

### 1.3. Молекулы, кристаллы, химическая связь

Атомы объединяются в более сложные частицы посредством химической связи.

*Молекулой* называется наименьшая нейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекулы простых веществ состоят из атомов одного элемента, а сложных веществ – из атомов разных элементов.

*Ион* – заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком (анионы) или недостатком (катионы) электронов.

*Свободный радикал* – частица, обладающая ненасыщенными валентностями ( $\text{CH}_3\cdot$  и  $\text{NH}_2\cdot$ )

В *кристаллах* составляющие их частицы (атомы, молекулы, ионы) периодически правильно повторяются в трех измерениях, образуя бесконечную структуру, называемую кристаллической решеткой. Кристалл можно представить как периодически повторяющиеся в пространстве одинаковые элементарные структурные единицы – *элементарные ячейки кристалла*, состоящие из одного (в простейшем случае) или нескольких атомов каждая.

*Химическая связь есть результат взаимодействия двух или большего числа атомов, обуславливающего образование химически устойчивой многоатомной системы за счет возникновения между атомами сил притяжения.*

Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

В зависимости от того, как происходит перераспределение электронной плотности при образовании химической связи, различают несколько ее типов:

- Предельный случай поляризации химической связи – полный переход электрона от одного атома к другому. При этом образуются два иона, между которыми возникает **ионная связь**. Для того чтобы

два атома смогли создать ионную связь, необходимо, чтобы их электроотрицательности очень сильно различались.

- Если электроотрицательности атомов равны (при образовании молекул из одинаковых атомов), связь называют **неполярной ковалентной**.

- Чаще всего встречается **полярная ковалентная** связь – она образуется между любыми атомами, имеющими разные значения электроотрицательности.

Химическая связь характеризуется некоторыми параметрами: длиной, углом, энергией.

**Длина химической связи.** При образовании химической связи всегда происходит сближение атомов. Расстояние между ними меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов:

$$r(A-B) < r(A) + r(B).$$

*Межъядерное расстояние между химически связанными атомами называется **длиной химической связи**.*

Расстояние между атомами существенно уменьшается при образовании кратных связей. Чем выше кратность связи, тем короче межатомное расстояние (табл. 11).

Таблица 11 – Длины некоторых простых и кратных связей

Связь	Длина (пм)	Связь	Длина (пм)
C–C	154	C–O	143
C=C	133	C=O	123
C≡C	131	C≡O	113

**Валентные углы.** Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами – углами между воображаемыми линиями, соединяющими связываемые атомы. Совокупность длин связей и валентных углов в химической частице определяет ее пространственное строение. Для определения валентных углов используют экспериментальные методы изучения структуры химических соединений. Оценить значения валентных углов можно теоретически, исходя из электронного строения химической частицы.

**Энергия связи.** Химическое соединение образуется из отдельных атомов только в том случае, если это энергетически выгодно. Если

силы притяжения преобладают над силами отталкивания, потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается, в противном случае – повышается. На некотором расстоянии (равном длине связи) эта энергия минимальна (рис. 12).

При образовании химической связи энергия выделяется, при ее разрыве – поглощается. Энергия  $E_0$ , необходимая для того, чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они не взаимодействуют, называется энергией связи. Для двухатомных молекул энергия связи определяется как энергия диссоциации молекулы на атомы. Она может быть измерена экспериментально.

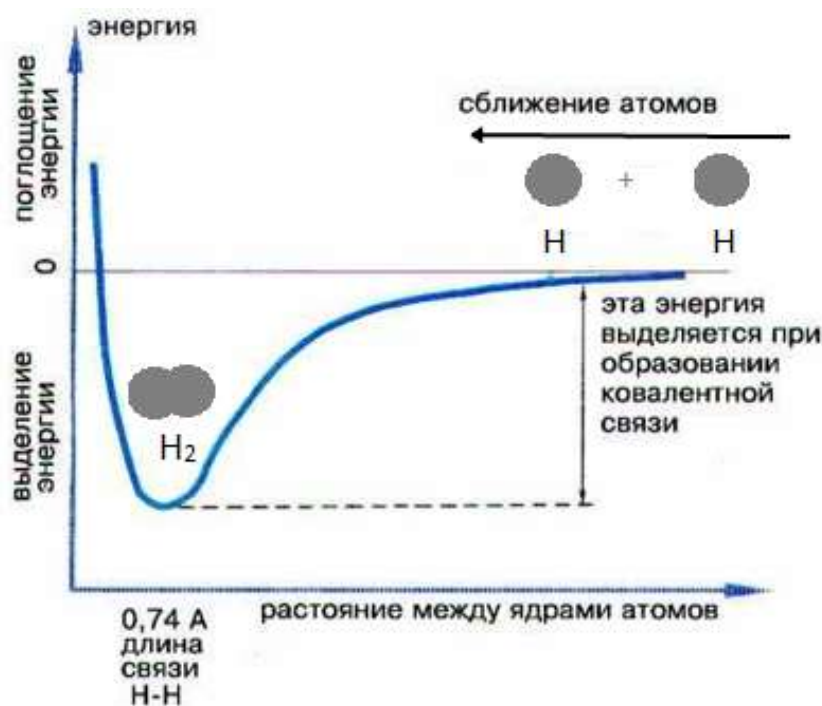
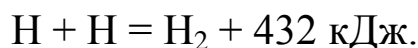
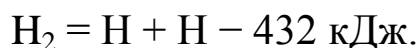


Рисунок 12 – Изменение энергии при образовании молекулы  $H_2$  из атомов

В молекуле водорода энергия связи численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы  $H_2$  из атомов  $H$ :

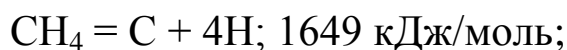


Эту же энергию нужно затратить, чтобы разорвать связь  $H-H$ :



Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения.

В молекулах состава  $AB_n$  последовательный отрыв атомов  $B$  сопровождается определенными (не всегда одинаковыми) затратами энергии. Например, значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана существенно различаются. Энергия связи  $A-B$  определяется как средняя величина затраченной энергии на всех стадиях:



$$E(\text{C-H}) = 1649 / 4 = 412 \text{ кДж/моль}.$$

Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль (например, 942 кДж/моль для  $\text{N}_2$ ), слабой – если ее энергия меньше 100 кДж/моль (например, 69 кДж/моль для  $\text{NO}_2$ ). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие. Прочность связи обычно уменьшается с увеличением ее длины.

Одинарная связь всегда слабее, чем кратные связи – двойная и тройная – между теми же атомами. В таблице 12 приведены значения энергии связи в некоторых молекулах.

Таблица 12 – Энергии некоторых простых и кратных связей

Связь	Энергия (кДж/моль)	Связь	Энергия (кДж/моль)
HF	565	C-C	343
HCl	431	C=C	615
HBr	364	C≡C	812
HI	217	C=O	711
C-O	351	C≡O	1096

### ***Ионная связь***

При образовании химической связи между атомами, сильно различающимися по энергии ионизации и электроотрицательности, может произойти существенное перераспределение электронной плотности. В случае полной передачи электронов образуются заряженные частицы – ионы.

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион – катион. Так образуются катионы водорода  $H^+$ , лития  $Li^+$ , бария  $Ba^{2+}$ . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы – анионы, например, фторид ион  $F^-$ , хлорид-ионы  $Cl^-$ .

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь, и образуются химические соединения (рис.13). Такая химическая связь называется ионной:

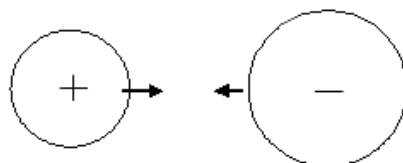


Рисунок 13 – Схема образования ионной связи

*Ионная связь – это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.*

Образование ионной связи возможно между атомами активных металлов (элементы IA и IIA групп) и активных неметаллов.

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому. Электроны двух атомов частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80 % ионная, а на 20 % – ковалентная. Поэтому правильнее говорить о *степени ионности* (полярности) ковалентной химической связи. При разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50 % ионной. При большей разности соединение можно считать ионным.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, ионная связь **ненаправленна**. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является **ненасыщенной**. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами ионов. Поэтому ионные соединения в твердом состоянии не имеют молекулярной структуры. Они образуют ионные кристаллы.

В кристаллах ионы стремятся расположиться таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания – минимальными. Структура ионного соединения, обусловленная максимальным притяжением между разноименными ио-

нами и минимальным отталкиванием одноименных ионов, во многом определяется соотношением ионных радиусов катионов и анионов (табл. 13).

*Энергия связи* для ионного соединения – это энергия, которая выделяется при его образовании из бесконечно удаленных друг от друга газообразных противоионов.

