

Химической связью называется взаимодействие электронных облаков связываемых частиц (атомов, ионов), приводящих к уменьшению полной энергии частиц и к устойчивости системы.

Природа химической связи едина и обусловлена электрическим происхождением. Химическое взаимодействие обусловлено обменно-спиновым взаимодействием между электронами атомов, участвующих в образовании химической связи. Различают следующие основные типы химических связей:

- ионная (электровалентная, гетерополярная);
- ковалентная (атомная, гомеополярная), в том числе донорно-акцепторная (координационная);
- металлическая (существует в металлах);
- межмолекулярное взаимодействие (в том числе водородная связь).

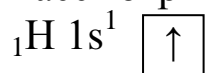
В общем случае характер связи определяется различием величин их электроотрицательности атомов элементов, которая представляет собой сумму энергий ионизации элемента и его сродства к электрону. Причем, чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем больше и степень ионности (полярность) образующейся связи, которую обычно оценивают в процентах.

Ковалентная связь

Теорию ковалентной связи предложили в 1916 г. Льюис и Ленгмюр на основе теории строения электронной оболочки Н. Бора.

Согласно этой теории, атомы в молекуле связаны между собой за счет образования общих электронных пар. При этом количество электронов, отдаваемых атомами для образования связывающих пар, определяет их степень окисления.

Рассмотрим образование ковалентной связи в молекуле водорода.

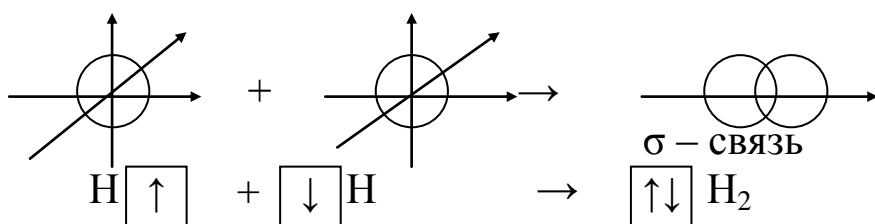


Графически: $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H} : \text{H}$ или $\text{H}-\text{H}$.

Общая электронная пара принадлежит обоим атомам. При этом происходит перекрывание электронных облаков связываемых атомов. В перекрывании могут участвовать электронные облака неспаренных электронов с *антипараллельными* спинами.

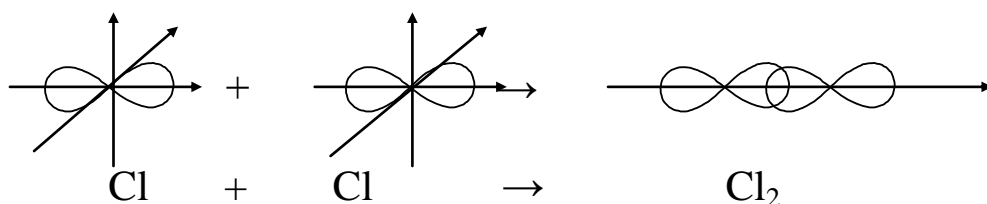
Схемы перекрывания электронных облаков.

В молекуле H₂



Область перекрывания электронных облаков – это область высокой плотности отрицательного заряда, который притягивает положительно заряженные ядра атомов.

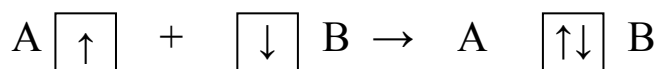
В молекуле Cl₂



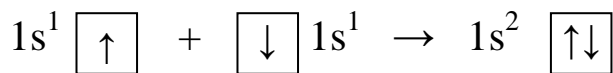
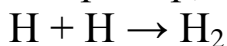
Механизмы образования ковалентной связи

Различают обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи.

Обменный механизм (механизм спаривания): общая электронная пара образуется за счет двух неспаренных электронов, поставляемых двумя разными атомами.



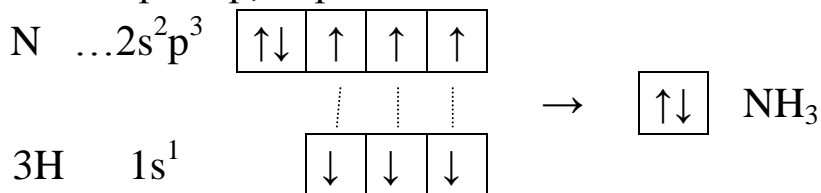
Например, образование молекулы водорода H₂:



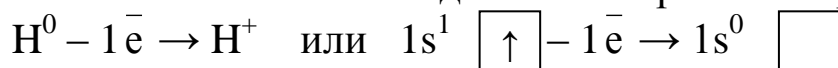
Донорно-акцепторный механизм: общая электронная пара образуется за счет неподеленной электронной пары одного атома (*донор*) и вакантной атомной орбитали другого атома (*акцептор*).



Например, образование иона аммония NH_4^+ :



Таким образом, в молекуле аммиака NH_3 между азотом и водородом три ковалентные связи, образованные по обменному механизму. У атома азота имеется неподделенная пара s-электронов.

