

ТЕМА: ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.

Учебно-целевые задачи: Уметь использовать МВС для характеристики химической связи в соединениях и некоторых свойств этих соединений.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Понятие о химической связи и механизме ее образования. Ковалентная связь и ее свойства: энергия, длина, насыщаемость, направленность, полярность.
2. Метод валентных связей. Валентность атома и его координационно-насыщенное, валентно-насыщенное и валентно-ненасыщенное состояние.
3. Дипольный момент связи и ее поляризуемость. Ионная связь.
4. Понятие о гибридизации атомных орбиталей и виды гибридных состояний атома: sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d^2 , sp^2d .
5. Водородная связь, механизм образования и ее роль в процессах ассоциации.

Химическая связь – это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Основным условием образования химической связи является понижение общей энергии E многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов, т.е. $A^{\text{атом}} + B^{\text{атом}} \rightarrow AB^{\text{молекула}}$

$$E_{AB} < E_A + E_B$$

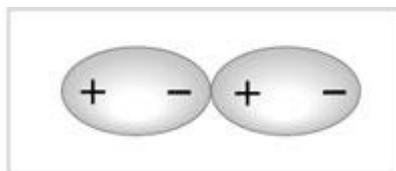
Различают 3 типа химической связи: ковалентная, ионная и металлическая.

Соединения с металлической связью имеют два важных отличия от ионно-ковалентных соединений:

1. Высокая электро- и теплопроводность,
2. Металлы – кристаллические вещества (исключение – ртуть).

Межмолекулярные связи (взаимодействия) носят как электростатический, так и донорно-акцепторный характер (орбитальное связывание). Среди межмолекулярных взаимодействий можно выделить **диполь-дипольное**. Очевидно, что два диполя будут ориентироваться относительно друг друга противоположными полюсами (рисунок 1).

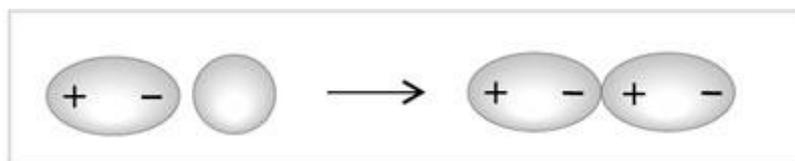
Рисунок 1



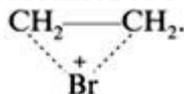
Наиболее ярким примером диполь-дипольного взаимодействия является водородная связь: $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H}$.

Другой тип межмолекулярного взаимодействия – **индукционное**. Любой диполь, безусловно, оказывает электростатическое воздействие на рядом находящиеся неполярные молекулы, вызывая их поляризацию (рисунок 2).

Рисунок 2



Например, неполярная молекула брома, подходя к π -облаку молекулы этилена, поляризуется так, что атакующим центром оказывается атом брома с частично положительным зарядом на нем. Об этом свидетельствует образование промежуточного бромониевого катиона:



Возможно межмолекулярное взаимодействие и между совершенно неполярными молекулами. Мы привыкли рассматривать электронную плотность как нечто неизменное во времени. Однако электронная плотность, как и атмосфера Земли, подвержена колебаниям (флуктуациям). Смещение электронной плотности у одного атома (образование мгновенного диполя) вызовет соответствующее смещение и у другого (рисунок 3).

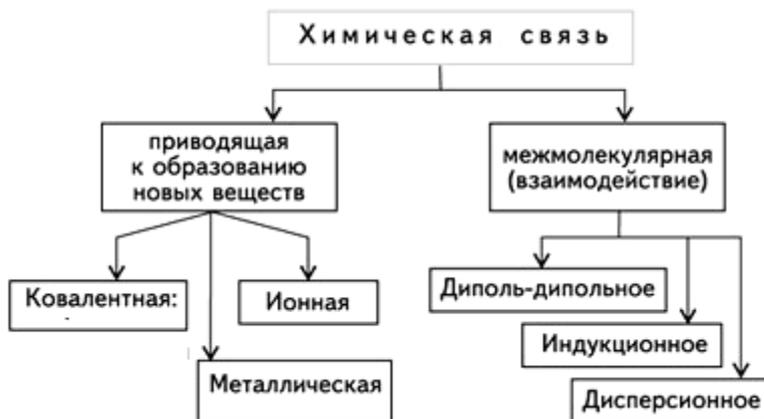
Рисунок 3



Следствием подобных сдвигов электронной плотности является взаимное притяжение атомов. Данное взаимодействие называется **дисперсионным** и позволяет объяснить возможность существования конденсированных фаз (жидкой и твердой) для совершенно неполярных

атомов и молекул, например для гелия. Все вышесказанное, касающееся типов химической связи, наглядно можно представить в виде следующей схемы (рисунок 4).

Рисунок 4



§1. Свойства химической связи

1. **Энергия связи.** Это та энергия, которая необходима для её разрыва; она всегда больше нуля. Энергия разрыва равна по величине, но противоположна по знаку энергии образования. Наиболее прочная связь в молекулах N_2 (945,3 кДж/моль) и CO (107,0 кДж/моль). Самая слабая связь между атомами азота в N_2O_3 (40,6 кДж/моль).

Экспериментально энергия разрыва определяется по закону Гесса.

2. **Длина связи.** Это расстояние между ядрами атомов, соединенных связью. Её можно экспериментально измерить с помощью рентгеноструктурного метода. Обычно длина ковалентной связи составляет 0,1 – 0,2 нм. Самая короткая связь в молекуле дейтериевого водорода HD (0,074 нм). Рекорд в длине связи принадлежит атомам гелия $He...He$ – 6,2 нм.

3. **Кратность (порядок) связи.** В различных теориях строения химической связи кратность определяют по-разному. В теории электронных пар Льюиса порядок связи – это число электронных пар, осуществляющих химическую связь. Порядок может быть целым и дробным.

Так порядок связи в O_2 равен 2, в молекулярном ионе $O_2^- = 2,5$, а в ионе $O_2^+ = 1,5$. Чем выше кратность связи, тем большее число электронов обеспечивает связь, и тем труднее её разорвать. Так, энергия тройной связи $HC \equiv CH$ 962 кДж/моль, двойной связи $H_2C = CH_2$ 712 кДж/моль и одинарной $H_3C - CH_3$ 369 кДж/моль. Чем выше кратность, тем короче связь.

4. **Полярность связи.** Она показывает, насколько электронная плотность смещена к одному из атомов. Способность атома смещать к себе электронную плотность химической связи называется электроотрицательностью. Самые электроотрицательные элементы – активные неметаллы: F, O, N, Cl; самые электроположительные – щелочные металлы. Чем больше разность электроотрицательностей атомов,

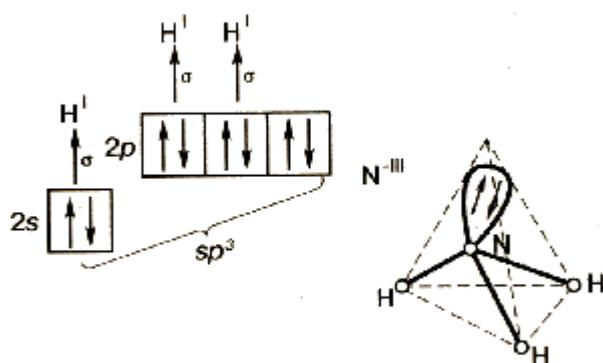
участвующих в химической связи, тем более полярна связь. Предельный случай полярной связи – ионная. Количественно величина полярности определяется **дипольным моментом** (μ), который равен произведению эффективного заряда на расстояние между атомами. $\mu = q \cdot l$. Единица измерения – дебай [$D = 3.3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м]. Чем больше дипольный момент, тем более полярна молекула.

	HCl	HBr	HI
μ, D	3.24	2.87	1.14

Дипольный момент уменьшается, т.к. уменьшается разница электроотрицательностей между атомами.

Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности)

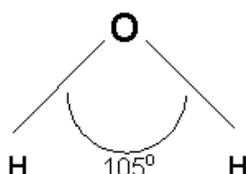
являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды.



На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы NH_3 и NF_3 имеют тетраэдрическую геометрию (с учетом неподеленной пары

электронов). Степени ионности связей азот–водород и азот–фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте NF_3 . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары.

5. **Угол связи.** Это угол между воображаемыми прямыми, соединяющими центры атомов.



§2. Ковалентная связь. Методы описания химической связи

Учёные Гейтлер и Лондон, рассматривая молекулу водорода сделали вывод о том, что связь образуется только в том случае, если спины

электронов разнонаправлены. А связь, образованная за счёт общей пары электронов, получила название *ковалентной*.

Существует 2 метода описания связи:

1. МВС – метод валентных связей, предложен американскими учёными Слейтером и Полингом;
2. ММО – метод молекулярных орбиталей (Малликен).

Основные положения МВС:

1. Связь возникает между двумя атомами при обобществлении двух электронов с разными спинами или один из атомов предоставляет пару электронов с противоположными спинами, а другой – свободную орбиталь. $A\downarrow + B\uparrow \rightarrow A\downarrow\uparrow B$ или $A\uparrow\downarrow + \square B \rightarrow A\downarrow\uparrow B$. Рассмотрим образование связи в молекуле CO

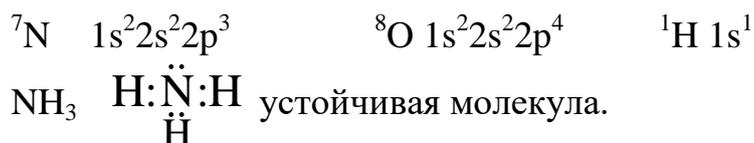
2. Связь возникает в том направлении, в котором перекрывание электронных облаков максимально.

3. Из двух орбиталей атома наиболее прочную связь образует та орбиталь, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

В соответствии с МВС ковалентная химическая связь имеет следующие свойства:

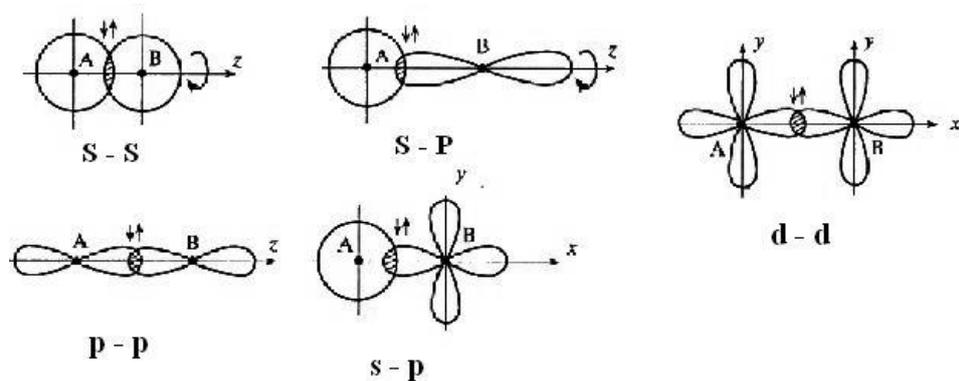
1. **Насыщаемость** обусловлена тем, что в образовании связи принимает участие только определённое количество электронов, как правило, единичных. Число возможных ковалентных связей зависит от числа неспаренных электронов на внешнем энергетическом подуровне у атома в возбужденном и невозбужденном состояниях и от числа свободных атомных орбиталей на внешних уровнях.

Различают насыщенные и ненасыщенные молекулы. Если сравним свойства молекул аммиака и монооксида азота, то заметим, что монооксид азот высоко химически активен вследствие наличия в молекуле свободного электрона.

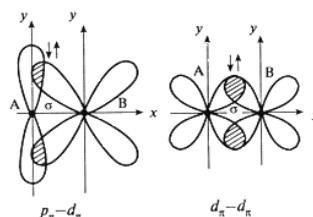


2. **Направленность** – свойство ковалентной связи располагаться таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков. Различают 3 вида ковалентной связи:

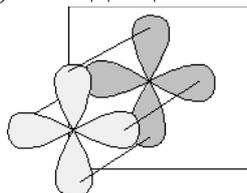
σ – связь – образуется по линии, соединяющей центры атомов,



π – связь – возникает в направлении перпендикулярном линии соединяющей центры атомов,



δ – связь образуют d-облака, находящиеся в параллельных плоскостях.



Направление связи обуславливает пространственную структуру (геометрическое строение) молекулы.

3. **Полярность связи.** Все молекулы с разными элементами более или менее полярны. Электронная пара связи смещается к более электроотрицательному элементу. Условный заряд, возникающий на атомах при образовании связи, называется *эффективным зарядом*. Он устанавливается экспериментально. В молекуле HCl степень ионности составляет 18%. В молекуле NaCl ионная связь составляет 80%. Поэтому ковалентная связь подразделяется на ковалентную неполярную (частичный заряд $\delta \approx 0$) H_2 , O_2 , F_2 ; ковалентную полярную ($\delta \neq 0$) и, как крайний случай, при $\delta \approx 1$ – ионная. Т.к. ионная связь имеет свои особенности, этот тип химической связи выделяют.

§3. Ионная связь

Ионная связь отличается от ковалентной полярной тем, что она **ненаправлена и ненасыщаема**.

Ионная связь осуществляется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных частиц. Ионная связь не обладает **направленностью**, т.к. электростатическое поле иона имеет сферическую симметрию. Однако, в кристаллическом (нерастворенном виде) практически вокруг каждого иона расположено (скоординировано) ограниченное число

противоионов, которое определяется в основном соотношением размеров ионов разного знака и не зависит от его заряда.

Центральный ион не компенсируется одним ионом противоположного знака, т.е. его поле действует по всем направлениям, поэтому связь **ненасыщаема**.

Отсутствие этих свойств обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т.е. к соединению друг с другом. Поэтому химические формулы ионных соединений отражают лишь простейшее соотношение между числом атомов элементов, входящих в состав такой ассоциации.

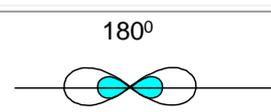
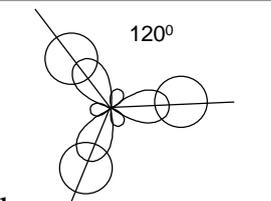
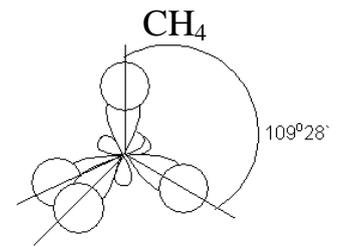
§4. Гибридизация атомных орбиталей

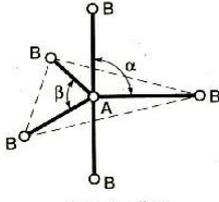
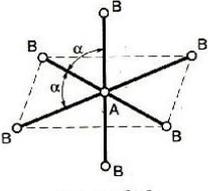
Итак, как было отмечено в начале, молекула образуется лишь в том случае, когда общая энергия молекулы меньше, чем энергия отдельных атомов.

Учёные Слейтер и Полинг предложили концепцию о гибридизации. Согласно ей в образовании ковалентной связи участвуют не «чистые», а так называемые «гибридные», усреднённые по форме и размерам, а, следовательно, и по энергии, орбитали. Число таких орбиталей равно числу исходных орбиталей.

Гибридные орбитали вследствие особой симметрии в образовании π -связей участия не принимают.

Таблица 1. Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
sp	линейная	180°	$BeCl_2$ 
sp^2	треугольная	120°	BCl_3 
sp^3	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	CH_4 
sp^3d	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	PCl_5

			 <p style="text-align: center;">$AB_5 (sp^3d)$</p>
sp^3d^2	октаэдрическая	90°	 <p style="text-align: center;">SF_6 $AB_6 (sp^3d^2)$</p>

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- находят центральный атом и определяют число σ -связей (по числу концевых атомов);
- определяют степени окисления атомов в частице;
- составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы

§6. Геометрические формы молекул

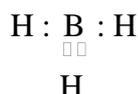
Когда говорят о формах молекул, прежде всего имеют в виду взаимное расположение в пространстве ядер атомов. О форме молекулы имеет смысл говорить, когда молекула состоит из трех и более атомов (два ядра всегда находятся на одной прямой). Форма молекул определяется на основе теории отталкивания валентных (внешних) электронных пар. Согласно этой теории молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних

электронных пар минимально (принцип минимума энергии). При этом необходимо иметь в виду следующие утверждения теории отталкивания.

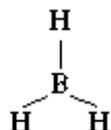
1. Наибольшее отталкивание претерпевают неподеленные электронные пары.
2. Несколько меньше отталкивание между неподеленной парой и парой, участвующей в образовании связи.
3. Наименьшее отталкивание между электронными парами, участвующими в образовании связи. Но и этого бывает недостаточно, чтобы развести ядра атомов, участвующих в образовании химических связей, на максимальный угол.

В качестве примера рассмотрим формы водородных соединений элементов второго периода: BeH_2 , BH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , NH_3 , H_2O . Начнем с определения формы молекулы BeH_2 . Изобразим ее электронную формулу: **$\text{H}:\text{Be}:\text{H}$** , из которой ясно, что в молекуле отсутствуют неподеленные электронные пары. Следовательно, для электронных пар, связывающих атомы, есть возможность оттолкнуться на максимальное расстояние, при котором все три атома находятся на одной прямой, т.е. угол HBeH составляет 180° .

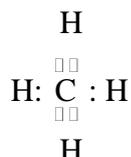
Молекула BH_3 состоит из четырех атомов. Согласно ее электронной формуле в ней отсутствуют неподеленные пары электронов:



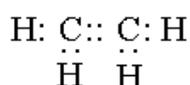
Молекула приобретет такую форму, при которой расстояние между всеми связями максимально, а угол между ними равен 120° . Все четыре атома окажутся в одной плоскости – молекула плоская:



Электронная формула молекулы метана выглядит следующим образом:



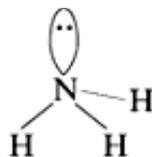
Все атомы данной молекулы не могут оказаться в одной плоскости. В таком случае угол между связями равнялся бы 90° . Есть более оптимальное (с энергетической точки зрения) размещение атомов – тетраэдрическое. Угол между связями в этом случае равен $109^\circ 28'$. Электронная формула этена имеет вид:



Естественно, все углы между химическими связями принимают максимальное значение – 120° .

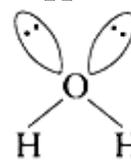
Очевидно, что в молекуле ацетилена все атомы должны находиться на одной прямой: $\text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H}$

Отличие молекулы аммиака NH_3 от всех предшествующих состоит в наличии в ней неподеленной пары электронов у атома азота. Как уже указывалось, от неподеленной электронной пары более сильно отталкиваются электронные пары, участвующие в образовании связи. Неподеленная пара располагается симметрично относительно атомов водорода в молекуле аммиака:



Угол HNN меньше, чем угол HCH в молекуле метана (вследствие более сильного электронного отталкивания).

В молекуле воды неподеленных пар уже две: $\text{H} : \overset{\square\square}{\underset{\square\square}{\text{O}}} : \text{H}$



Этим обусловлена угловая форма молекулы:

Как следствие более сильного отталкивания неподеленных электронных пар, угол HOH еще меньше, чем угол HNN в молекуле аммиака. Приведенные примеры достаточно наглядно демонстрируют возможности теории отталкивания валентных электронных пар. Она позволяет сравнительно легко предсказывать формы многих как неорганических, так и органических молекул.

§7. Водородная связь

Водородная связь – это разновидность ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму.

Если водород в соединении взаимодействует с сильно электроотрицательным элементом (F, O, N, S, Cl), то он может образовывать дополнительную связь с этим атомом.

Энергия водородной связи невелика 8...40 кДж/моль, поэтому она легко образуется и легко разрушается.



40 кДж/моль

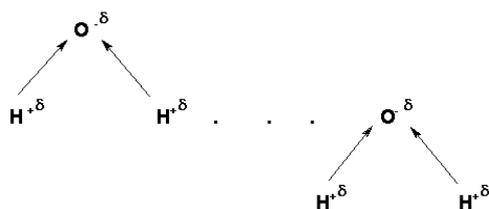
20 кДж/моль

8 кДж/моль

С уменьшением электроотрицательности атома, энергия связи также уменьшается.

Так при образовании молекулы воды, ковалентная связь $\text{O} - \text{H}$ сильнополяризована за счёт электроотрицательности атома кислорода. Электронное облако связи смещено к кислороду, и вследствие этого, кислород приобретает эффективный отрицательный заряд $-\delta$, а водород $+\delta$, т.е. водород почти лишается электронного облака. Между H одной молекулы

и О другой молекулы возникает электростатическое притяжение и , как следствие, водородная связь.

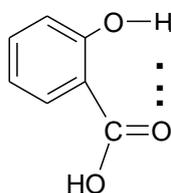


Образуется молекула состава $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Благодаря водородным связям температура плавления и кипения в таких соединениях значительно выше, чем у аналогичных соединений без водородных связей.

Водородная связь бывает двух видов:

1. Внутримолекулярная – связь, образованная между атомами одной молекулы



2. Межмолекулярная – между атомами разных молекул. За счёт таких связей удерживаются спирали белков, нуклеиновых кислот.

