. Кроме того, в результате поляризации электронные облака катиона и аниона частично перекрываются, так что связь между атомами из чисто ионной превращается в сильно полярную ковалентную связь. Из этого следует, что ионную связь можно рассматривать не как особый вид связи, а как предельный случай полярной ковалентной связи.

Особенно высокими поляризующим воздействием обладает ион водорода  $\text{H}^+$ , который отличается от всех других ионов гораздо меньшими размерами и полным отсутствием электронов. Поэтому ион водорода не испытывает отталкивание от аниона и может сблизиться с ним до очень малого расстояния, внедряясь в его электронную оболочку и вызывая её сильную деформацию. Так, радиус иона хлора  $\text{Cl}^-$  равен 1,81 Å, а расстояние между ядрами атомов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$  в молекуле  $\text{HCl}$  всего 1,27 Å.

Ненаправленность ионной связи (в отличии от ковалентной) – одно из важнейших её свойств. Это означает, что каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака по любому направлению.

Ненасыщаемость – также отличие ионной связи от ковалентной – состоит в том, что к данному иону может присоединиться различное число ионов противоположного знака. Это число определяется относительными размерами взаимодействующих ионов, а так же тем, что силы притяжения разноимённо заряженных ионов должны преобладать над силами взаимного отталкивания, действующими между ионами одного знака. Отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т. е. к соединению их друг с другом. При высоких температурах кинетическая энергия движения молекул преобладает над энергией их взаимного притяжения: поэтому в газообразном состоянии ионные соединения существуют в основном в виде неассоциированных молекул. Но при понижении температуры, при переходе в жидкое и, особенно, в твёрдое состояние ассоциация ионных соединений проявляется сильно. Все ионные соединения в твёрдом состоянии имеют не молекулярную, а ионную кристаллическую решётку, в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны, так что весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу.