ЛЕКЦИЯ 2 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Под ***химической связью*** понимают явление взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков связывающихся частиц, которое сопровождается уменьшением энергии системы, а уменьшение энергии системы приводит к увеличению её устойчивости.

***Условия образования химической связи*:**

1. Энергетический выигрыш.

2. Антипараллельные спины электронов в связывающей молекулярной орбитали.

3. Перекрывание электронных облаков связывающихся частиц.

Важными характеристиками химической связи являются прочность и длина.

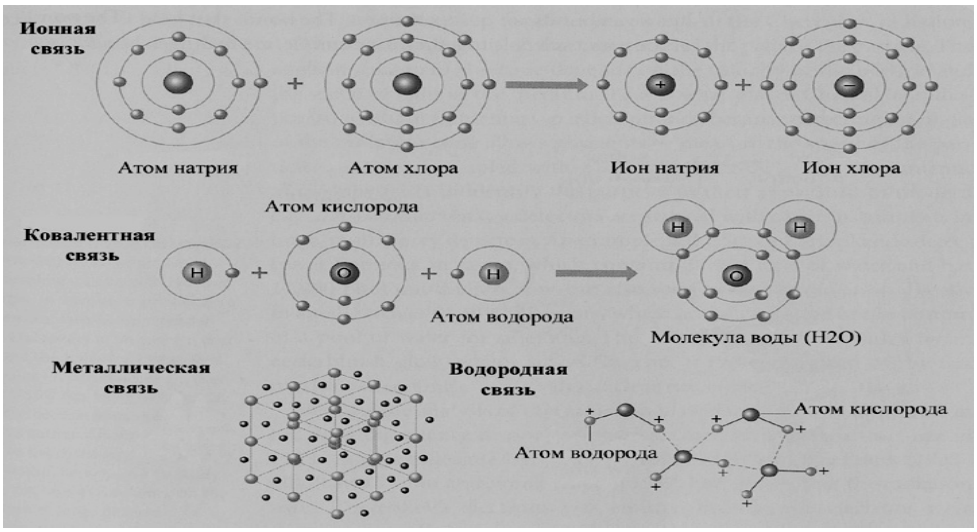
Энергия связи ($\mathbf{E}_{связи}$; кДж/моль) – мера её прочности, определяется работой, необходимой для разрыва связей или тепловым эффектом при образовании молекулы.

$$H + H \rightarrow H_2 + 435 \text{ кДж/моль}$$

или

$$H_2 \rightarrow H + H - 435 \text{ кДж/моль}$$

Под ***длиной связи*** (ℓ; нм, Å) понимают расстояние между центрами ядер атома в молекуле или кристалле. Угол между воображаемыми линиями, проходящими через



ядра химически связанных атомов, называется **валентным.**

Например, в молекуле воды длина связи O – H составляет 0,096 нм, а валентный угол – $104{,}5^0$.

Химическая связь образуется в том случае, когда электроны оказываются вблизи двух или нескольких ядер, благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов. Процесс этого взаимодействия может протекать различным образом. Поэтому в настоящее время различают три основных типа химических связей: ***ковалентную, ионную* и *металлическую*.**

Химическая связь, осуществляемая общими электронными парами, называется ***ковалентной*.** Ковалентная связь двухэлектронная и двухцентровая (удерживает два ядра). Различают две ее разновидности: неполярную и полярную.

В случае ***ковалентной неполярной связи*** электронное облако, образованное общей электронной парой, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов (например, в молекулах H_2, O_2 , Cl_2, N_2, F_2).

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H : H \qquad (H + H \rightarrow H\text{-}H)$$

$$:Cl\cdot + \cdot Cl: \rightarrow :Cl : Cl: \qquad (Cl + Cl \rightarrow Cl{-}Cl)$$

В случае ***ковалентной полярной связи*** электронное облако смещено к атому с большей электроотрицательностью (**ΔЭО < 1,7**). Например, в молекулах HCl, CO, SO_2,

электронная пара связи смещается в сторону более электроотрицательного атома, у которого возникает частичный отрицательный заряд (**δ-**). У менее электроотрицательного атома возникает частичный положительный заряд (**δ+**). Между центрами зарядов в молекуле возникает некоторое расстояние. Такие молекулы называют ***дипольными*** или ***диполями***, а смещение электронов связи называется *поляризацией связи*.

$$H\cdot + \cdot Cl \rightarrow H : Cl$$

$$\Delta\textbf{ЭО} = \textbf{ЭО}(Cl) - \textbf{ЭО}(H) = 3{,}0 - 2{,}1 = 0{,}9$$

Способ образования ковалентной связи, когда каждый из взаимодействующих атомов предоставляет электроны для образования общих электронных пар, называется ***обменным***. Механизм образования ковалентной связи за счёт неподелённой электронной пары донора и свободной орбитали акцептора называется **донорно-акцепторным**. Например, при образовании катиона аммония атом азота (*донор*) предоставляет готовую (неподелённую) электронную пару, а атом водорода (*акцептор*) – свободную орбиталь.