**Таблица 13 – Зависимость структуры ионного кристалла от величины ионных радиусов**

Отношение $r_+:r_-$	Координационное число катиона	Окружение	Пример
0,225–0,414	4	Тетраэдрическое	ZnS
0,414–0,732	6	Октаэдрическое	NaCl
0,732–1,000	8	Кубическое	CsCl

При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется **законом Кулона**:

$$E_{(\text{прит.})} = q^+ q^- / (4\pi r \epsilon),$$

где  $q^+$  и  $q^-$  – заряды взаимодействующих ионов;  $r$  – расстояние между ними;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Так как один из зарядов отрицателен, то значение энергии также будет отрицательным.

Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения должна стать бесконечно большой. Однако этого не происходит, так как ионы не являются точечными зарядами. При сближении ионов между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. Энергия отталкивания ионов описывается уравнением Борна:

$$E_{(\text{отт.})} = B / r^n,$$

где  $B$  – некоторая константа;  $n$  может принимать значения от 5 до 12 (зависит от размера ионов). Общая энергия определяется суммой энергий притяжения и отталкивания:

$$E = E_{(\text{прит.})} + E_{(\text{отт.})}.$$

В кристаллической решетке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Это число определяется типом кристаллической решетки. Для учета всех взаимодействий в выражение для энергии ионной кристаллической решетки вводят константу Маделунга ( $A$ ):

$$E_{(\text{прит.})} = Aq^+q^- / (4\pi r\epsilon).$$

Значение константы Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от радиуса и заряда ионов.

### ***Поляризация ионов***

Разноименно заряженные ионы оказывают друг на друга воздействие. Электростатическое воздействие на частицу вызывает в ней смещение электронного облака относительно ядра – *поляризацию*. Величина этого смещения пропорциональна поляризуемости частицы. Поляризация ионов сочетает их поляризуемость и поляризующее действие.

И поляризуемость, и поляризующее действие ионов зависит от электронной структуры, заряда и размера иона. Поляризуемость иона обусловлена преимущественно деформацией внешней электронной оболочки. Она усиливается с ростом числа внешних электронов. Максимальная поляризуемость у ионов, имеющих 18-электронные внешние оболочки. Для ионов элементов с одинаковым числом внешних электронов поляризуемость ионов растет с увеличением порядкового номера. Это связано с удалением внешних электронов от ядра и увеличением экранирования ядра внутренними электронами.

Если элемент образует несколько разных ионов, то поляризуемость иона уменьшается с ростом его заряда.

В ряду ионов, имеющих одинаковую электронную конфигурацию, поляризуемость растет с уменьшением заряда (например, в ряду  $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F}^- - \text{O}^{2-}$ ).

Поляризующее действие, напротив, тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются, и наоборот.

Поскольку для анионов характерны большие размеры и малый заряд, а их электронная структура, как правило, отвечает структуре

благородного газа, они обладают сильной поляризуемостью и слабым поляризующим действием.

Поэтому обычно рассматривают лишь поляризацию аниона катионом. Если электронная оболочка катиона легко деформируется, то возникающий в нем диполь усиливает его поляризующее действие на анион, а анион начинает оказывать дополнительное действие на катион. Этот эффект для одновременно поляризующихся катионов и анионов приводит к появлению дополнительного поляризационного эффекта. Он особенно силен для катионов с 18-электронной внешней оболочкой.

Деформация электронной оболочки в результате поляризации приводит к уменьшению межъядерного расстояния, превращая ионную связь в полярную ковалентную. Чем выше поляризуемость электронной оболочки аниона, тем больше вклад ковалентной составляющей. Наоборот, чем ниже поляризация аниона, тем ближе соединение к ионному типу.

Представления о поляризации ионов помогают объяснить различия в свойствах многих одотипных веществ. Например, сравнение хлоридов натрия и калия с хлоридом серебра показывает, что при близких ионных радиусах поляризуемость катиона  $\text{Ag}^+$ , имеющего 18-электронную внешнюю оболочку, выше, что приводит к увеличению прочности связи металл-хлор и меньшей растворимости хлорида серебра в воде.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, что приводит к понижению температур плавления веществ. По этой причине температура плавления  $\text{TlF}$  ( $327^\circ\text{C}$ ) существенно ниже, чем  $\text{RbF}$  ( $798^\circ\text{C}$ ). Температура разложения веществ также понижается с усилением взаимной поляризации ионов. Поэтому йодиды обычно разлагаются при более низких температурах, чем остальные галогениды, а соединения лития – термически менее устойчивы, чем соединения других щелочных элементов.

Деформируемость электронных оболочек сказывается и на оптических свойствах веществ. Чем более поляризована частица, тем ниже энергия электронных переходов. Если поляризация мала, возбуждение электронов требует более высокой энергии, что отвечает ультрафиолетовой части спектра. Такие вещества обычно бесцветны. В случае сильной поляризации ионов возбуждение электронов происходит при поглощении электромагнитного излучения видимой области спектра. Поэтому некоторые вещества, образованные бесцветными ионами, окрашены.



## *Ковалентная связь*

В большинстве случаев при образовании связи происходит обобществление электронов связываемых атомов. Такой тип химической связи называют ковалентной связью. Связывающие электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счет притяжения ядер атомов к этим электронам образуется химическая связь. *Ковалентная связь – это химическая связь, возникающая за счет увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.*

Первая теория ковалентной связи принадлежит американскому физико-химику Гилберту Ньютону Льюису. В 1916 г. он предположил, что связи между двумя атомами осуществляется парой электронов, при этом вокруг каждого атома обычно формируется восьми-электронная оболочка (правило октета).

Одно из существенных свойств ковалентной связи – ее **насыщаемость**. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома (и, следовательно, ограниченное число химических связей). Другое важное свойство ковалентной связи – ее **направленность** в пространстве.

Для описания ковалентной связи используют преимущественно два метода: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

**Метод валентных связей** основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей (рис. 14).

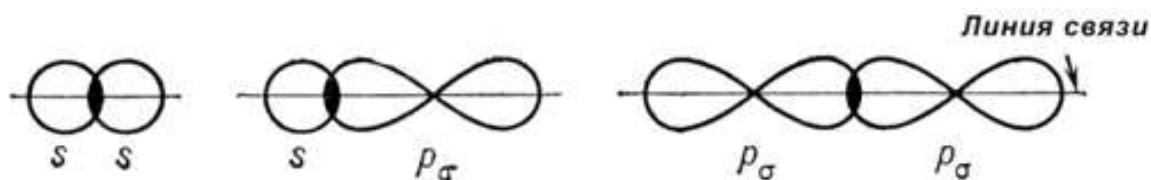


Рисунок 14 – Перекрывание атомных орбиталей различного типа с образованием  $\sigma$ -связей

Перекрывающиеся орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси. Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию  **$\sigma$ -связей**. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна  $\sigma$ -связь. Все  $\sigma$ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих  $\sigma$ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве  $\sigma$ -связей создает структуру химической частицы.

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются  **$\pi$ -связи**. С появлением  $\pi$ -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг  $\sigma$ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву  $\pi$ -связи. Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, возможно образование еще одного вида связи –  $\delta$ -связи. Обычно такая связь образуется после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов  $d$ - и  $f$ -орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах (рис. 15).

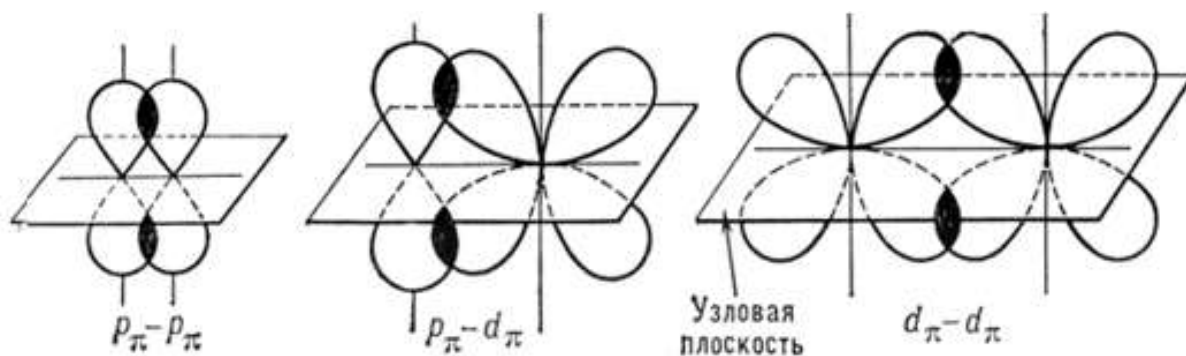


Рисунок 15 – Перекрывание атомных орбиталей различного типа с образованием  $\pi$ -связей

В результате перекрывания электронных облаков между атомами возникают кратные связи – одинарная ( $\sigma$ ), двойная ( $\sigma + \pi$ ), тройная ( $\sigma + \pi + \pi$ ).

Ковалентная связь может быть образована по **обменному** или **донорно-акцепторному** механизму.

*Обменный механизм.* Атомные орбитали двух соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном, перекрываются с образованием общей электронной пары. То есть, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими.

Например, при образовании молекулы водорода из атомов водорода каждый атом на  $1s$ -орбитали содержит по одному электрону, которые образуют  $\sigma$ -связь при перекрывании этих орбиталей (рис. 16).

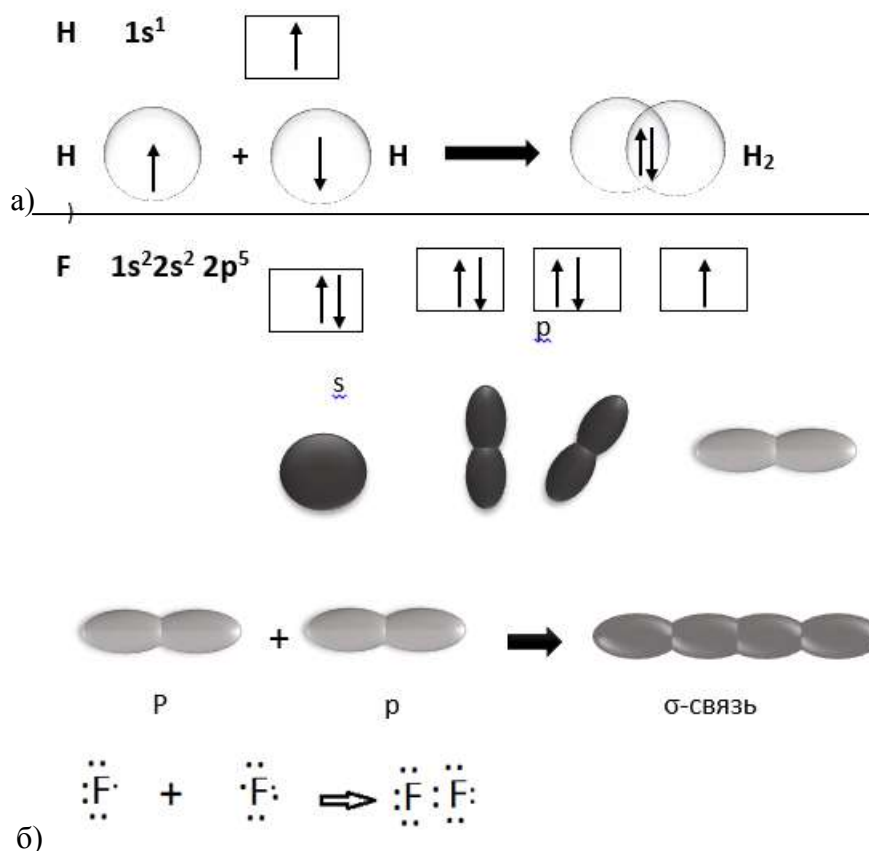


Рисунок 16 – Схема образования молекулы: а – водорода; б – фтора

При перекрывании более чем одной пары орбиталей и образовании нескольких общих электронных пар образуются кратные химические связи. Например, в молекуле кислорода, порядок (кратность) связи равен двум (рис. 17).

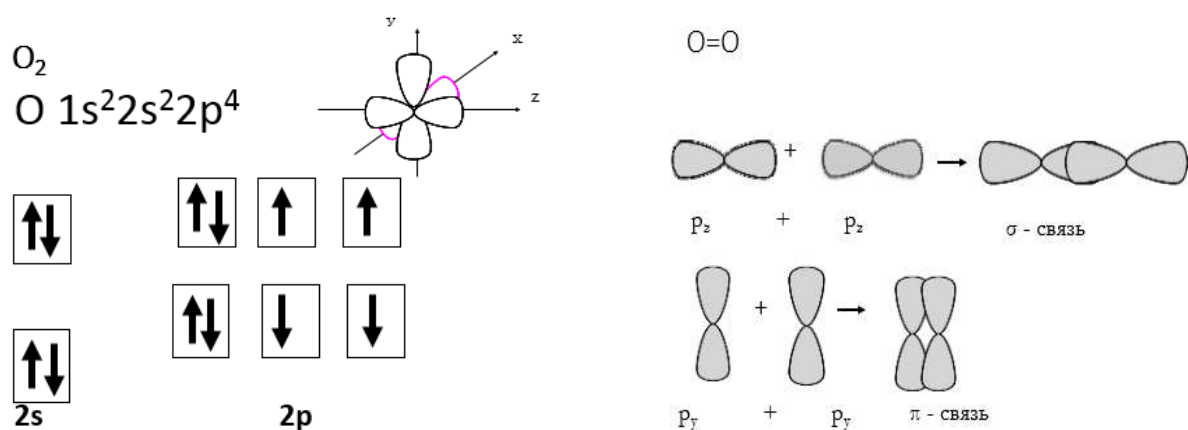


Рисунок 17 – Образование двойной химической связи в молекуле кислорода

В молекуле азота связь тройная (рис. 18).

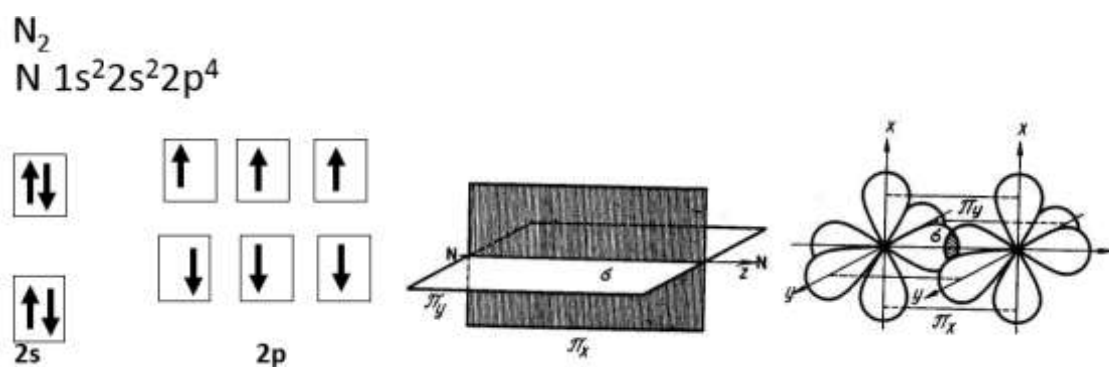
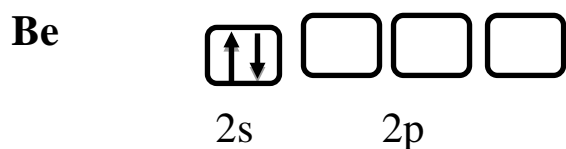


Рисунок 18 – Образование тройной химической связи в молекуле азота

Образование химической связи в гетероатомных молекулах часто можно объяснить, используя понятие «гибридизация атомных орбиталей».

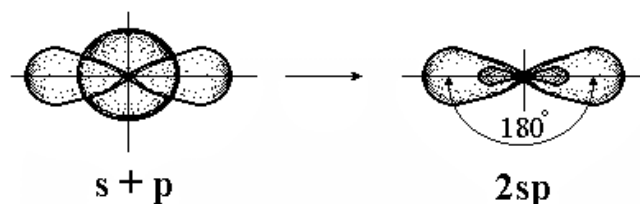
Рассмотрим строение молекулы гидрида бериллия  $BeH_2$ .  
 Электронная формула атома бериллия –  $Be \ 1s^2 2s^2$ .



Химическая связь с двумя атомами водорода образуется, если на двух орбиталях бериллия находится по одному электрону, такое состояние атома называется «возбужденное».



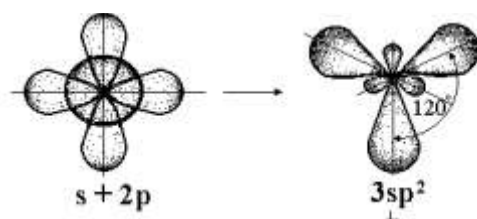
При смешивании одной s- и одной p-орбиталей образуются две равноценные sp-гибридные орбитали, расположенные линейно под углом  $180^\circ$  и направленные в разные стороны от ядра центрального атома.



Другой тип гибридизации наблюдается в молекуле трифторида бора  $\text{BF}_3$ . Электронная формула атома бора –  $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$ .

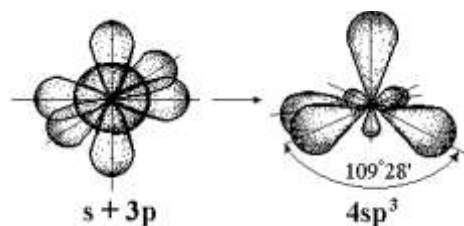


Три атомные орбитали бора ( $\text{B}^*$ ), на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). При смешивании одной s- и двух p-орбиталей образуются три  $sp^2$ -гибридные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и под углом  $120^\circ$ .



При смешивании одной s- и трех p-орбиталей, образуя четыре равноценные по форме и энергии  $sp^3$ -гибридные орбитали. Оси  $sp^3$ -гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра под углом  $109^\circ 28'$ . Тетраэдрическое строение у молекулы метана –  $\text{CH}_4$

Электронная формула атома углерода –  $\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$ .



В молекуле аммиака ( $\text{NH}_3$ ) три  $sp^3$ -гибридных орбитали азота содержат по одному электрону и перекрываются с орбиталями трех атомов водорода, образуя три  $\sigma$ -связи, а четвертая  $sp^3$ -гибридная орбиталь занята *несвязывающей* парой электронов (принадлежащей только атому азота) (рис. 19). Угол связи меньше, чем в тетраэдре, и равен  $107^\circ$ .

В молекуле воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) две  $sp^3$ -гибридных орбитали кислорода образуют две  $\sigma$ -связи с водородом, а две  $sp^3$ -гибридных орбитали заняты *несвязывающей* парой электронов (рис. 20). Угол связи равен  $104^\circ 5'$ .

Геометрию молекулы или иона определяет тип гибридизации (табл. 14) и наличие несвязывающих электронных пар.

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга.

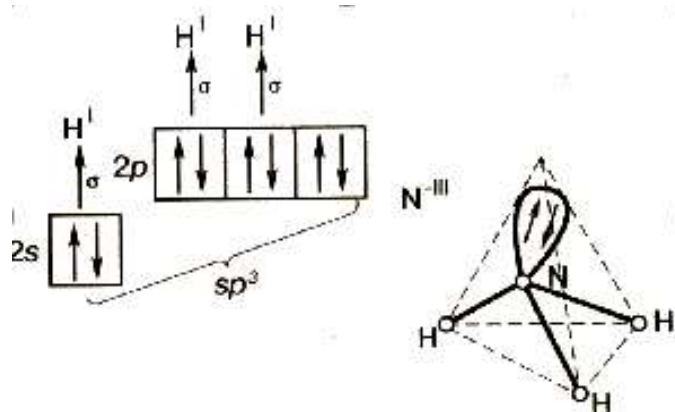


Рисунок 19 – Строение молекулы аммиака

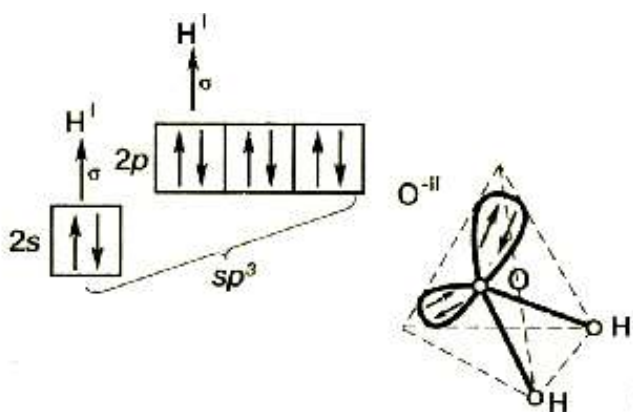
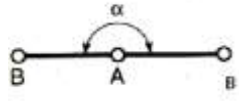
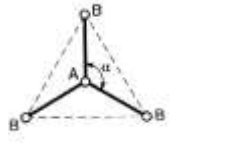
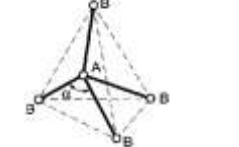
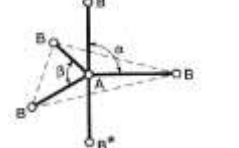
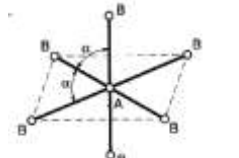


Рисунок 20 – Строение молекулы воды

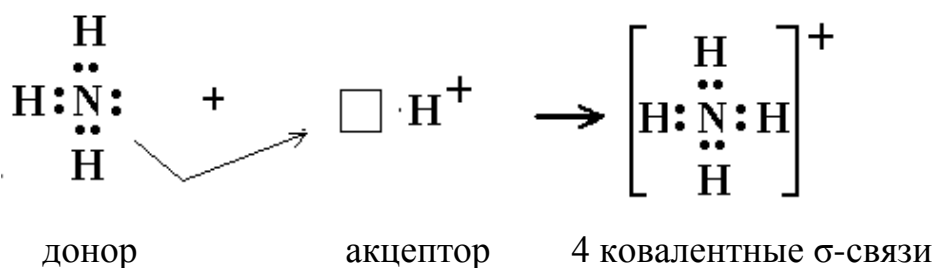
Наличие  $\pi$ -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга.

Таблица 14 – Тип гибридизации и геометрия молекулы

Тип гибридизации	Геометрическая форма		Угол связи	Примеры
$sp$	Линейная		$180^\circ$	$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	Треугольная		$120^\circ$	$\text{BCl}_3$
$sp^3$	Тетраэдрическая		$109,5^\circ$	$\text{CH}_4$
$sp^3d$	Тригонально-бипирамидальная		$90^\circ$ ; $120^\circ$	$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$	Октаэдрическая		$90^\circ$	$\text{SF}_6$

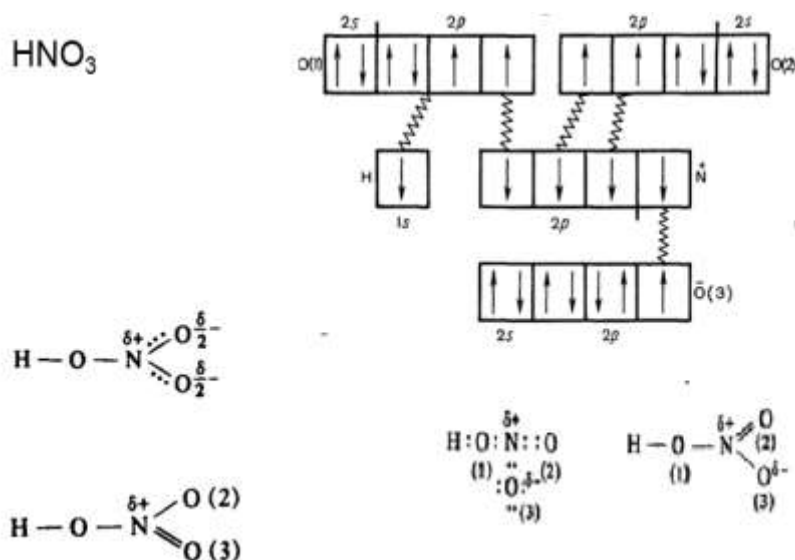
Образование ковалентной химической связи по **донорно-акцепторному механизму** рассмотрим на примере образования иона аммония  $\text{NH}_4^+$  при взаимодействии аммиака  $\text{NH}_3$  с катионом водорода  $\text{H}^+$ . При донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи связь также образуется с помощью электронных пар. Однако в этом случае один атом – донор (атом азота) предоставляет свою электронную пару, а другой атом – акцептор (ион водорода) участвует в образовании связи своей свободной орбиталью.

В молекуле  $\text{NH}_3$  три электронные пары образуют три связи N–H, четвертая, принадлежащая атому азота электронная пара, является неподеленной. Эта электронная пара может дать связь с ионом водорода, который имеет свободную орбиталь (рис. 21). В результате получается ион аммония  $\text{NH}_4^+$ , в котором все четыре ковалентных связи N–H равноценны. В ионе аммония невозможно выделить связь, образованную по донорно-акцепторному механизму



*Рисунок 21 – Возникновение ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму*

Метод валентных связей часто не может объяснить строение молекулы, не учитывая делокализацию связи, то есть предположение, что химическая связь образуется между более чем двумя атомами. Для примера приведем строение молекулы азотной кислоты (рис. 22).



*Рисунок 22 – Строение молекулы азотной кислоты с позиции МВС*

### **Метод молекулярных орбиталей (ММО)**

Основные положения:

1. Каждый электрон находится в поле всех ядер. Связь делокализована.
2. Связь не обязательно образована парой электронов.
3. При комбинации атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные орбитали (МО).
4. Количество равно сумме атомных орбиталей



5. Электроны на молекулярных орбиталях размещаются по тем же принципам, что и на атомных орбиталях (согласно принципам минимума энергии, Паули, Хунда)

6. Молекулярные орбитали бывают связывающие, разрыхляющие и несвязывающие.

В общем случае, волновые функции, отвечающие молекулярным орбиталям в двухатомной молекуле, представляют как сумму и разность волновых функций атомных орбиталей, умноженных на некоторые постоянные коэффициенты, учитывающие долю атомных орбиталей каждого атома в образовании молекулярных орбиталей (они зависят от электроотрицательности атомов). Так для молекулы АВ:

$$\psi(AB) = c_1\psi(A) \pm c_2\psi(B).$$

Так, при образовании молекулы водорода  $H_2$  из двух  $s$ -орбиталей атомов водорода формируются две молекулярные орбитали (рис. 23). Одна из них связывающая (ее обозначают  $\sigma_{св}$ ), другая – разрыхляющая ( $\sigma^*$ ).

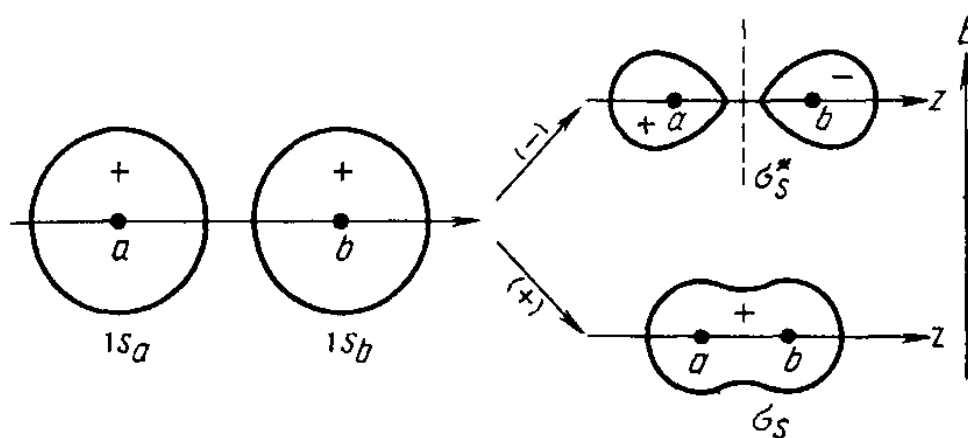


Рисунок 23 – Схема образования МО из  $1s$ -АО

Энергии связывающих орбиталей ниже, чем энергии атомных орбиталей, использованных для их образования. Электроны, заселяющие связывающие молекулярные орбитали, находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. Энергии разрыхляющих орбиталей выше, чем энергии исходных атомных орбиталей. Заселение разрыхляющих молекулярных орбиталей электронами способствует ослаблению связи: уменьшению ее энергии и увеличению расстояния между атомами в молекуле. Электроны молеку-

лы водорода, ставшие общими для обоих связываемых атомов, занимают связывающую орбиталь (рис. 24).

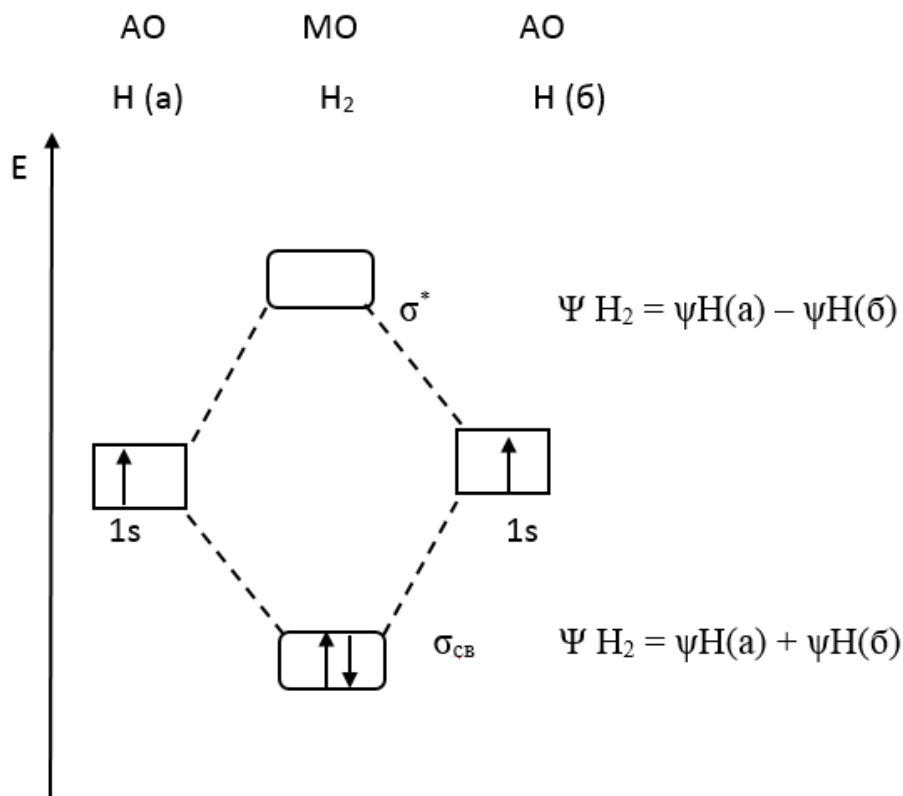


Рисунок 24 – Энергетическая диаграмма молекулы водорода

Из распределения электронов по молекулярным орбиталям можно рассчитать порядок связи ( $\omega$ ). Из числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях –  $N_1$ , вычитают число электронов, находящихся на разрыхляющих орбиталях –  $N_2$ , и результат делят на  $2n$  (в расчете на  $n$  связей):

$$\omega = \frac{[N_1 - N_2]}{2n}.$$

Из диаграммы видно, что порядок связи в молекуле водорода равен 1. Электронную формулу молекулы водорода можно записать так –  $H_2 (\sigma_{св})^2$ , то есть на  $\sigma_{св}$  МО находятся 2 электрона.

В отличие от МВС метод молекулярных орбиталей позволяет объяснить образование связи с порядком меньше 1. Так для ионов  $H_2^+$  и  $H_2^-$  порядок связи равен 0,5 (рис. 25).

ММО объясняет, почему не возможно образование двухатомной молекулы гелия  $\text{He}_2$  (рис. 26). Электронная формула такой молекулы  $\text{He}_2(\sigma_{\text{CB}})^2(\sigma^*)^2$ . Порядок связи  $(2-2)/2 = 0$ , то есть, связи нет. Однако возможно образование иона  $\text{He}_2^+(\sigma_{\text{CB}})^2(\sigma^*)^1$ . Порядок связи  $(2 - 1) / 2 = 0,5$ . Частица не устойчивая, но существует.

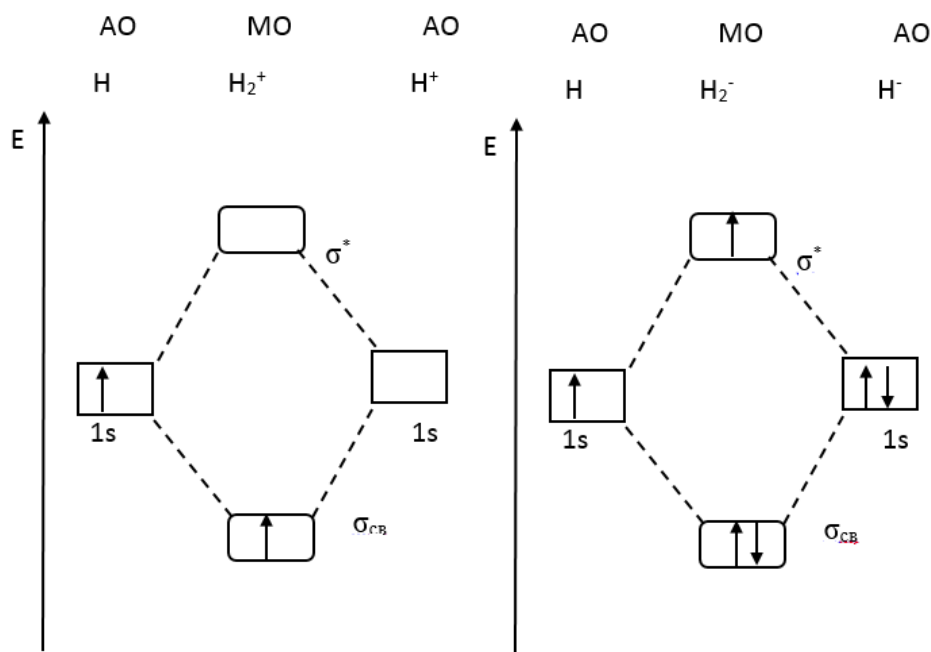


Рисунок 25 – Энергетическая диаграмма  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_2^-$

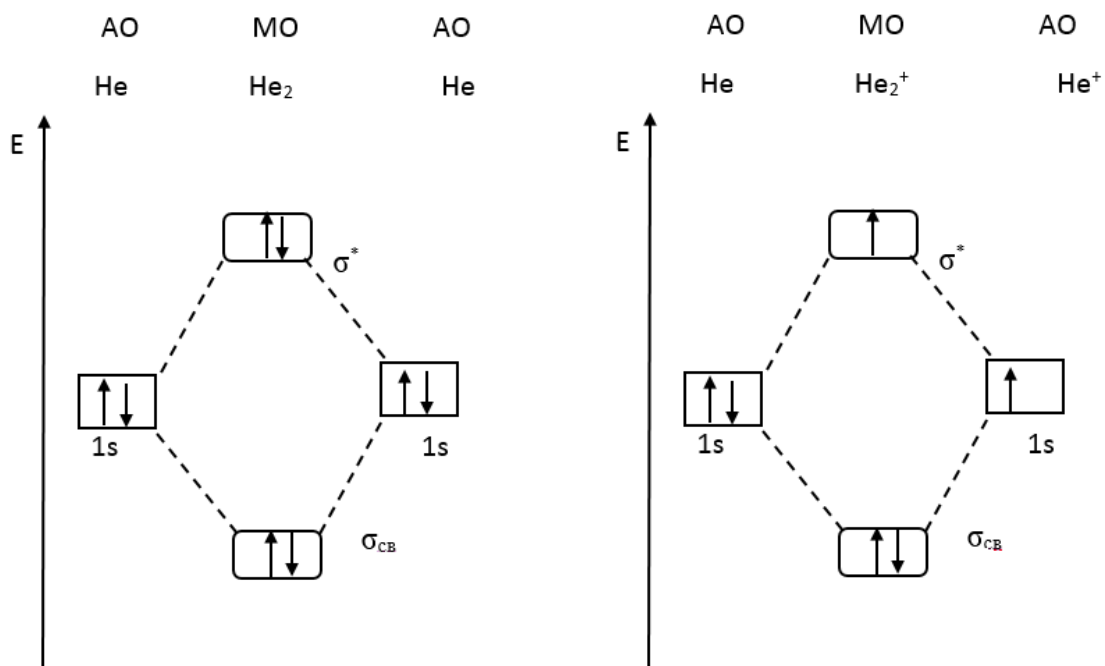
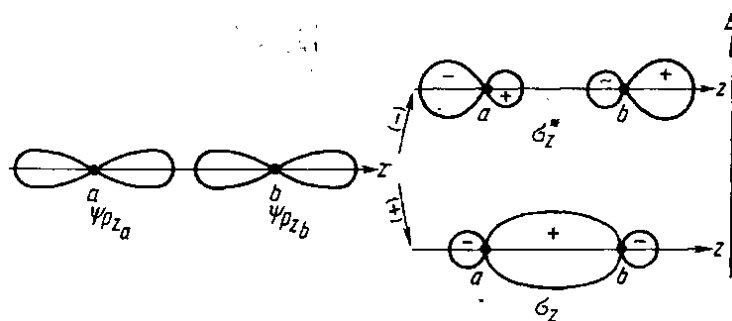
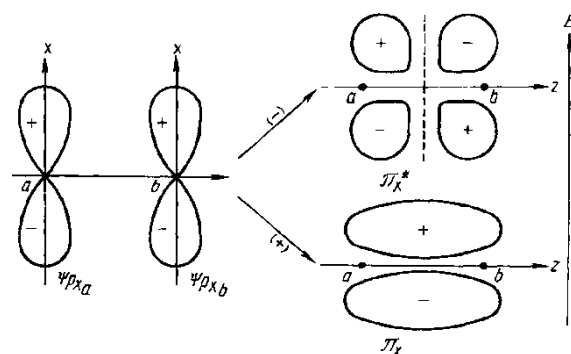


Рисунок 26 – Энергетическая диаграмма молекулы  $\text{He}_2$  и иона  $\text{He}_2^+$

Комбинация  $p$ -орбиталей приводит к двум типам молекулярных орбиталей. Из двух  $p$ -орбиталей взаимодействующих атомов, направленных вдоль линии связи, образуются связывающая  $\sigma_{\text{св}}$  и разрыхляющая  $\sigma^*$  орбитали.



Комбинации  $p$ -орбиталей, перпендикулярных линии связи дают две связывающих  $\pi_{\text{св}}$  и две разрыхляющих  $\pi^*$  орбитали.



Заполнение электронами МО в молекулах  $p$ -элементов происходит в том порядке, который указан на рисунке 27.

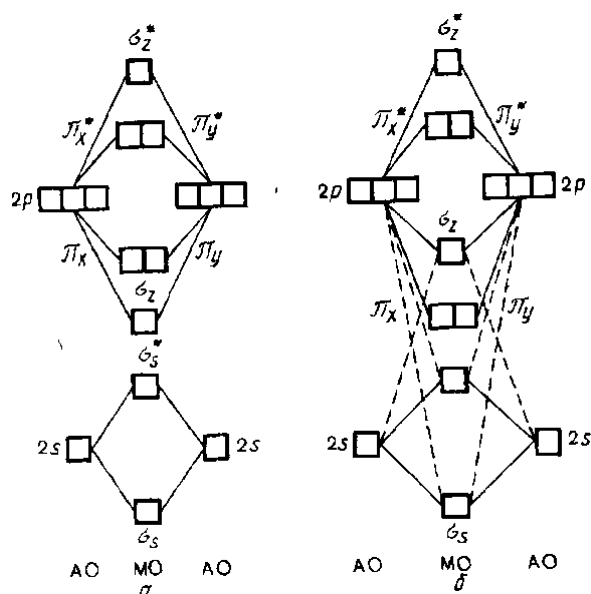


Рисунок 27 – Энергетическая диаграмма гомонуклеарных молекул  $p$ -элементов 2 периода: а –  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ; б –  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$

Напишем электронную формулу молекулы кислорода  $O_2$ . В атоме кислорода 8 электронов, электронная формула –  $1s^2 2s^2 2p^4$ , валентный уровень  $2s^2 2p^4$  – 6 электронов, у двух атомов кислорода 12 электронов на МО.

Электронная формула  $O_2$   $(\sigma_{св})^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4(\pi^*)^2$  (рис. 28). Порядок связи  $(8 - 4) / 2 = 2$ .

В молекуле азота  $N_2$  10 электронов на МО. Электронная формула  $(\sigma_{св})^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4$ . Порядок связи  $(8 - 2) / 2 = 3$ .

Химические частицы, содержащие неспаренные электроны, обладают парамагнитными свойствами (в отличие от диамагнитных свойств химических частиц, все электроны в которых спарены). Парамагнетиками являются все вещества, состоящие из химических частиц с нечетным числом электроном, например, NO. Метод молекулярных орбиталей позволяет выявить парамагнетики среди веществ, состоящих из химических частиц с четным числом электронов, например,  $O_2$ , в молекуле которого два неспаренных электрона находятся на двух разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталях.

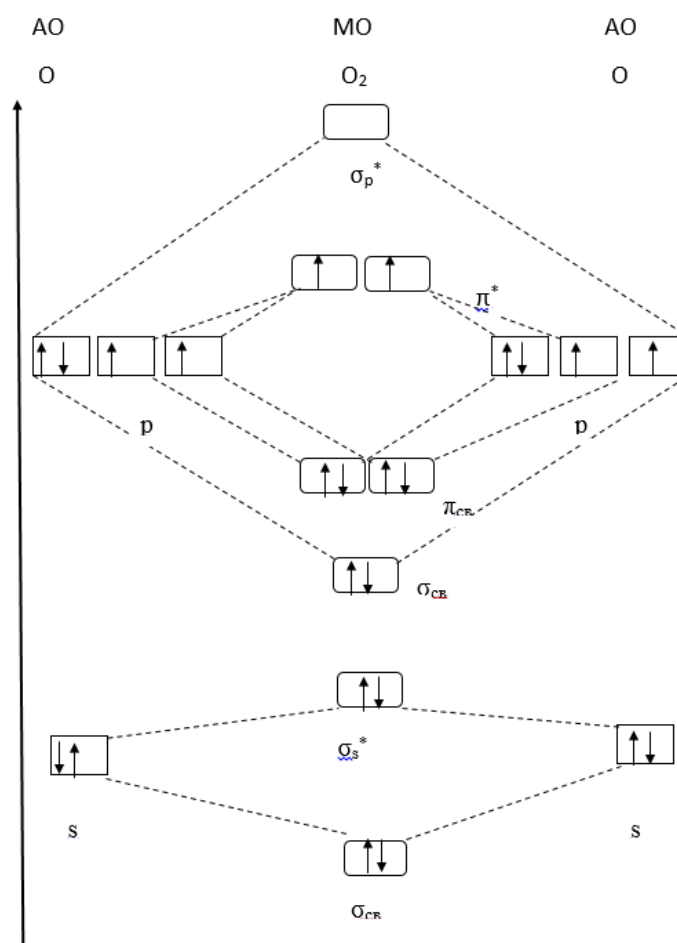
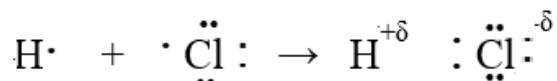


