

### 3. Химическая связь и строение молекул

#### *Теории химической связи*

На всех этапах развития химии вопросам химической связи уделялось много внимания и создавались теории в соответствии с общими представлениями в науке своего времени. В начале XIX века была известна только одна количественная характеристика атома - масса, возникла гравитационная теория Бертолле (образование химической связи объяснялось взаимодействием масс атомов). Она сменилась электрохимической теорией (Берцелиус). В ней считалось, что все атомы имеют положительный и отрицательный полюса, причем у одних атомов преобладает положительный заряд (электроположительные атомы), у других - отрицательный (электроотрицательные атомы). Атомы с противоположными зарядами притягиваются, образуя молекулу. К середине XIX в. был накоплен большой экспериментальный материал, который противоречил этой теории. Например, она не могла объяснить существование двухатомных молекул, образованных одинаковыми атомами с одноименными зарядами ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ). Противоречило теории замещение в органических соединениях электроположительного водорода на электроотрицательный хлор. От этой теории пришлось отказаться. Большим вкладом в развитие представлений о строении молекул явилась теория химического строения органических соединений (1861 г., А. М. Бутлеров, курс органической химии).

Вопрос о природе химической связи был решен после открытия электронного строения атомов, так как это позволило установить фундаментальную роль электронов в образовании химической связи. Роль отдачи и присоединения электронов в образовании химической связи впервые рассмотрена немецким ученым Косселем (1916 г.). Американский ученый Льюис (1916г.) предложил теорию образования химической связи с помощью электронных пар, одновременно принадлежащих двум атомам. На базе работ Косселя и Льюиса развилось современное учение о химической связи.

Химическая связь осуществляется валентными электронами: у s- и p-элементов внешними электронами, у d-элементов внешними ns- и предвнешними (n-1)d-электронами, у f-элементов ns-, (n-1)d- и (n-2)f-электронами. По современным представлениям химическая связь имеет электрическую природу. Но осуществляется она по-разному. Поэтому различают три основных типа химических связей: *ковалентную, ионную и металлическую.*

#### *Общие понятия химической связи*

*Химическая связь* - это взаимодействие атомов, обусловленное перекрытием электронных облаков связывающихся частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы (молекула, кристалл и др.).

Что происходит при сближении атомов? Электроны и ядра обладают зарядом противоположного знака, поэтому притягиваются друг к другу. Потенциальная энергия системы уменьшается; это взаимодействие осуществляется не только в изолированных атомах А и В, но и при сближении и образовании молекулы АВ, при этом возникают и новые электронно-ядерные взаимодействия: электроны каждого атома теперь притягиваются не только собственным ядром (как в изолированном атоме), но и ядром соседнего атома. Эти новые взаимодействия снижают потенциальную энергию системы и обеспечивают устойчивость возникшей молекулы.

При взаимодействии двух атомов:

ядро1- ядро2- *отталкиваются*;

электрон1-электрон2 - *отталкиваются*

электрон1-ядро2	}	<i>притягиваются</i>
электрон 2- ядро 1		
электрон 1- ядро 1		
электрон 2- ядро 2		

За счет этого притяжения осуществляется понижение энергии системы. Между ядрами соединяющихся атомов появляется повышенная электронная плотность (плотность отрицательного заряда), которая уменьшает силу межъядерного отталкивания. Молекула образуется, когда силы отталкивания в системе точно уравновешены силами притяжения. Это равновесное состояние характеризуется определенным межъядерным расстоянием, которое называется *длиной связи* (на рисунке -  $r$ ) и минимальной энергией, которая называется *энергией связи* (на рисунке -  $E_0$ , а также определенными *валентными углами*, соответствующими тому или иному пространственному строению молекулы.

Это и есть основные *характеристики химической связи*:

1. *энергетическая* (энергия связи) – определяет прочность связи, кДж/моль, прочность 100-1000 кДж/моль;
2. *геометрическая* (длина связи и углы между связями) - образование химической связи между атомами осуществляется главным образом за счет электронов внешнего (наружного) квантового слоя, наименее прочно связанных с ядром, так называемых *валентных электронов*.

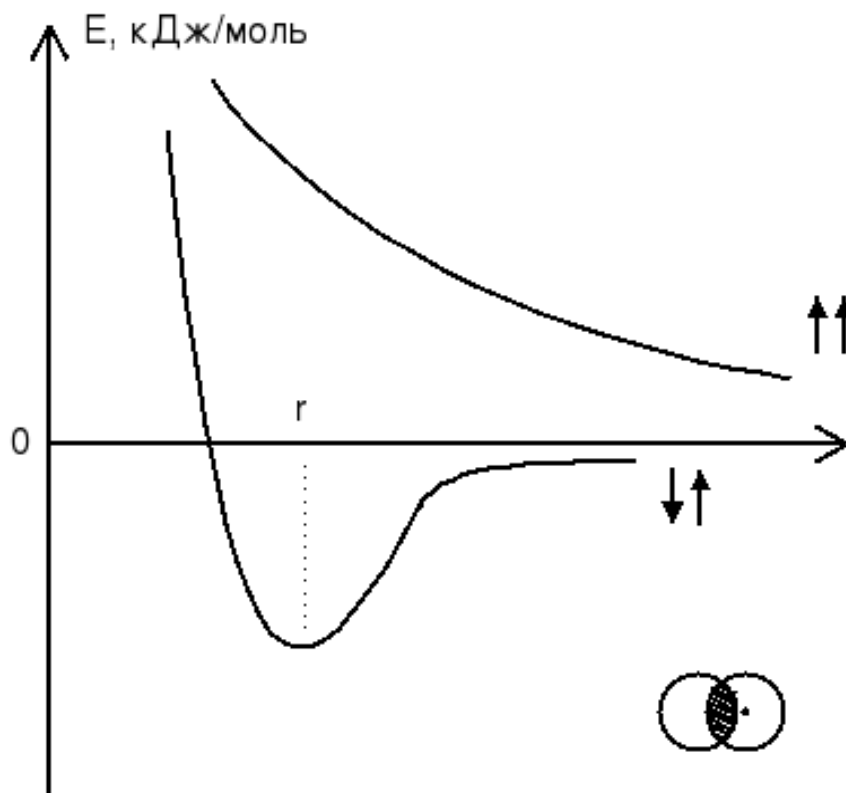


Рисунок - Зависимость потенциальной энергии от расстояния между ядрами ( $r$ )

Образование химической связи в этом случае базируется на методе *валентных связей* (ВС). Наряду с ним успешно применяется метод *молекулярных орбиталей* (МО).

Метод ВС основан на положении, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар, и химическая связь между ними тем прочнее, чем сильнее перекрываются электронные облака атомов. Обычно наибольшее перекрывание последних осуществляется по прямой, соединяющей ядра двух атомов.

Согласно методу ВС возникновение ковалентной связи в молекуле водорода следует представлять так. Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным  $1s$ -электроном. При сближении атомов до определенного расстояния происходит перекрывание их электронных облаков. В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное двухэлектронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью. Увеличение же плотности отрицательного заряда благоприятствует значительному возрастанию сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком, сопровождающееся уменьшением энергии системы. Такая система более устойчива, чем два изолированных атома. Если у свободных атомов водорода

при максимальном сближении расстояние между ядрами составляет 0,106 нм, то после перекрывания электронных облаков в результате образования молекулы  $H_2$  это расстояние составляет 0,074 нм. Таким образом, в системе электронов с антипараллельными спинами электронные облака (или волновые функции) перекрываются, плотность его между ядрами возрастает, возникает химическая связь. В случае параллельных спинов плотность электронного облака между ядрами уменьшается до нуля и химическая связь не образуется (рисунок).

Изображают химические связи по-разному:

1. внешние электроны атомов для наглядности обозначают в виде точек у символа элемента; обобщение электронов можно показать схемой;
2. с помощью квантовых ячеек, как соединение двух электронов в одной молекулярной квантовой ячейке.

Метод ВС не объясняет ряд факторов при образовании химических связей (не смог объяснить ряд свойств комплексных соединений – их цветность и др.) Чтобы объяснить эти факты, был предложен метод молекулярных орбиталей (МО). В настоящее время это - лучший метод квантово-механической трактовки химической связи. Основным смыслом метода (МО) можно свести к трем положениям:

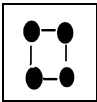
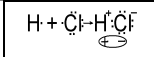
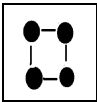
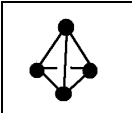
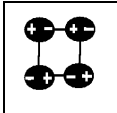
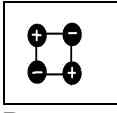
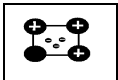
1. В молекуле все электроны являются общими (происходит обобществление всех атомных электронов). Сама молекула – это единое целое, совокупность ядер и электронов;
2. Каждому электрону в молекуле соответствует своя орбиталь, подобно тому как каждому электрону в атоме соответствует атомная орбиталь. И обозначения орбиталей аналогичны;
3. В первом приближении молекулярная орбиталь представляет собой линейную комбинацию (сложение и вычитание) атомных орбиталей (АО). Поэтому говорят о методе МО ЛКАО - сокращенное название образовано из начальных букв слов: молекулярная орбиталь - линейная комбинация атомных орбиталей). При линейной комбинации из N АО образуется N МО (это основное положение метода).

Рассмотрим все виды химической связи и типы кристаллических решеток, обобщив их в таблице.

Таблица

Взаимосвязь состава, строения и свойств веществ

Взаимодействующие Атомы	Атомы неметаллов с одинаково Э.О.	Атомы неметаллов с различной Э.О.	Атомы типичных Ме и типичных неМе	Атомы Ме
Примеры	$H_2, Cl_2, N_2, S_8, I_2, O_2, C, B, Si.$	$HCl, H_2O, NH_3, SO_3.$	$NaCl, KF, LiBr.$	$Fe, Cu, Au, Zn.$
Виды химической	Ковалентная неполярная	Ковалентная полярная	Ионная	Металлическая

связи					
Суть химической связи	$H \cdot + \cdot H \rightarrow H : H$ – обобществлённая электронная пара не смещена		 общая электронная пара смещена к наиболее электроотрицательному элементу	$Na + \cdot \overset{\ominus}{Cl} \cdot + Na^+ \overset{\ominus}{Cl}^-$ или $[Na]^+ [\overset{\ominus}{Cl}]^-$ полная передача электрона к атому неметалла	Обобществление всех электронов
Тип кристаллической решётки	Молекулярная  в узлах - неполярные молекулы ( $S_8, Cl_2, I_2$ .)	Атомная  в узлах - атомы неметаллов (C, B, Si)	Молекулярная  в узлах - полярные молекулы	Ионная  В узлах - ионы	Металлическая  в узлах – атомы или ионы
Характер взаимодействия	Межмолекулярное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы силы) непрочные	Чисто химические связи ковалентные неполярные прочные	Межмолекулярные силы и электростатическое взаимодействие	Электростатические силы взаимодействия	Электростатические силы взаимодействия
Физические свойства	а) агрегатное состояние в основном-газы, реже-летучие жидкости или твердые вещества. б) $t_{пл.}$ , $t_{кип.}$ Очень низкие $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ в) Отношение к воде Плохо растворимы в воде	Твердые вещества $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ Очень высокие $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ Не растворимы в воде	газы или легколетучие жидкости $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ Невысокие $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ Очень хорошо растворимы в воде	Твердые вещества Сравнительно высокие $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ Очень хорошо растворимы в воде	Твердые вещества (Hg-исключение) $t_{пл.}$ и $t_{кип.}$ низкие и высокие Не растворимы в воде

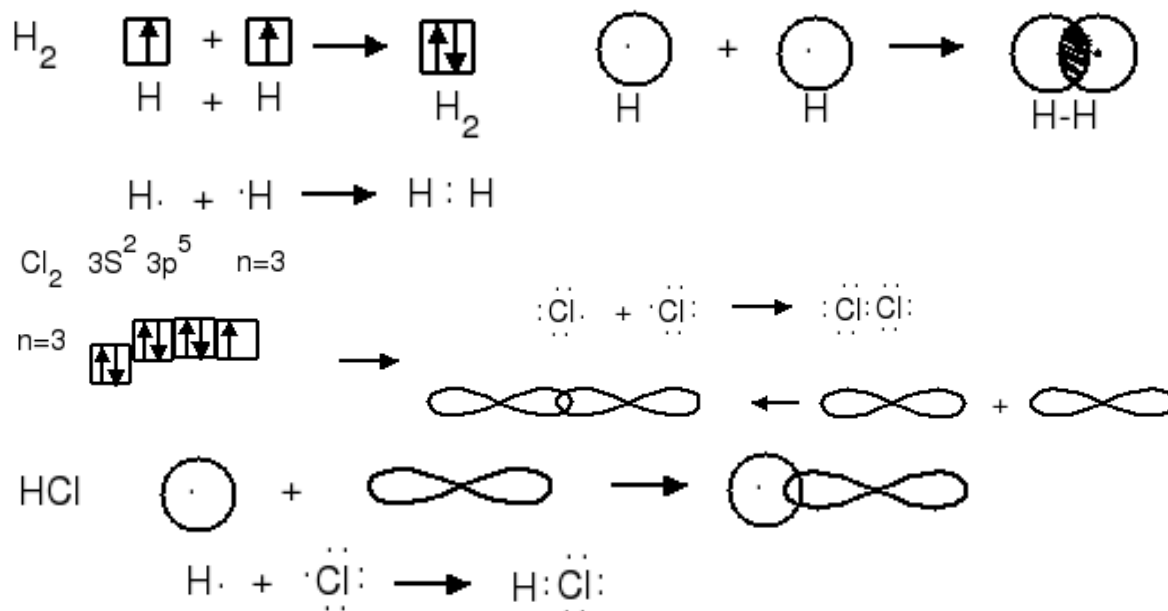
Остановимся коротко на каждом виде химической связи. *Ковалентная связь* – это химическая связь между атомами, осуществляемая обобществленными электронами. Это *двухэлектронная и двухцентровая связь*.

При образовании ковалентной связи между двумя одинаковыми атомами: электронная пара расположена симметрично. Связь называется симметричной, неполярной. Электронный момент диполя равен нулю. Если взаимодействуют разные атомы, то общая электронная пара смещена в сторону одного из соединяющихся атомов (это ковалентная полярная несимметричная связь), смещение электронного облака обусловлено

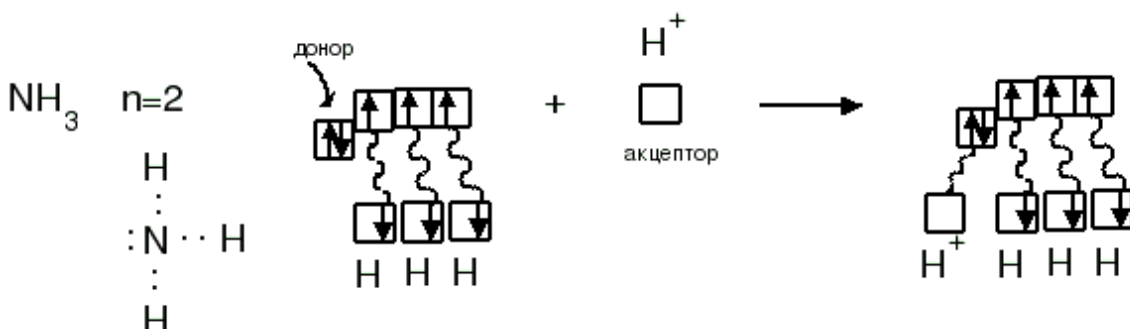
различной электроотрицательностью атомов в молекуле, электрический момент диполя не равен нулю.

Два механизма образования связи:

1. образование ковалентной связи по механизму спаривания (или обменному) - за счет перекрывания одноэлектронных облаков (с противоположными спинами электронов);

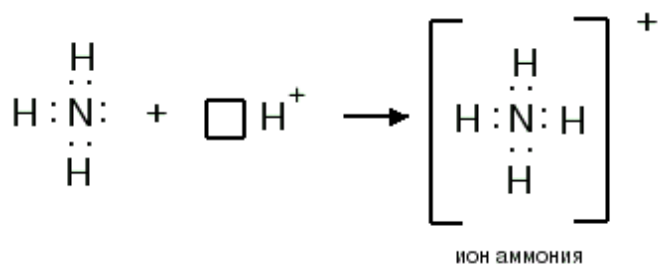


2. донорно-акцепторный механизм за счет двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого. Атом, предоставляющий для связи двухэлектронное облако (неподеленную электронную пару), называют *донором* или *нуклеофильным атомом*. Атом, предоставляющий свободную орбиталь - *акцептором* или *электрофильным атомом*. Однако это не особый вид связи, а лишь иной механизм образования ковалентной связи.



В качестве примера рассмотрим механизм образования иона аммония  $\text{NH}_4^+$ . В молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  азот имеет неподеленную пару электронов (двухэлектронное облако). У иона водорода свободна (не заполнена)  $1s$ -орбиталь, что можно обозначить как  $\text{H}^+$ . При сближении аммиака с ионом водорода двухэлектронное облако атома азота становится общим для азота и водорода, т. е. превращается в молекулярное электронное облако. Возникает четвертая ковалентная связь. Заряд иона водорода при этом делокализуется

между всеми атомами. Процесс образования иона аммония можно представить также схемой:



Если между атомами возникла одна ковалентная связь (одна общая электронная пара), то она называется *одинарной*, если больше, то *кратной*: *двойной* (две общие электронные пары), *тройной* (три общие электронные пары). Одинарную связь принято изображать одной черточкой, двойную двумя, тройную - тремя. Черточка между двумя атомами обозначает общую пару электронов, она показывает, что пара электронов обобщена, в результате чего и образовалась химическая связь.

*Характерные свойства ковалентной связи* - длина, энергия, насыщенность и направленность.

**Д л и н а с в я з и** - это расстояние между ядрами атомов в молекуле, определяемое экспериментально. Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина. Однако мерой прочности связи является энергия связи.

**Э н е р г и я с в я з и**: определяется количеством энергии, которое необходимо для разрыва связи. Обычно она измеряется в килоджоулях, отнесенных к 1 моль вещества. Так, согласно опытным данным, длины связи молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{N}_2$  соответственно составляют 0,074, 0,198 и 0,109 нм, а энергии связи соответственно равны 436, 242 и 946 кДж/моль. С увеличением кратности связи энергия связи увеличивается, а длина уменьшается.

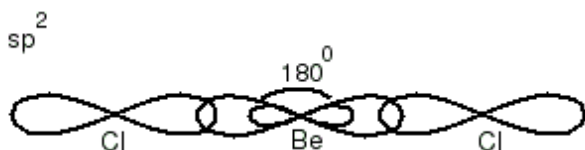
**Н а с ы щ а е м о с т ь** - это способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. - Например, нельзя присоединить еще атом водорода к молекулам  $\text{H}_2$  или  $\text{HCl}$ , так как спин электрона атома водорода окажется параллельным спину одного из электронов в связующей электронной паре и будет происходить отталкивание. Благодаря насыщенности связей молекулы имеют определенный состав:  $\text{H}_2$ , а не  $\text{H}_3$ ;  $\text{HCl}$ , а не  $\text{H}_2\text{Cl}$  и т. д.

**Н а п р а в л е н н о с т ь к о в а л е н т н о й с в я з и** обуславливает пространственную структуру молекул, т.е. их геометрию (форму). Рассмотрим это на примере образования молекул  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ . Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрытия электронных облаков вдоль линии взаимодействующих атомов. При образовании молекулы  $\text{HCl}$  происходит перекрытие s-орбитали атома водорода с p-орбиталью атома хлора. Молекула имеет линейную форму.

Ковалентные связи, образуемые многовалентными атомами, всегда имеют пространственную направленность, между направлениями ковалентных связей существуют углы, их называют углы между связями.

### *Гибридизация орбиталей. $\sigma$ - и $\pi$ -связи*

Часто электроны, участвующие в образовании ковалентной связи, находятся в различных состояниях, например, один в  $s$ -, другой в  $p$ -орбиталях. Тогда и связи в молекуле по прочности должны быть неравноценными. Однако опыт показывает, что они равнозначны, Это объясняет представление о гибридизации атомных орбиталей (Л. Полинг). Гибридизацию валентных орбиталей рассмотрим на примере образования молекул хлорида бериллия  $\text{BeCl}_2$ , хлорида бора  $\text{BCl}_3$  и метана  $\text{CH}_4$ . Атом бериллия переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся разъединением спаренных электронов, т.е. распадом двухэлектронного облака ( $2s^2$ ) на, одноэлектронные. Перевод  $2s$ -электрона на  $2p$ -орбиталь, т. е. переход атома бериллия в возбужденное состояние, требует затраты энергии, которая с избытком компенсируется в реакции за счет образования двух связей. В возбужденном состоянии бериллий присоединяет два атома хлора (обе связи  $\text{Be-Cl}$  одинаково прочны и расположены под углом  $180^\circ$ ). Схема представлена ниже:



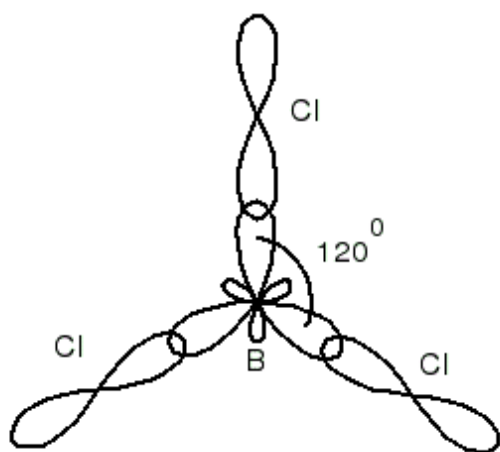
Одинаковая прочность связей объясняется гибридизацией валентных (внешних) орбиталей, т.е. их смешиванием и выравниванием по форме и энергии. В этом случае первоначальная форма и энергия электронных облаков (орбиталей) атома изменяются и образуются электронные облака (орбитали) одинаковой формы и энергии. Гибридная орбиталь асимметрична и сильно вытянута по одну сторону от ядра.

Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, более прочная, чем связь с участием электронов негибридных (чистых)  $s$ - и  $p$ -орбиталей, так как происходит их большее перекрывание.

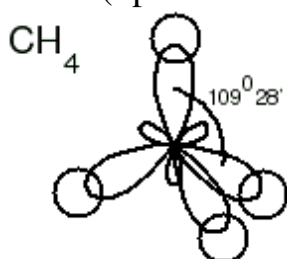
Таким образом, в образовании химической связи в молекуле,  $\text{BeCl}_2$  участвуют один  $s$ - и один  $p$ -электроны центрального атома, т. е. бериллия. В этом случае происходит  **$sp$ -гибридизация** орбиталей (читается: эс, пэ гибридизация). Две гибридные орбитали ориентируются в пространстве симметрично. Угол между ними  $180^\circ$ .

В молекуле  $\text{BCl}_3$ , в гибридизации участвуют  $2p$  и  $1s$  орбиталь атома бора. Образуются три  $sp^2$ -гибридные орбитали. Угол между ними  $120^\circ$  (плоский треугольник). Схема:





В молекуле метана в гибридизации участвуют  $3p$  и  $1s$  орбиталь атома углерода. Образуются четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали. Угол между ними  $109^{\circ}28'$  (правильный тетраэдр). Схема:



Ковалентная связь, которая образуется при перекрывании облаков (орбиталей) вдоль линий, связывающих центры атомов называются  $\sigma$ -связью (например, в молекуле  $CH_4$  существуют четыре  $\sigma$ -связи). Соединяющиеся атомы не могут образовать между собой больше одной сигма-связи, поэтому простая (одинарная) связь между атомами – это  $\sigma$ -связь (это чистая или гибридная  $\sigma$ -связь). Таким образом если связь образуется одной парой обобщенных электронов, то она одинарная. Она осуществляется  $s$ ,  $p$  или гибридными орбиталями - это «лобовое» перекрывание атомных орбиталей. Помимо  $\sigma$ -существуют также и  $\pi$ -связи. Химическая связь, для которой связывающее электронное облако имеет только плоскость симметрии, проходящую через атомные ядра, называются  $\pi$ -связью. Происходит «боковое» перекрывание орбиталей.  $\pi$ -связь всегда образуется из чистых (негибридных) атомных орбиталей. При образовании  $\pi$ -связей перекрывание электронных облаков меньше, области перекрывания лежат дальше от ядер, следовательно,  $\pi$ -связь менее прочная, чем  $\sigma$ .  $\pi$ -связи возникают при образовании кратных связей. То есть ковалентные связи, осуществляемые более, чем одной парой электронов (двойные, тройные), это и сигма- и пи-связи.  $\pi$ -связь легче рвется при химических реакциях.

#### *Полярная и неполярная ковалентная связь*

Различают две разновидности ковалентной связи: *полярную* и *неполярную*. Полярная ковалентная связь образуется между атомами разных элементов с различной относительной электроотрицательностью.

В этом случае связующее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому. Примером могут служить молекулы летучих неорганических соединений: HCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и др.

Рассмотрим образование молекулы хлороводорода (HCl). Электронная пара в молекуле смещена к атому хлора, так как относительная электроотрицательность атома хлора (2,83) больше, чем атома водорода (2,1). Смещение связующего электронного облака называют *поляризацией*. Как результат односторонней поляризации в молекуле HCl электронная плотность около ядра хлора выше, чем около ядра водорода. Электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле находятся на некотором расстоянии. Молекула представляет собой маленький электрический диполь с отрицательным зарядом у атома хлора и положительным зарядом у атом водорода. Такие связи и молекулы называют полярными или гетерополярными. Заряды атомов в молекуле называют *эффективными зарядами* (они меньше единицы, например, в молекуле HCl это частичные положительные заряды на атомах хлора и водорода  $\delta = +0,18$  и  $\delta = -0,18$  единиц заряда электрона). Количественной мерой полярности связи (как и полярности молекулы) является *электрический момент диполя*  $p$ , величина которого дается соотношением:

$$p = \delta \cdot l$$

где  $\delta$  - эффективный заряд;  $l$  - длина диполя, т. е. расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов. В системе СИ. единица электрического момента диполя выражается величиной Кл\*м (кулон\*метр). Электрический момент диполя - векторная величина. Направление его условно принимают от положительного заряда к отрицательному. Следует отличать понятие полярность молекулы от полярности связи. Для двухатомных молекул типа АВ эти понятия совпадают, как это уже показано на примере молекулы HCl. В таких молекулах чем больше разность относительных электроотрицательностей элементов, тем больше электрический момент диполя. В многоатомных молекулах связь между атомами может быть полярной, а сами молекулы в зависимости от пространственного строения могут быть как полярными, так и неполярными. В многоатомных молекулах электрический момент диполя определяется числом полярных связей и их направленностью. Он равен векторной сумме электрических моментов диполей отдельных связей. Например, в молекуле воды  $p = 6,1 \cdot 10^{-30}$  Кл\*м. Если геометрическая результирующая векторов различных электрических моментов диполей в молекуле не равна нулю, то она полярна. Примером молекулы, где каждая из связей полярна, а геометрическая результирующая векторов электрических моментов диполей в молекуле равна 0, является молекула CO<sub>2</sub>.

Неполярная ковалентная связь возникает между атомами одного и того же элемента. Неполярная ковалентная связь может появляться и между разными атомами, обладающими одинаковой относительной

электроотрицательностью (в молекуле  $\text{PH}_3$  связь неполярная ковалентная). Способность молекул (и отдельных связей) поляризоваться под действие внешнего электрического поля называют *поляризуемостью*. Это может происходить и под влиянием поля, создаваемого приближившейся полярной молекулой, поэтому поляризуемость имеет большое значение в химических реакциях.

Всегда важно учитывать полярность молекулы и ее электрический момент диполя. Как правило, чем больше  $\rho$  молекулы, тем выше реакционная способность вещества.

При предельной поляризации, (у соединяющихся атомов очень большая разность относительных электроотрицательностей) связующее электронное облако переходит полностью к атому с наибольшей относительной электроотрицательностью и полярная ковалентная связь становится *ионной*.

#### *Ионная связь*

Возникновение ионной связи рассмотрим на примере образования  $\text{NaCl}$ . Атомы натрия и хлора, из которых образовалось соединение, резко отличаются по электроотрицательности: относительная электроотрицательность атома  $\text{Na}$  равна 1,01, атома  $\text{Cl}$  равна 2,83. Это атомы с незавершенными энергетическими уровнями. Для их завершения атому натрия легче отдать 1 электрон, чем присоединить 7, а атому хлора легче присоединить 1 электрон, чем отдать 7. Смотрите таблицу выше.

Т.е. электронная оболочка атома натрия превратилась в устойчивую оболочку инертного газа, и оболочка атома хлора - в оболочку инертного газа. Между ионами натрия и хлора возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуются соединение.

*Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется электростатической или ионной связью.*

Соединения, которые образовались путем притяжения ионов, называют *гетерополярными* или *ионными*.

Ионные соединения образуют элементы, резко отличные по величине относительной электроотрицательности например элементы IA- и VIIA-подгрупп. Ионных соединений сравнительно немного.

Современная теория связи объясняет возникновение ионной из ковалентной предельной односторонней поляризации, когда общая электронная пара переходит во владения одного из соединяющихся атомов.

В приведенном примере предельная односторонняя поляризация осуществляется атомом хлора, проявляющим сильные неметаллические свойства. Молекулярное электронное облако (электронная пара) смещается к атому хлора, что равносильно переходу электрона от атома натрия к атому хлора.

Как отмечалось, полярная связь - разновидность ковалентной связи, которая претерпела лишь незначительную одностороннюю поляризацию

(электронное облако связи сместилось к атому с большей электроотрицательностью). Она является промежуточной между ионной и полярной ковалентной связями.

Таким образом, нет принципиального различия в механизме возникновения неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связей. Они различаются лишь степенью поляризации общих электронных пар. Природа химической связи едина.

Связи ионными на 100% не бывают. Поэтому говорят о степени или доле ионности связи как в полярных, так и в ионных молекулах. Степень ионности связана с разностью относительных электроотрицательностей атомов.

Ионная связь в отличие от ковалентной связи характеризуется *ненаправленностью в пространстве и ненасыщаемостью*. Ненаправленность определяется тем что каждый ион, представляющий себя из себя заряженный шарик может притягивать ион противоположного знака по любому направлению (нет направления). Взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к компенсации силовых полей. У них остается способность притягивать ионы противоположного знака по другим направлениям. Например, в кристалле NaCl каждый ион натрия взаимодействует с 6 ионами хлора и наоборот. Из-за ненасыщаемости и ненаправленности ионной связи в соединениях с этой связью как правило, образуются не молекулы, а твердые тела с ионным кристаллическим строением.

#### *Металлическая связь*

Речь идет о внутренней структуре металлов. Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Так, по одному электрону содержат 16 элементов, по 2 – 58. Лишь атомы элементов Ge, Sn и Pb имеют на внешнем уровне по 4 электрона, Sb и Bi – по 5 и Po- 6. Но эти элементы не являются характерными металлами.

Элементы- металлы образуют простые вещества. В обычных условиях это - кристаллические вещества. В кристаллической решетке натрия каждый атом натрия окружен 8 соседними атомами. На примере этого вещества рассмотрим природу химической связи в металлах.

У атома натрия, как и у всех металлов, имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. Так его валентный электрон может занимать одну из 9 свободных орбиталей. При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки, валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно движутся из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами. Такой тип химической связи называют металлической.

**Металлическую связь** образуют элементы, атомы которых на внешнем уровне имеют мало валентных электронов, они слабо удерживаются в атоме. Химическая связь в металле сильно **делокализована**, т.е. электроны,

осуществляющие связь, обобществлены («электронный газ») и перемещаются по всему куску металла в целом электронейтрального.

Теперь мы можем представить себе металл, как плотно упакованную структуру положительных ионов, связанных друг с другом электронным газом. При этом сравнительно небольшое число обобществленных электронов связывает большое число ионов.

Металлическая связь имеет некоторые сходства с ковалентной, поскольку основана на обобщении валентных электронов. Однако при ковалентной связи обобщены валентные электроны только 2-ух соседних атомов, в то время как при металлической связи в обобществлении этих электронов принимают участие все атомы. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупкие, а с металлической - пластичны. В последнем случае возможно взаимное смещение ионов и атомов без нарушения связи. Это говорит о нелокализации (отсутствии направленности) металлической связи. Для повышения твердости металлов в них вводят такие элементы, которые благоприятствуют образованию направленных ковалентных связей.

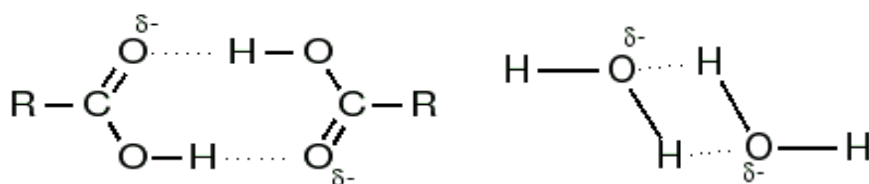
Таким образом, металлическая связь - сильно нелокализованная химическая связь, возникающая в том случае, когда атомы имеют мало валентных электронов по сравнению с количеством свободных валентных орбиталей, а валентные электроны из-за малых энергий ионизации слабо удерживаются ядром. Металлическая связь характерна для металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии. Металлической связью объясняются физические свойства металлов.

#### *Водородная связь*

**Водородная связь** - своеобразная химическая связь. Она может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами в состав которых входит сильно электроотрицательный элемент. Такими элементами являются фтор, кислород, азот, реже хлор и сера. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд его сконцентрирован в малом объеме, то такой протон взаимодействует с неподеленной электронной парой другого атома или иона, обобществляя ее. В результате через водород образуется вторая, более слабая связь. Ранее водородную связь объясняли электростатическим притяжением между протоном и полярной группой. Но более правильным следует считать, что ее возникновение обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием. Ведь для этой связи характерна направленность в пространстве и насыщенность, т.е. качество обычных химических связей. Обычно водородную связь обозначают точками и этим подчеркивают, что она намного слабее ковалентной связи (примерно в 15-20 раз). Тем не менее, она обуславливает ассоциацию молекул. Например, образование димеров ( в жидком состоянии

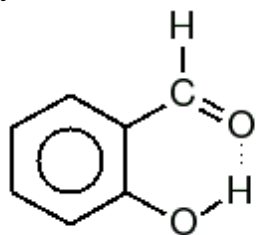
они наиболее устойчивы) воды и уксусной кислоты можно представить схемами:



Как видно из этих примеров, возникновение водородной связи привело к объединению в случае воды двух ее молекул и в случае уксусной кислоты к объединению 2-ух молекул кислоты с образованием циклической структуры. Водородная связь оказывает влияние на свойства многих веществ. Так, благодаря водородным связям, фтороводород, помимо обычных молекул HF, содержит так же молекулы от H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> до H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>. Таким же путем образуется ион HF<sub>2</sub>, входящий в состав солей - гидрофторидов

Наличием водородных связей объясняется более высокая точка кипения воды по сравнению с другими хальководородами, поскольку в этом случае надо затрачивать дополнительную энергию на разрушение водородных связей.

Водородные связи возникают и внутри одной молекулы между 2 функциональными группами, как например, в салициловом альдегиде:



салициловый альдегид

В этом случае водородная связь увеличивает полярность связи O-H в карбоксильной группе в результате смещения электронной плотности и кислотные свойства кислоты возрастают. В случае образования внутримолекулярной водородной связи теряется способность к ассоциации молекул. Изомеры с такой связью обладают большей летучестью и растворимостью в органических растворителях. Однако наиболее распространены межмолекулярные водородные связи.

Водородные связи в значительной мере определяют структуру белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений, а потому играют важную роль в химии жизненных процессов.

### *Контрольные вопросы*

1. Как метод молекулярных орбиталей объясняет образование химических связей?
2. Какие типы гибридизации Вы знаете? Приведите примеры.

3. Какая связь более прочная - $\sigma$ - или  $\pi$ -?
4. Что такое электрический момент диполя? Чему он равен?
5. Каковы основные характеристики ковалентной связи?
6. Приведите примеры веществ, где связь ковалентная полярная, ковалентная неполярная.
7. Можно ли отождествлять понятия «полярность связи» и «полярность молекулы»?
8. Покажите образование ковалентной связи при взаимодействии  $\text{BF}_3$  и  $\text{NH}_3$ . Каков механизм образования связи? Какой атом является донором, а какой -акцептором?
9. Что называется ионной связью? Каковы ее характеристики?
10. Какой тип связи в молекулах:  $\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (неполярная, полярная ковалентная, ионная)?

#### **4. Химия вещества в конденсированном состоянии**

##### *Жидкое состояние вещества*

При некотором давлении, зависящем от температуры и природы вещества, происходит превращение газа в жидкость. Между частицам и в жидкости возникают ван-дер-ваальсовы взаимодействия: дисперсионные, индукционные и ориентационные. Это приводит к некоторому упорядочиванию молекул и их сближению. Образуются кластеры – относительно небольшие группы частиц. Если же частицы одинаковы, то кластеры называют ассоциатами. Таким образом, в жидкости существует ближний порядок. Если между молекулами существуют также водородные связи, то степень упорядочивания возрастает. Но все эти силы непрочны, поэтому молекулы в жидкости находятся в непрерывном хаотичном движении (броуновское движение). Некоторые молекулы, обладающие высокой энергией, способны вырваться из жидкости и перейти в газообразное состояние (испарение). Склонность к испарению - летучесть. Вследствие испарения растет парциальное давление пара данной жидкости в газовой фазе над жидкостью. При повышении парциального давления начинает протекать и обратный процесс - конденсация. При некотором парциальном давлении скорости испарения и конденсации становятся равными. Такое давление называют давлением насыщенных паров жидкости. Давление насыщенных паров  $p$  растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону:

$$p = A \exp(-B/RT),$$

где  $A$  и  $B$  – константы;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура.

При парциальном давлении насыщенных паров жидкости, равных атмосферному давлению, образуются пузырьки газа жидкости и начинается

кипение (соответствующая температура называется температурой кипения). Она возрастает с увеличением давления.

Жидкости обладают текучестью. Сопrotивление жидкости текучести называется вязкостью. Жидкости обладают поверхностным натяжением ( $\sigma$ ). Это связано с тем, что силы межмолекулярного взаимодействия молекулы на поверхности не скомпенсированы, и результирующая сила взаимодействия направлена в глубь жидкости, жидкость стремится сократить площадь поверхности под действием этих сил. Для создания новой поверхности требуется дополнительная энергия –  $\sigma$ .

Существуют также жидкие кристаллы. В них молекулы имеют удлиненную форму и имеется высокая степень упорядоченности. Они занимают промежуточное положение между жидким и твердым состоянием. Структура жидких кристаллов меняется под действием электрических и магнитных полей, температуры. Эти свойства позволяют использовать их для изготовления экранов дисплеев, измерительных приборов и т.п.

#### *Твердые вещества*

Если жидкость охладить – кинетическая энергия частиц снижается. При некоторой температуре жидкость переходит в твердое состояние, где частицы жидкости утрачивают поступательное движение и сохраняют только колебательное. Твердые вещества могут находиться в *аморфном* или *кристаллическом* состоянии. В аморфном состоянии нет упорядоченной структуры. Есть только ближний порядок. Их еще называют переохлажденными жидкостями с аномально высокой вязкостью. Некоторые из них очень медленно текут. Наиболее известно стекло. Аморфные вещества изотропны - имеют одинаковые свойства во всех направлениях. Они плавятся в некотором интервале температур.

Кристаллическое строение характеризуется правильным расположением частиц в строго определенных точках пространства. При соединении этих точек прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют кристаллической решеткой. Точки, в которых размещены частицы кристалла называют узлами решетки.

В узлах воображаемой решетки могут находиться ионы, атомы и молекулы. Они не стоят неподвижно, а совершают колебательные движения. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает, что проявляется в тепловом расширении тел.

В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток: ионные, атомные, молекулярные, металлические. Ранее, в этом разделе, приведена таблица, где указан тип кристаллической решетки в зависимости от вида химической связи.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов называют ионными. Их образуют вещества с ионной связью. Примером может служить кристалл хлорида натрия, в котором, как уже ранее отмечалось, каждый ион натрия окружен 6 хлорид - ионами, а каждый хлорид - ион – 6 ионами натрия.



Такому расположению соответствует наиболее плотная упаковка. Очень часто кристаллические решетки изображают, указывая только взаимное расположение частиц, но не их размеры.

Число ближайших соседних частиц в плотную примыкающих к данной частице в кристалле или в отдельной молекуле называют координационным числом. В решетке NaCl координационные числа обоих ионов равны шести. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую макромолекулу, состоящую из равного числа ионов натрия и хлора. Связи между ионами в таком кристалле весьма прочны. Поэтому вещества с ионной решеткой обладают сравнительно высокой твердостью, они тугоплавки и малолетучи.

Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и уменьшению прочности связи между ними. Поэтому расплавы проводят электрический ток, хотя в твердом виде ионные соединения ток не проводят. Как правило, ионные соединения легко растворяются в жидкостях, состоящих из полярных молекул, например, в воде.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называют атомными. Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером может служить алмаз - одна из модификаций углерода. Алмаз состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с 4 соседними атомами. Координационное число углерода в алмазе равно 4. Число веществ с атомной кристаллической решеткой в неорганической химии велико. Они имеют высокие температуры плавления (у алмаза выше  $3500^{\circ}\text{C}$ ), прочны и тверды, практически нерастворимы в жидкостях. Атомная кристаллическая решетка характерна также для твердого бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных), называют молекулярными. Молекулы в таких решетках соединены между собой сравнительно слабыми межмолекулярными силами. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления, нерастворимы или малорастворимы в воде, их растворы почти не проводят электрический ток. Примерами веществ с молекулярной решеткой в неорганической химии являются лед, твердый оксид углерода, твердые галогеноводороды, твердые простые вещества. Большинство кристаллических органических соединений имеют молекулярную решетку.

Веществам с металлической связью присущи металлические кристаллические решетки. Это можно рассматривать, как сочетание катионов металла, связанных воедино валентными электронами т.е. отрицательно-заряженным «электронным газом». Электроны электростатически притягивают катионы, обеспечивая стабильность решетки.

#### *Контрольные вопросы*

1. В каких агрегатных состояниях может находиться вещество?

2. Какие силы взаимодействия существуют в жидкостях?
3. Что такое поверхностное натяжение?
4. Что называют жидким кристаллом?
5. Чем аморфное состояние отличается от кристаллического?
6. Приведите примеры веществ, имеющих молекулярную кристаллическую решетку.
7. Какой вид связи существует между атомами в атомной кристаллической решетке?
8. Какие частицы находятся в узлах ионной кристаллической решетки?
9. Что такое «электронный газ»?
10. Приведите примеры веществ, имеющих в твердом состоянии ионную кристаллическую решетку.