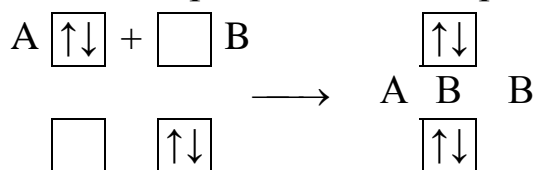


Ион водорода H^+ имеет свободную атомную орбиталь.



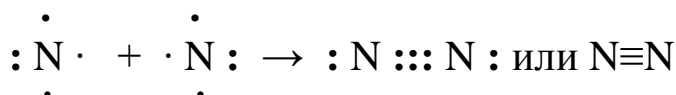
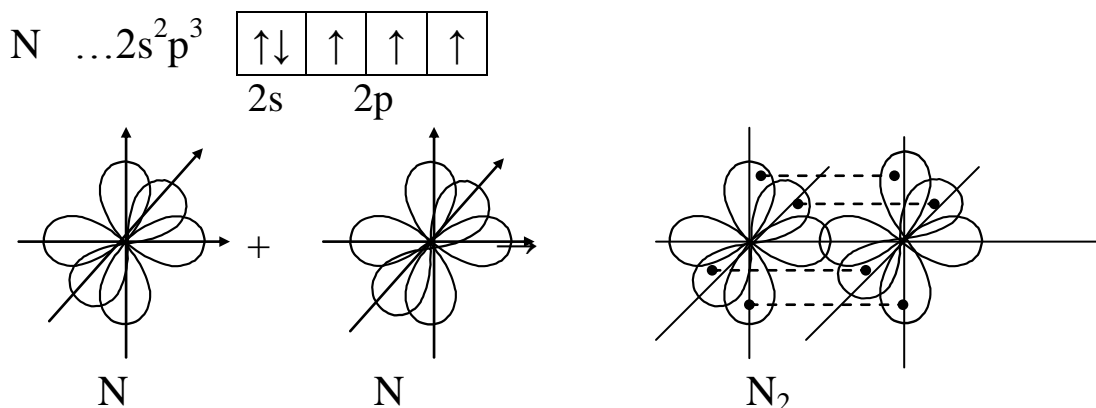
H^+ – акцептор; N – донор.

Дативный механизм: атомы элементов А и В являются одновременно и донорами, и акцепторами электронных пар.



Пример 1. Указать тип химической связи в молекуле азота N_2 . Привести схему перекрывания электронных облаков.

Решение. Согласно электронному строению атома азота на внешнем энергетическом уровне находятся 3 неспаренных p-электрона, которые и участвуют в образовании связи.



Метод валентных связей

Основные положения методы валентных связей (МВС):

связывающее звено между атомами – общие электронные пары, образование которых вызывает повышение концентрации электронной плотности (причина связи);

обобщаться могут лишь неспаренные электроны, имеющие антипараллельные спины;

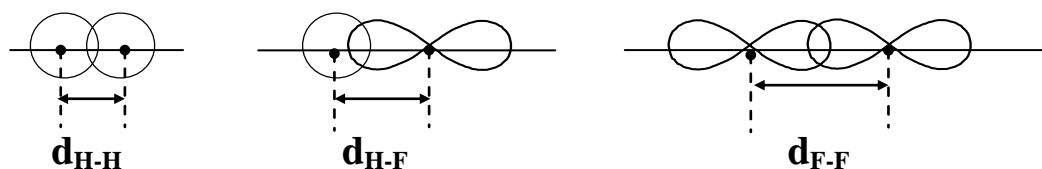
образующаяся связь – двухцентровая, и пара электронов находится на энергетическом уровне, общем для всей молекулы;

общая пара является единицей химической связи (единица валентности каждого из двух атомов), т.е. число общих электронных пар определяет число валентных связей.

Основные характеристики химической связи.

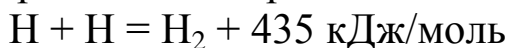
Длина связи d – это расстояние между центрами атомов в молекуле АВ, образующих химическую связь. Для приближенного вычисления длины связи можно применить соотношение, основанное на допущении, что каждый атом вносит постоянный вклад в межъядерное расстояние (Å – ангстрем или нм – нанометр):

$$d_{A-B} = (d_{A-A} + d_{B-B}) / 2.$$



Энергия связи – это энергия, которая выделяется при образовании или поглощается при разрыве химической связи (кДж/моль). Энергия является мерой прочности химической связи.

Например, энергия связи в молекуле водорода равна 435 кДж/моль. Это значит, что при образовании 1 моль газообразного водорода из изолированных атомов по уравнению



выделяется 435 кДж. Такое же количество энергии должно быть затрачено на распад 1 моль H_2 до атомарного состояния.

Основные свойства ковалентной связи.

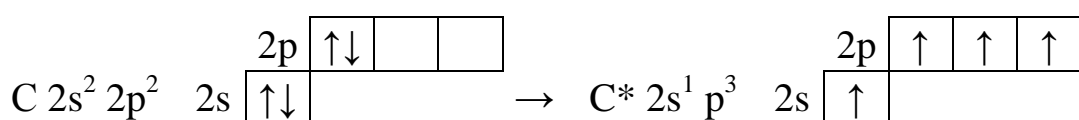
Направленность. Согласно идее Полинга связи образуются в направлении максимального перекрытия электронных облаков вдоль линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов.

Конфигурация молекулы из двух и более атомов определяется взаимным расположением атомных орбиталей (АО), участвующих в

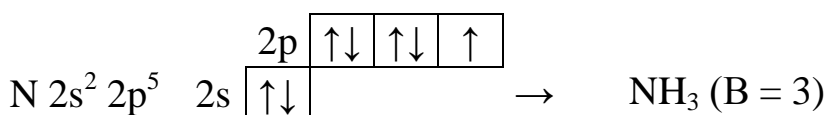
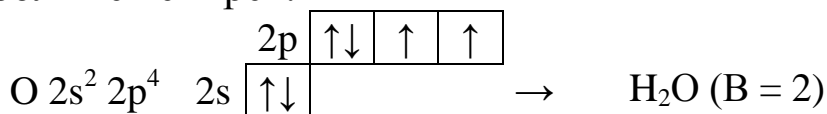
образовании химической связи. Например, угловая структура H_2O легко объясняется с учетом направления $2p$ -орбиталей кислорода (они направлены под углом 90°). Увеличение угла до 105° объясняется эффектом расталкивания электронных облаков и ядер водорода. Аналогично структура NH_3 в виде тетраэдра объясняется участием в связи трех $2p$ -АО атома азота, направленных под углом друг к другу в 90° .

Насыщаемость ковалентной связи. Причина насыщаемости – ограниченное число неспаренных электронов и принцип Паули. Атомы элементов могут образовывать строго определённое число химических связей.

При определении валентности необходимо учитывать возможность возбуждения электронов. Например:

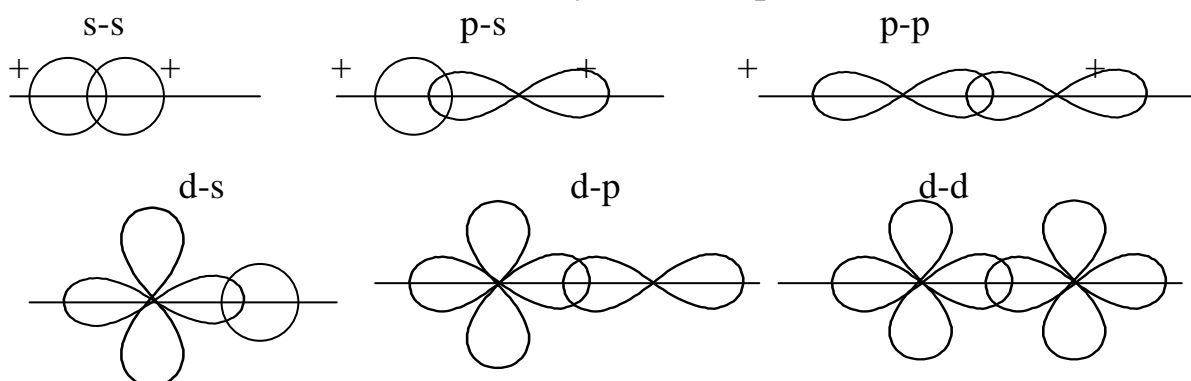


Отсюда валентность всех элементов II периода не может быть больше четырех.

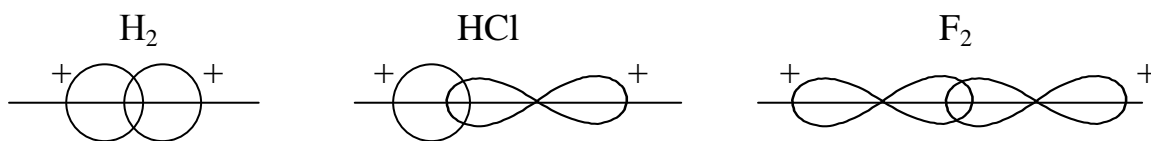


Типы ковалентной связи. Химические связи различаются по прочности и по типу перекрывания электронных облаков. В зависимости от этого они получили названия ординарных (одинарных) и кратных – σ , π и δ – связей.

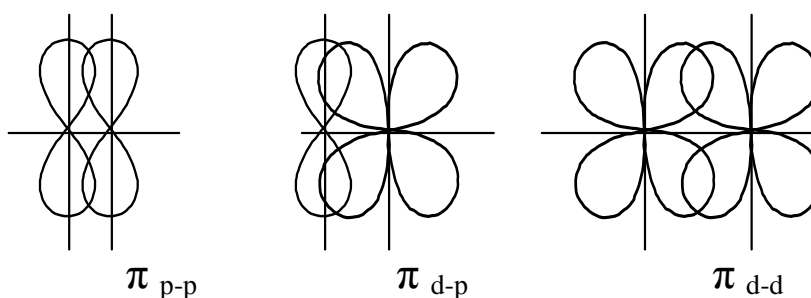
σ -связь – ординарная химическая связь. При образовании ее максимальное перекрывание электронных облаков происходит по линии, соединяющей два взаимодействующих ядра:



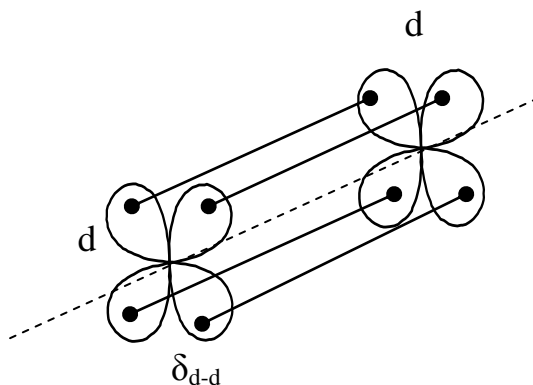
Например,



π -связь располагается перпендикулярно оси, связывающей ядра атомов. π -связи не могут образовывать s-АО. При π -связи перекрывание электронных облаков происходит в двух местах:



δ -связь. d-АО перекрываются всеми своими «лепестками», как бы входя друг в друга:



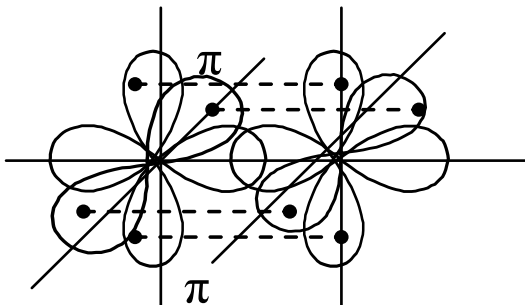
Кратность связи. В соответствии с принципами минимума энергии сначала образуется σ -связь. σ -связей у данного атома может быть столько, сколько атомов в молекуле соединено с ним. Например, в H_2 , F_2 – одна σ -связь, в NH_3 – три, в CH_4 – четыре и т. д. Если после образования σ -связей еще остались неспаренные электроны, то они образуют π -связь или δ -связь. s-АО π -связи не образуют, так как на s-орбиталях может быть только один неспаренный электрон, и он используется на σ -связь.

Между двумя атомами может быть одна σ -связь и несколько π - или δ -связей. Чем больше неспаренных электронов, тем больше образуется связей. С образованием каждого нового вида связи происходит упрочение ее между атомами.

Рассмотрим молекулу N_2 :

1) (одна) σ_{p-p} -связь [$\sigma_{p_x-p_x}$];

2) (две) π_{p-p} -связи [$\pi_{p_y-p_y}$ и $\pi_{p_z-p_z}$].



N_2 – очень прочная, жесткая молекула. Энергия разрыва связи высокая – 940 кДж/моль. Для сравнения, энергия связи $E_{св(H-H)} = 423$ кДж/моль. π -связи – двойные связи. Кратность химической связи определяется числом электронных пар, больше одной, и характеризует ее прочность. Различают двойные, тройные связи. Однако они не являются суммой ординарных связей.

Например:

– связь:	$N-N$	$N=N$	$N\equiv N$	$C-C$	$C=C$	$C\equiv C$
– энергия связи (кДж/моль):	38	97,6	225	82,6	144,6	199,6

Из этих данных следует, что связь $N\equiv N$ прочнее утроенной ординарной связи $N-N$ ($38,4 \cdot 3 = 115,2$ ккал/моль), а $C\equiv C$ слабее утроенной ординарной связи $C-C$.


Полярность ковалентной связи. Полярная ковалентная связь – связь со смещением связывающей пары электронов к более электроотрицательному атому. Если атомы одинаковы по электроотрицательности, то электронная плотность распределяется симметрично относительно ядер. В этом случае ковалентная связь неполярная: H_2 , F_2 , N_2 , O_2 . Если же электроотрицательность различна, то электронная плотность связывающих электронов будет смещена в сторону более электроотрицательного атома. Это смещение тем больше, чем больше разность электроотрицательностей. Такая ковалентная связь является полярной.

Электроотрицательность – это способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи (по определению Л. Полинга). Величина ЭО должна меняться с изменением степени окисления элементов (условного заряда, вычисленного из предположения, что молекулы состоят из отдельно взятых ионов).

Пример 2. В каком из соединений галогеноводородов связь является наиболее полярной?

Решение. Найдем разность относительных электроотрицательностей атомов галогенов и водорода.

	Н—F		Н—Cl		Н—Br		Н—I	
ЭО	2,1	4,0	2,1	3,0	2,1	2,8	2,1	2,6
Δ ЭО	1,9		0,9		0,7		0,5	



Полярность связи уменьшается

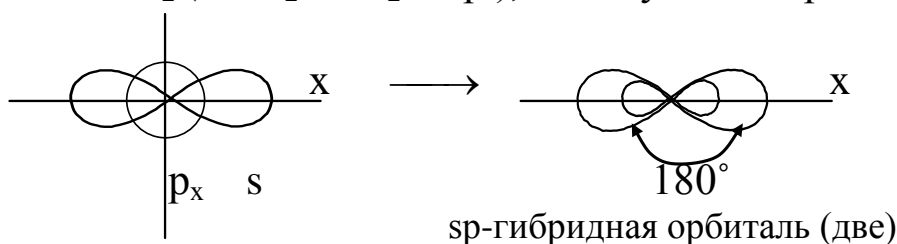
Чем больше разность величин ЭО связанных атомов, тем больше полярность связи.

Ответ. В молекуле HF наиболее полярная связь.

Гибридизация атомных орбиталей и типы гибридизации. Согласно теории гибридизации атомных орбиталей в атоме возникают новые, смешанные (равноценные) орбитали (например, sp , pd и др.), более выгодные для образования химических связей с другими атомами.

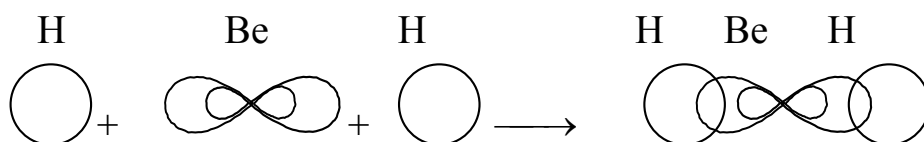
Тип гибридизации зависит от вида и количества АО. Тип гибридизации определяет геометрическую структуру молекул.

sp -гибридизация. Рассмотрим соединения бериллия BeX_2 ($BeCl_2$, BeH_2). Бериллий в основном состоянии ($1s^2 2s^2$) не имеет неспаренных электронов и по МВС, с позиции спиновой теории валентности, не может образовать химических связи. Однако у бериллия много соединений типа BeX_2 ($BeCl_2$, BeH_2 и др.), молекулы которых линейны.

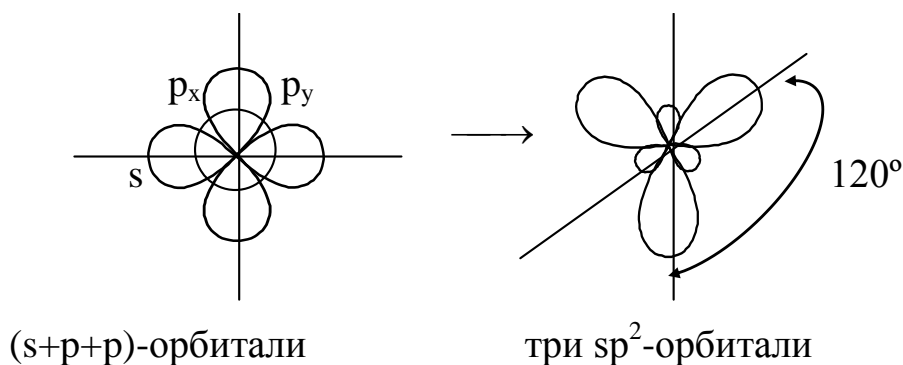


Для объяснения этого факта принимаем, что происходит возбуждение $Be \rightarrow Be^*$ ($2s^2 \rightarrow 2s2p$) с образованием двух неспаренных электронов. ($2s$ и $2p$) дают с двумя электронами s -типа двух атомов водорода или двумя электронами p -типа атомов хлора две связи. Если исходить из указанного вида АО и учитывать, что связи образуются по принципу максимального перекрытия орбиталей, то молекула $BeCl_2$ должна быть угловой и связи $Be-Cl$ должны быть неравноценными, однако они оди-

наковы. Произошла гибридизация s- и p-АО орбиталей с образованием двух новых гибридных sp-орбиталей. Эти sp-АО должны находиться под углом 180° , т. к. только тогда взаимодействие между ними минимально, только тогда между ними минимум перекрывания. Две гибридные s-орбитали образуют две σ -связи с водородом. BeH_2 и все молекулы галогенидов Be и щелочноземельных металлов имеют линейное строение.

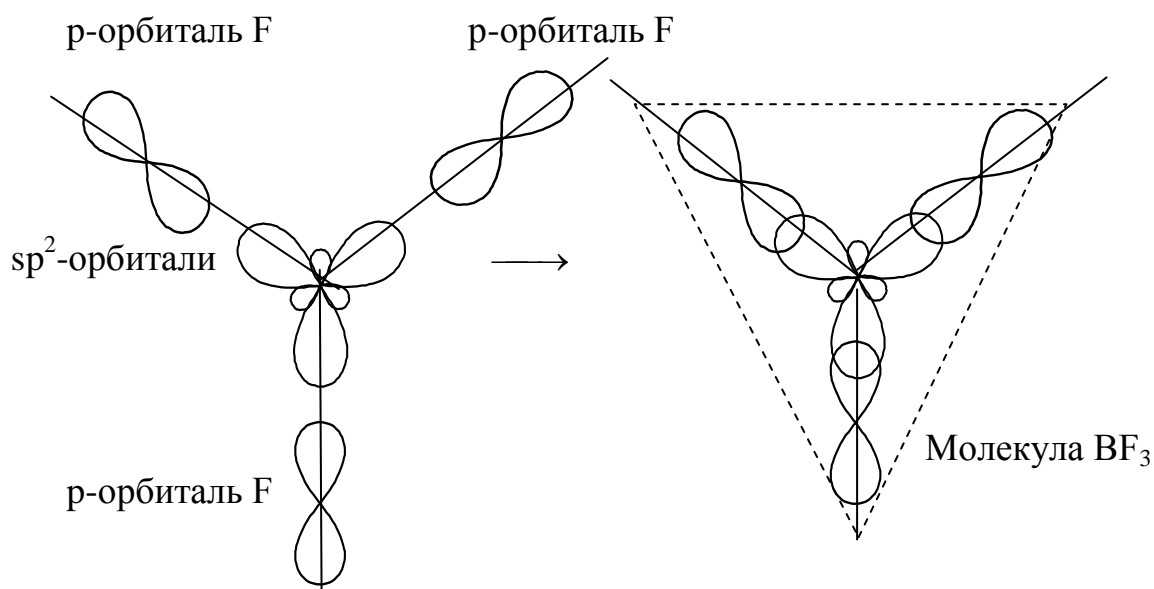


sp^2 -гибридизация. Участвует в гибридизации одна s- и две p- орбитали. При sp^2 -гибридизации образуются три σ -связи.

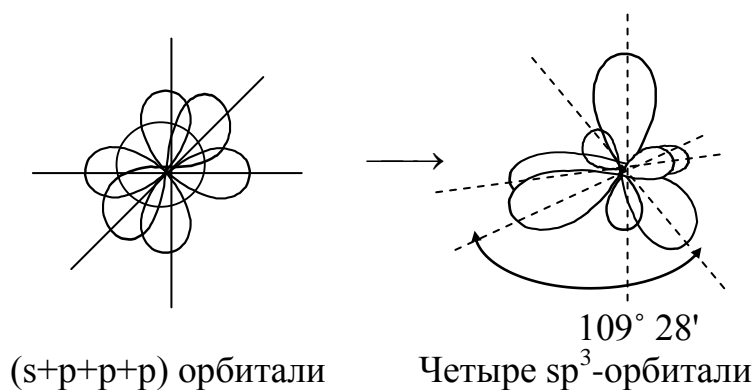


Пример 3. Как образуется связь в молекуле BF_3 ?

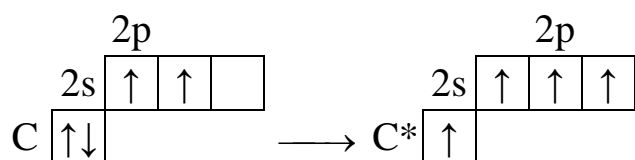
Решение. В невозбужденном состоянии атом бора имеет один p – неспаренный электрон ($1s^2 2s^2 2p^1$). В возбужденном состоянии ($1s^2 2s^1 2p^2$) все три электрона ($1s, 2p_x, 2p_y$) имеют одинаковый спин, а отсюда следует, что они должны располагаться так, чтобы был минимум перекрывания. В результате гибридизации АО бор образует только плоские соединения типа BX_3 , которые имеют связи B-X, равноценные и расположенные под углом 120° . Все гибридные АО имеют одинаковую долю s и p характера: при sp^2 -гибридизации. Молекулы $\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{AlF}_3, \text{AlCl}_3$ – примеры соединений, имеющих sp^2 -гибридные орбитали.



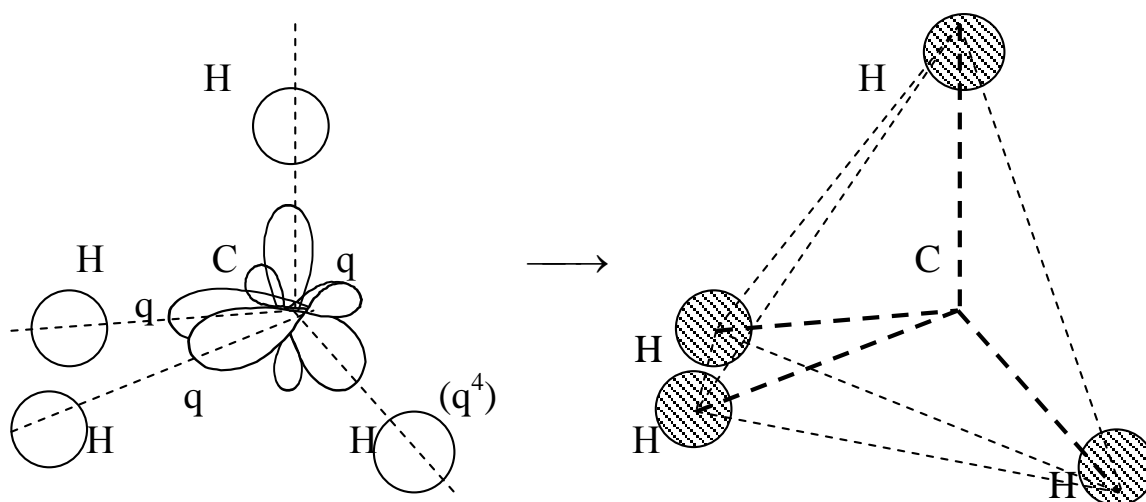
sp³-гибридизация. Участвует в образовании четырех гибридных орбиталей 3р- и одной s-орбитали.



Рассмотрим атом углерода. В основном состоянии он имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. В возбужденном состоянии $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Электронная конфигурация меняется так, что появляются четыре неспаренных электрона:



Тип гибридизации sp³ - определяет форму молекулы в виде тетраэдра. Например, молекула метана CH₄ – правильный тетраэдр и все связи равноценны:



Ионная связь

Ионная связь осуществляется как процесс образования разноименных ионов и последующим взаимодействием их согласно электростатической теории химической связи.

Способность нейтральных атомов образовывать простые ионы зависит от электронной структуры атома и может быть оценена энергией ионизации, сродством к электрону или величиной относительной электроотрицательности.

Простые катионы легче всего образуют щелочные металлы, т.е. s-элементы I группы, т.к. они имеют низкую энергию ионизации. Простые анионы легче всего образуют p-элементы VII группы, т.е. галогены, ввиду высокого сродства к электрону.

Электрические заряды ионов характеризуют стехиометрический состав соединения, т.е. характеризуют, в каком соотношении взаимодействуют ионы или атомы.



Электрическое поле иона обладает сферической симметрией. Вследствие этого два иона противоположного знака могут взаимодействовать друг с другом по любому направлению силовых линий. В этом заключается *ненаправленность* ионной связи.

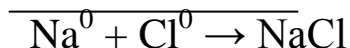
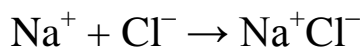
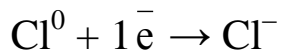
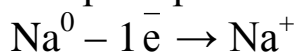
Взаимодействие двух ионов противоположного знака не приводит к полной компенсации всех силовых линий, поэтому каждый ион

может притягивать противоположные ионы и по другим направлениям. Это свойство называется *ненасыщенностью* ионной связи.

Вследствие ненаправленности ионной связи каждый ион стремится взаимодействовать с максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов, устойчивость системы достигается лишь при определенной координации ионов. Координационное число определяется числом ионов противоположного знака вокруг центрального иона.

Типично *ионные* соединения – это галогениды щелочных металлов.

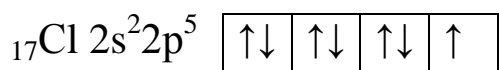
Например:



Задача 14. Укажите элемент, который может образовывать ковалентную неполярную, ковалентную полярную и ионную связь.

Решение. Таким элементом должен быть неметалл, так как речь идет о ковалентной связи, и с большим значением ЭО (в случае образования ионной связи разность ЭО неметалла и металла должна быть больше 1,7 – *степень ионности* связи).

Для этой цели подходят галогены, так как они обладают большим значением ЭО. Например, ${}_{17}\text{Cl}$ (ЭО=3,0).



В молекуле Cl_2 : $\text{Cl} : \text{Cl}$ – неполярная ковалентная связь, $\Delta\text{ЭО} = 0$;

В молекуле HCl : $\text{H}^+ : \text{Cl}^- :$ – полярная ковалентная связь, $\Delta\text{ЭО} = 0,9$;

В молекуле NaCl : $\text{Na}^+\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^-$ – ионная связь, $\Delta\text{ЭО} = 2,1$.

Металлическая связь

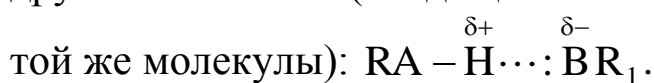
Металлы – твердые кристаллические вещества (кроме ртути). В узлах кристаллической решетки металлов находятся положительные

ионы и атомы металлов, а между ними – валентные электроны. Они свободно перемещаются по всему объему кристалла, поэтому их называют *свободными* или *электронным газом*.

Связь между положительными ионами металлов и свободными электронами в кристаллической решетке называется *металлической связью*.

Водородная связь

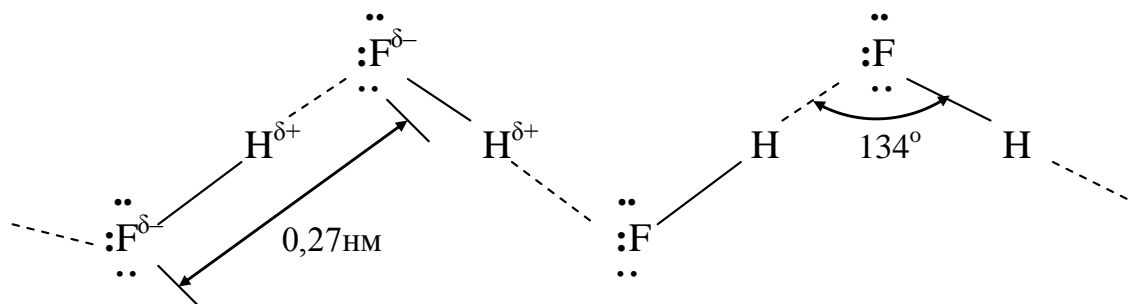
Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что атом водорода способен соединиться одновременно с двумя другими атомами (входящими в состав разных молекул или одной и той же молекулы):



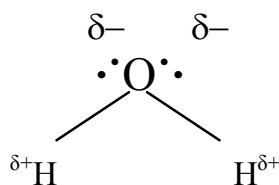
С одним из атомов (А) водород обычно связан значительно сильнее (за счет ковалентной связи), чем с другим (В). Последняя связь получила название водородной. Ее обычно изображают точками или пунктиром.

Водородная связь по прочности превосходит межмолекулярное взаимодействие, и ее энергия составляет 8-40 кДж/моль. Однако она обычно на порядок слабее ковалентной связи. Водородная связь характерна для соединений водорода с наиболее электроотрицательными элементами: фтором (25-40 кДж/моль), кислородом (13-29 кДж/моль), азотом (8-21 кДж/моль) и в меньшей степени хлором и серой.

Водородная связь весьма распространена и играет важную роль при диссоциации молекул, в процессах кристаллизации, растворения, образования кристаллогидратов, электролитической диссоциации и других важных физико-химических процессах. Например, в твердом, жидком и даже в газовом состоянии молекулы фторида водорода HF ассоциированы в зигзагообразные цепочки, что обусловлено водородной связью:



Молекула воды может образовывать четыре водородные связи, так как имеет два атома водорода и две несвязывающие электронные пары.



Эта способность молекулы воды обуславливает строение воды и льда.

Водородная связь играет большую роль в химии органических соединений, полимеров, белков. Вследствие непрочности водородные связи легко возникают и легко разрываются при обычной температуре, что весьма существенно для биологических процессов.

Задачи для самостоятельного решения

1. Как называется механизм образования ковалентной химической связи за счет перекрывания электронных облаков? Почему?

2. С учетом положения в периодической системе укажите, какие из элементов – фтор, сера, фосфор, хлор, кремний, азот, мышьяк, теллур – проявляют одинаковую валентность в соединениях с водородом.

3. С учетом структуры внешнего энергетического уровня атомов фтора и хлора объясните различия в валентности фтора (только 1) и хлора (1, 3, 5, 7).

4. Запишите электронные и графические формулы следующих молекул: HF, H₂O, NH₃.

5. Какую форму имеют молекулы BeCl₂, BCl₃, CH₄? Ответ мотивируйте с использованием представлений теории гибридизации.

6. Укажите, молекулы каких соединений способны ассоциироваться за счет образования водородной связи: а) H₂O; б) HF; в) CH₃CH₂OH.

7. Приведите механизм образования химической связи в молекулах и ионах: а) NH₃, NH₄⁺; б) BF₃, BF₄⁻.

8. На основании принципа наименьшей энергии напишите, в какой последовательности будут заполняться электронами атомные орбитали: 4s, 5p, 6s, 3d, 4p.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы. 4-е изд., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2002. – 480с. – ISBN 5-7864-0142-1.
2. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков А.В. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы: Учеб. пособ. – М.: МГУ, ЛКИ, 2015. – 472с. – ISBN 978-5-19-010989-4.
3. Хомченко Г.П., Хомченко И.Г. Задачи по химии для поступающих в вузы. 4-е изд., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2002. – 272с. – ISBN 5-7864-0143-X, 5-94368-004-7.
4. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560. – ISBN 5-7107-2553-6.
5. Шиманович И.Е., Павлович М.Л. и др. Общая химия в формулах, определениях, схемах. – Минск: «Полымя», 1996. – 528с.
6. Егоров А.С. и др. Химия. Пособие-репетитор. 29-е изд. – Ростов-н/Д: Феникс, 2010. – 762с.
7. Слета Л.А. Химия: Справочник для студентов и абитуриентов. – Харьков: Фолио, 2000. – 496с. – ISBN 966-03-0769-1; ISBN 5-17000016-2.
8. Пенина В.И., Афанасьева О.Ю., Лаврентьева О.В. Общая химия для поступающих в вузы: Учеб. пособ. – Самара: СамГТУ, 2015. – 116с.
9. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособ. для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 24-е стереотипное – М.: Интеграл-Пресс, 2009. – 240 с.
10. Романцева Л.М. и др. Сборник задач по общей химии. – М.: Высш. шк., 1997.
11. Самоучитель решения задач по общей химии: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, И.Б. Костылева, Л.А. Медовщикова. – Самара: СамГТУ, 2010. – 260 с.
12. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 404 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1495-8.
13. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 234 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1479-2.