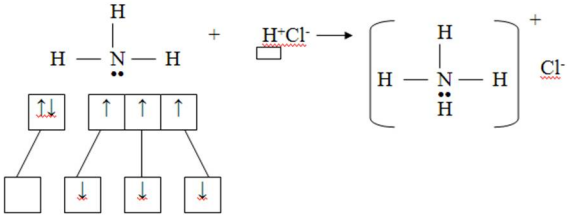


Рис. 2

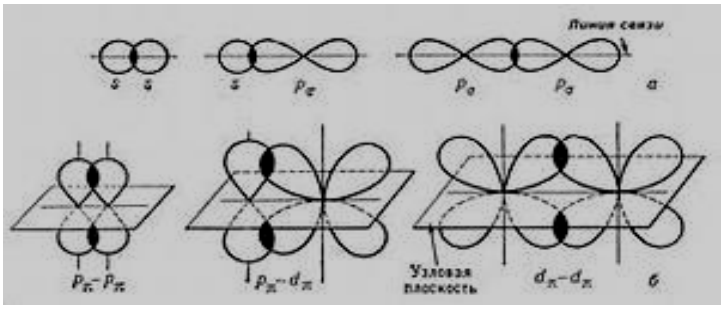
Ковалентная связь характеризуется **направленностью и насыщаемостью**.

Насыщаемость обусловлена тем, что число перекрываний электронных облаков ограничено числом неспаренных электронов. Поскольку электронные облака направлены в пространстве (кроме s-), то и химические связи, образованные с их участием, пространственно направлены.

Электронные облака имеют различную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. Различают **σ*(сигма)-*** и **π*(пи)-*** связи.

σ−связь осуществляется при перекрывании атомных орбиталей вдоль линии соединения атомов. ***π-связь*** осуществляется при перекрывании атомных орбиталей по обе стороны от линии соединения центров атомов (рис. 3).

Рис. 3



Степень перекрывания **π**-связи значительно меньше, чем **σ-**связи, и, следовательно, **π**-связь менее прочная, чем **σ-**связь. ***Одинарные связи*** образуются только за счет **σ**-связей, а кратные связи могут иметь и **π-**связи. ***Кратные связи*** – это ковалентные связи, образованные более чем одной парой электронов. Увеличение кратности связи приводит к упрочению межатомной связи и к уменьшению длины связи

H_3C-CH_3 $E_{связи}$**(C–C) = 85** кДж/моль; **l(C–C) = 1,543** Å

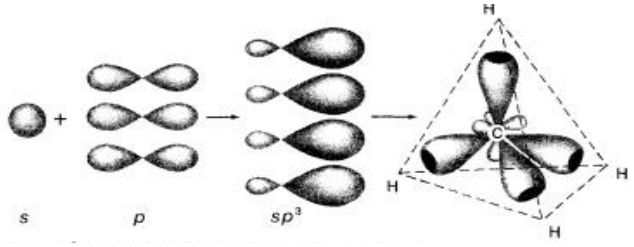
H_2C=CH_2 $E_{связи}$**(C=C) = 145** кДж/моль; **l(C=C) = 1,353** Å

HC≡CH $E_{связи}$**(C≡C) = 198** кДж/моль; **l(C≡C) = 1,205** Å

Для объяснения пространственного строения молекул используется представление о ***гибридизации*** валентных орбиталей в атоме в процессе образования им химических связей.

Под ***гибридизацией*** понимают процесс перестройки неравноценных по форме и энергии электронных облаков, приводящий к образованию гибридных облаков, одинаковых по форме и энергии. При этом число гибридных орбиталей равно числу исходных.

При гибридизации электронная энергия атома увеличивается (энергетически невыгодный процесс), но затрата энергии компенсируется с избытком по следующим причинам:



1. Гибридные орбитали из-за своей большей вытянутости в направлении связей полнее и глубже перекрываются с орбиталями связываемого атома, поэтому связи получаются более прочными и достигается бóльший выигрыш в энергии.

2. При возбуждении один из спаренных валентных электронов переходит на другую гибридную орбиталь, то есть увеличивается **ковалентность** атома (количество неспаренных электронов) и, следовательно, количество химических связей (энергетически выгодный процесс).

В зависимости от числа участвующих в гибридизации орбиталей различают следующие типы:

- ***sp-гибридизация*** – «смешение» одной ***s***-орбитали и одной ***p***-орбитали с образованием двух ***sp***-гибридных орбиталей, расположенных под углом 180° друг к другу.
- ***sp²-гибридизация*** - «смешение» одной ***s***-орбитали и двух ***p***-орбиталей с образованием трех ***sp***-гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° друг к другу.
- ***sp³-гибридизация*** - «смешение» одной ***s***-орбитали и трех ***p***-орбиталей с образованием четырех ***sp***-гибридных орбиталей, расположенных под углом 109°28’ друг к дру

Рис.4

Ионная связь – химическая связь между атомами, резко отличающимися по электроотрицательности (**ΔЭО > 1,7**). Взаимодействие сопровождается переносом электрона от менее электроотрицательного атома к более электро-отрицательному атому.

$$Na\cdot + \cdot Cl \rightarrow Na^{+}\,:Cl^{-} \quad (Na^{+}Cl^{-})$$

$$\Delta\mathbf{ЭО} = ЭО(Cl) - ЭО(Na) = 3{,}0 - 0{,}9 = \mathbf{2{,}1}$$

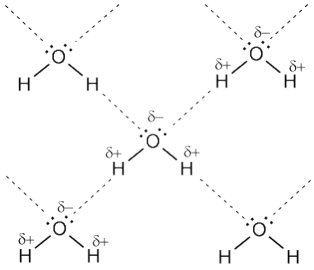
Атом, присоединивший электрон, становится отрицательно заряженным ионом (Cl^{-}) − ***анионом***; атом, отдавший электрон, становится положительно заряженным ионом (Na^{+}) – ***катионом***. Между ионами возникает электростатическое взаимодействие с образованием нейтральных молекул. Ион является ***точечным электрическим зарядом***, у которого, по закону Фарадея, электрическое поле по всем направлениям одинаково. Поэтому ионная связь обладает ***ненаправленностью*** и ***ненасыщаемостью***, в отличие от ковалентной связи.

Металлическая связь – химическая связь между атомами или ионами металла и относительно свободными общими валентными электронами («электронным газом»). В кристалле металла постоянно происходит обмен электронами потому, что у атомов много свободных валентных орбиталей и электроны слабо притягиваются ядрами атомов. Эти орбитали отдельных атомов перекрываются друг с другом, обеспечивая электронам способность свободно перемещаться между ядрами во всем объёме металла. В кристаллической решетке металлов электроны обобществлены. Они непрерывно перемещаются между положительно заряженными ионами, которые расположены в узлах

кристаллической решетки. При этом сравнительно небольшое число обобществленных электронов связывает большое число ионов.

Водородная связь – химическая связь между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом с неподеленной электронной парой (**F,O,N**) другой молекулы. Эта связь является разновидностью донорно-акцепторного взаимодействия, которая обуславливает её направленность. Процесс образования водородной связи при взаимодействии молекул воды можно представить схемой:

Энергия водородной связи составляет 8-40 кДж/моль, т.е. на порядок меньше энергии ковалентной связи, но этой энергии достаточно для ассоциации молекул.



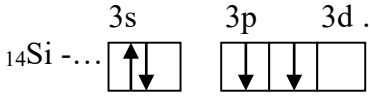
Примеры решения задач

Пример 1. Объясните механизм образования молекулы SiF_6 и иона $[SiF_6]^{2-}$

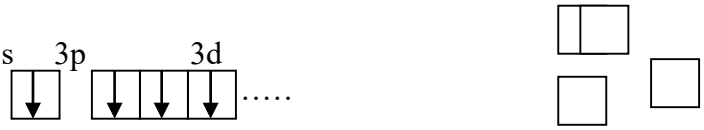
Решение. Приводим электронную формулу атома кремния: $_{14}Si\text{-}1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

Приводим графическую схему распределения электронов по энергетическим ячейкам в:

а) невозбужденном состоянии



б) при возбуждении $_{14}Si^*$



Четыре неспаренных электрона возбужденного атома кремния могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей с атомами фтора ($_9F$ – $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$), имеющему по одному неспаренному электрону с образованием молекулы.

Для образования иона $[SiF_6]^{4-}$ к молекуле SiF_4 присоединяются два иона F^- ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$), все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух валентных 3d-орбиталей атома кремния.