Рисунок 28 – Энергетическая диаграмма молекулы  $O_2$

## Полярность ковалентной связи

Если химическая связь образуется между атомами с разной электроотрицательностью, то общая электронная пара смещается к наиболее электроотрицательному элементу. Например, в молекуле хлороводорода общая электронная пара смещена к атому хлора:



Количественной оценкой полярности связи могут служить эффективные заряды атомов. Эффективный заряд атома характеризует разность между числом электронов, принадлежащих данному атому в химическом соединении, и числом электронов свободного атома. Атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее. Поэтому электроны оказываются ближе к нему, и он получает некоторый отрицательный заряд ( $-\delta$ ), который называют и эффективным, а у его партнера появляется такой же положительный заряд ( $+\delta$ ). Если электроны, образующие связь между атомами, принадлежат им в равной степени, эффективные заряды равны нулю. В ионных соединениях эффективные заряды должны совпадать с зарядами ионов. А для всех других частиц они имеют промежуточные значения.

Лучший метод оценки зарядов атомов в молекуле – решение волнового уравнения. Однако это возможно лишь при наличии малого числа атомов. Качественно распределение заряда можно оценить по шкале электроотрицательности. Используют также различные экспериментальные методы.

Для двухатомных молекул охарактеризовать полярность связи и определить эффективные заряды атомов можно на основе измерения дипольного момента:

$$\mu = qr,$$

где  $q$  – заряд полюса диполя, равный для двухатомной молекулы эффективному заряду,  $r$  – межъядерное расстояние.

Дипольный момент связи является векторной величиной. Он направлен от положительно заряженной части молекулы к ее отрицательной части. На основании измерения дипольного момента было установлено, что в молекуле хлороводорода HCl на атоме водорода имеется положительный заряд  $+0,2$  доли заряда электрона, а на атоме хлора отрицательный заряд  $-0,2$ . Значит, связь H–Cl на 20 % имеет ионный характер.

При описании химической связи с позиции метода молекулярных орбиталей для полярной связи атомные орбитали атома большей электроотрицательности на энергетической диаграмме всегда располагаются ниже.

Например, при образовании молекулы фтороводорода невозможна комбинация  $1s$ -АО атома водорода и  $1s$ -АО или  $2s$ -АО атома фтора, так как они сильно различаются по энергии. Ближе всего по энергии  $1s$ -АО атома водорода и  $2p$ -АО атома фтора. Комбинация этих орбиталей вызывает появление двух молекулярных орбиталей: связывающая  $\sigma_{\text{св}}$  и разрыхляющая  $\sigma^*$ . Оставшиеся  $2p$ -орбитали атома фтора не могут комбинироваться с  $1s$ -АО атома водорода, так как они имеют разную симметрию относительно межъядерной оси. Они образуют несвязывающие  $\pi^0$ -МО, имеющие такую же энергию, что и исходные  $2p$ -орбитали атома фтора (рис. 29).

Не участвующие в ЛКАО  $s$ -орбитали атома фтора образуют несвязывающие  $\sigma^0$ -МО. Заселение электронами несвязывающих орбиталей не способствуют и не препятствуют образованию связи в молекуле. При расчете порядка связи их вклад не учитывается.

Для молекул, образованных более чем двумя атомами, полярность молекулы зависит не только от полярности химических связей, но и от геометрии молекулы и наличия неподеленных электронных пар. Например, для молекулы  $\text{CO}_2$  дипольный момент равен нулю, молекула неполярная  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ .

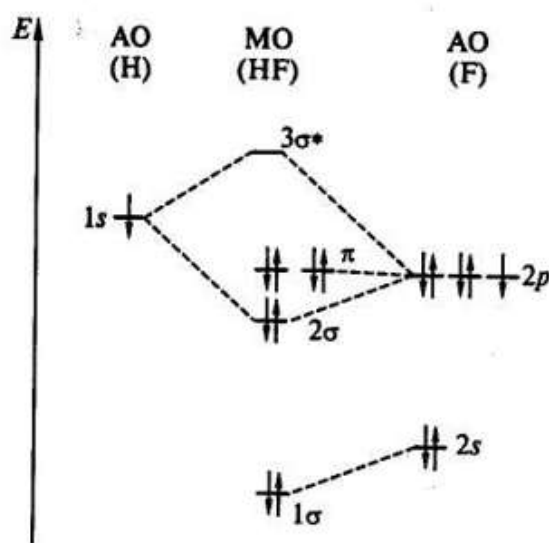


Рисунок 29 – Энергетическая диаграмма образования МО молекулы HF

## Металлическая связь

Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы. «Обобществленные» электроны передвигаются в пространстве между катионами и удерживают их вместе. Металл можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в «электронный газ», который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов (рис. 30). Межатомные расстояния в металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Такая связь существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах и в аморфном состоянии. Она называется металлической.

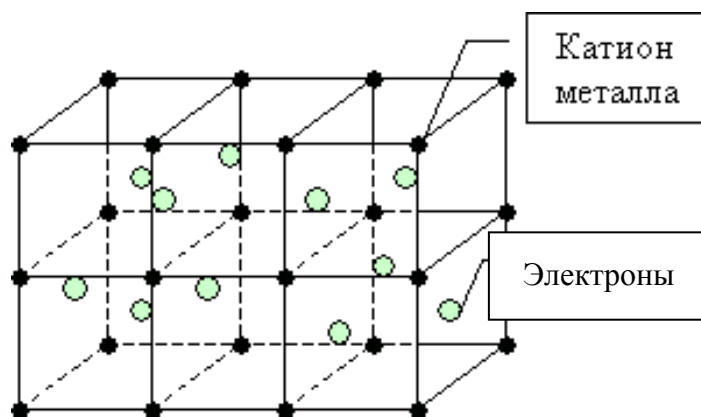


Рисунок 30 – Схема строения металлического кристалла

Металлическая связь – это связь, в которой электроны каждого отдельного атома принадлежат всем атомам, находящимся в контакте. В результате перекрывания валентных орбиталей атомов возникают энергетические уровни, общее число которых равно числу взаимодействующих атомов. В кристалле, содержащем один моль атомов, количество энергетических уровней равно числу Авогадро, а разность энергий двух соседних уровней имеет порядок  $10^{-23}$  В. Поэтому образуется практически непрерывная энергетическая зона, в пределах которой переход электрона на ближайший более высокий уровень происходит очень легко.

Представление об энергетической электронной зоне является основополагающим принципом теории твердого тела. По аналогии с изолированным атомом, в котором имеются разрешенные и запре-



щенные энергетические уровни электронов, в кристаллах также существуют разрешенные и запрещенные зоны для электронов. В процессе образования кристалла по мере сближения атомов сначала происходит превращение внешних орбиталей в энергетические зоны, а при дальнейшем сближении атомов начинается перекрывание энергетических зон. Наличие в энергетической зоне металлов очень близких по энергии дозволённых подуровней даёт возможность электронам перемещаться в кристалле довольно легко, что обеспечивает высокие электропроводность и теплопроводность металлов.

В отличие от металлов у кремния, например, при образовании кристалла происходит гибридизация атомных орбиталей типа  $sp^3$ , что приводит к образованию единой валентной зоны, все 3s- и 3p-электроны которой вовлечены в образование химических связей. Вакантная зона – зона проводимости – отделена от валентной зоной запрещённых энергий. Из-за отсутствия электронов в зоне проводимости кремний при низких температурах не проводит электрический ток. Однако запрещённая зона у кремния очень узка и при нагревании, освещении или усилении электрического поля часть валентных электронов переходит в зону проводимости. Кремний становится проводником электрического тока. Такие вещества называются полупроводниками.

**Водородная связь** – это взаимодействие между двумя электроотрицательными атомами одной или разных молекул посредством атома водорода:  $A-H \cdots B$  (чертой обозначена ковалентная связь, тремя точками – водородная связь).

Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением атома водорода (несущим положительный заряд  $\delta^+$ ) к атому электроотрицательного элемента, имеющего отрицательный заряд  $\delta^-$ . В большинстве случаев она слабее ковалентной, но существенно сильнее обычного притяжения молекул друг к другу в твердых и жидких веществах. В отличие от межмолекулярных взаимодействий водородная связь обладает свойствами направленности и насыщенности, поэтому ее нередко считают одной из разновидностей ковалентной химической связи. Она может быть описана с помощью метода молекулярных орбиталей как трехцентровая двухэлектронная связь.

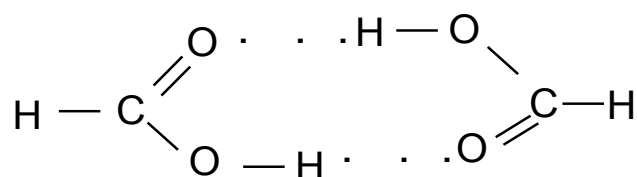
Одним из признаков водородной связи может служить расстояние между атомом водорода и другим атомом, ее образующим. Оно должно быть меньше, чем сумма радиусов этих атомов. Чаще встречаются несимметричные водородные связи, в которых расстояние  $H \cdots B$  больше,

чем А–В. Однако в редких случаях (фтороводород, некоторые карбоновые кислоты) водородная связь является симметричной. Угол между атомами во фрагменте А–Н ... В обычно близок к 180°. Наиболее сильные водородные связи образуются с участием атомов фтора. В симметричном ионе [F–H–F]<sup>–</sup> энергия водородной связи равна 155 кДж/моль и сопоставима с энергией ковалентной связи. Энергия водородной связи между молекулами воды уже заметно меньше (25 кДж/моль).

Водородные связи обнаружены во многих химических соединениях. Они возникают, как правило, между атомами фтора, азота и кислорода (наиболее электроотрицательные элементы), реже – при участии атомов хлора, серы и других неметаллов. Прочные водородные связи образуются в таких жидких веществах, как вода, фтороводород, кислородсодержащие неорганические кислоты, карбоновые кислоты, фенолы, спирты, аммиак, амины. При кристаллизации водородные связи в этих веществах обычно сохраняются. Поэтому их кристаллические структуры имеют вид цепей (метанол), плоских двухмерных слоев (борная кислота), пространственных трехмерных сеток (лед).

Если водородная связь объединяет части одной молекулы, то говорят о внутримолекулярной водородной связи. Если же водородная связь образуется между атомом водорода одной молекулы и атомом неметалла другой молекулы (межмолекулярная водородная связь), то молекулы образуют довольно прочные пары, цепочки, кольца.

Так, муравьиная кислота и в жидком и в газообразном состоянии существует в виде димеров:



Газообразный фтороводород содержат полимерные молекулы, включающие до четырех частиц HF. Прочные связи между молекулами можно найти в воде, жидком аммиаке, спиртах. Необходимые для образования водородных связей атомы кислорода и азота содержат все углеводы, белки, нуклеиновые кислоты. Известно, например, что глюкоза, фруктоза и сахароза прекрасно растворимы в воде. Не последнюю роль в этом играют водородные связи, образующиеся в растворе между молекулами воды и многочисленными OH-группами углеводов.

Наличием водородных связей обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе воды. Трехатомная молекула  $\text{H}_2\text{O}$  образует четыре водородные связи (рис. 31). В их образовании принимают участие оба атома водорода, а атом кислорода, имеющий две неподеленные электронные пары, образует две водородные связи с атомами водорода соседних молекул воды.

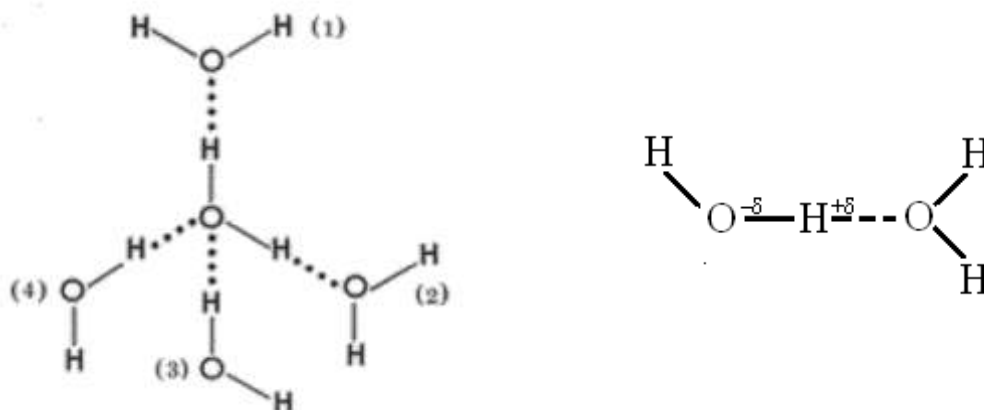


Рисунок 31 – Водородные связи между молекулами воды

Если бы не было водородных связей, то температуры плавления и кипения воды были бы существенно ниже, как это наблюдается у других водородных соединений неметаллов (табл. 15).

Таблица 15 – Температуры кипения водородных соединений элементов VI А группы

Соединение	$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-2	-42	-60	100

Сильные водородные связи между молекулами воды препятствуют ее плавлению и испарению. Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды – при плавлении ее плотность возрастает. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода – из других молекул воды. В результате образуется очень рыхлая «ажурная» структура. Вот почему лед такой легкий.

При плавлении льда около 10 % водородных связей разрушается, и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание, с одной стороны, должно вызывать увеличение объема во-

ды. Это происходит со всеми веществами. Но, с другой стороны, водородные связи продолжают разрушаться, а это должно приводить к уменьшению объема воды. В результате плотность воды изменяется неравномерно. Наибольшее значение (1,00 г/мл) она имеет при температуре 4 °С. Такова зимняя температура вблизи дна пресноводных водоемов, где скапливается вода с максимальной плотностью.

При замерзании вода расширяется и занимает больший объем. Плотность льда (0,92 г/мл) – меньше, чем плотность жидкой воды, поэтому лед плавает на поверхности воды.

**Межмолекулярные взаимодействия** – взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

В честь голландского физика Яна Дидерик Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей эти взаимодействия называют *силы Ван-дер-Ваальса*.

Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система.

Ван-дер-Ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl<sub>2</sub> между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

*Ориентационное взаимодействие* осуществляется в том случае, если полярные молекулы (диполи), в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например, HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.

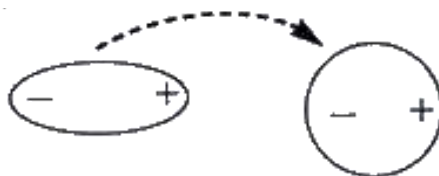


Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними выражается соотношением:

$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3,$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – дипольные моменты взаимодействующих диполей,  $r$  – расстояние между ними. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это имеет место в твердых и жидких веществах.

*Индукционное взаимодействие* происходит, если рядом с полярной молекулой окажется неполярная. Влияние полярной молекулы называется *поляризация*. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости  $\gamma$ . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы.



Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем определяется выражением:

$$E_D = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6,$$

где  $\mu_{\text{нав}}$  – момент наведенного диполя,  $\gamma$  – поляризуемость молекулы.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях, или неполярных молекул в полярных растворителях ( $I_2$  растворяется в  $H_2O$ ).

*Дисперсионное взаимодействие.* Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Энергия такого взаимодействия дается соотношением:

$$E_{\text{л}} = -2 \mu_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / r^6,$$

где  $\mu_{\text{мгн}}$  – момент мгновенного диполя. Эти связи очень слабые – самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами. Пример, молекулярный кристалл  $\text{I}_2$ .

## Контрольные вопросы

1. Определение химической связи. Характеристика химической связи, ее энергия и длина.
2. Что является основной причиной образования химической связи?
3. Типы химических связей.
4. Направленность и насыщенность ковалентной связи.
5. Полярность химической связи.
6. Обменный и донорно-акцепторный механизм образования химических связей.
7. Типы перекрывания атомных орбиталей.
8. Ионная связь.
9. Металлическая связь.
10. Водородная связь.
11. Рассмотрение свойств химической связи с позиции метода ВС.
12. Типы гибридизации АО и форма молекул, условия гибридизации.
13. Влияние неподеленной электронной пары центрального атома на валентные углы.
14. Какие факты нельзя объяснить в рамках МВС? Как эти факты объясняет ММО? Находятся ли эти две теории в противоречии?
15. Условия образования МО? В чем физический смысл связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталей?