

## Лекция 13 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учение о химической связи составляет основу всей теоретической химии.

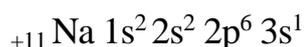
Химическая связь – это такое взаимодействие атомов, которое связывает их в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Различают четыре типа химических связей: *ионную, ковалентную, металлическую и водородную*.

### 1. Ионная химическая связь (внутримолекулярная).

*Ионная связь* – это связь, которая образуется за счёт электростатического притяжения катионов к анионам.

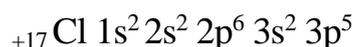
Наиболее устойчивой является такая электронная конфигурация атомов, при которой на внешнем электронном уровне, подобно атомам благородных газов, будет находиться 8 электронов (для первого уровня - два). При химических взаимодействиях атомы стремятся приобрести именно такую конфигурацию и часто достигают этого путем присоединения валентных электронов от других атомов, или в результате отдачи.



на внешнем уровне один электрон



процесс окисления



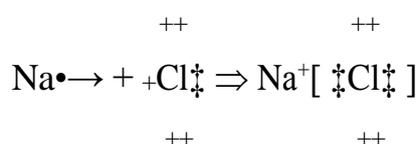
не хватает одного электрона



процесс восстановления

Ионная связь образуется при взаимодействии атомов, которые резко отличаются друг от друга по электроотрицательности.

*Например:* типичные металлы *Li, Na, K, Ca, Sr, Ba* образуют ионную связь с типичными неметаллами, в основном с *Hal* (образование галогенидов).



Образуются соединения с ионной кристаллической решеткой: твёрдые, прочные, тугоплавкие с высокой температурой плавления. Растворы и расплавы большин-

ства ионных соединений – электролиты. Такой тип связи характерен для гидроксидов типичных металлов и многих солей кислородосодержащих кислот. Однако при образовании ионной связи не происходит полного перехода электронов. Ионная связь является крайним случаем ковалентной полярной связи. Она существует также в солях аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , и в солях, образованных органическими основаниями – аминами, например, хлорид метиламмония -  $[\text{CH}_3 \text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$  и т.д. Ионная связь не обладает насыщенностью и направленностью.

## **2. Металлическая связь.**

Связь в металлах и сплавах, которую осуществляют относительно свободные электроны между ионами металлов в металлической кристаллической решетке, называется **металлической связью**. Такая связь ненаправленная, ненасыщенная, характеризуется небольшим числом валентных электронов и большим числом свободных орбиталей, что характерно для атомов металлов.



Атомы **Me** легко отдают наружные  $e^-$ , и некоторые из них превращаются в  $U^+$ . Отрвавшиеся электроны передвигаются по кристаллической решетке и между ними возникает металлическая связь. Наличием металлической связи обусловлены физические свойства металлов и сплавов: твердость, высокая электропроводность и теплопроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск и высокая отражательная способность по отношению к свету. Вещества с металлической связью имеют металлическую кристаллическую решетку. В её узлах находятся ионы или атомы металла, между которыми свободно (по объему кристалла) перемещаются электроны «электронный газ».

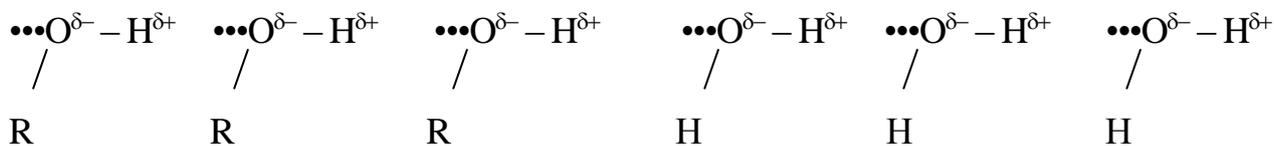
## **3. Водородная связь** (межмолекулярная).

Химическая связь между положительно поляризованными атомами водорода одной молекулы (или её части) и отрицательно поляризованными атомами сильно электроотрицательных элементов, имеющих неподеленные электронные пары (O, N, F и реже Cl и S) другой молекулы (или её части) называется **водородной**. Почему именно водород способен образовывать такие специфические химические связи? Это связано с тем, что атом водорода обладает очень маленьким радиусом и при смещении или отдаче единственного электрона водород приоб-

ретает относительно сильный положительный заряд, который действует на электроотрицательные элементы в молекулах веществ. Такая связь встречается во многих органических соединениях: фенолы, альдегиды, спирты, карбоновые кислоты, белки, ДНК и т.д.

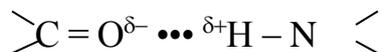
Механизм образования водородной связи имеет частично донорно-акцепторный характер.

**Например:** *спирты (R – OH), вода.* Э.О<sub>H</sub> = 2,1 эВ, а Э.О<sub>O</sub> = 3,5 эВ



При наличии такой связи даже низкомолекулярные вещества могут быть при обычных условиях жидкостями (спирт, вода) или легко сжижающимися газами (аммиак, фтороводород).

В биополимерах – белках (вторичная структура) имеется **внутримолекулярная** водородная связь между карбонильным кислородом и водородом аминогруппы:



Молекулы полинуклеотидов – ДНК представляют собой двойные спирали, в которых две цепи нуклеотидов связаны друг с другом водородными связями. При этом действует принцип комплементарности, т.е. связи образуются между определенными парами: А ••• Т, Г ••• Ц. (А – аденин, Т – тимин, Г – гуанин, Ц – цитозин.) Водородная связь слабее ионной и ковалентной, но сильнее межмолекулярного взаимодействия. Вещества с водородной связью имеют молекулярные кристаллические решетки.

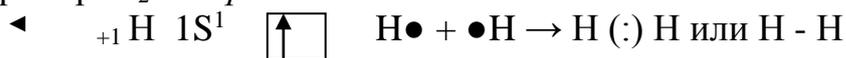
#### **4. Ковалентная связь** (внутримолекулярная).

**Ковалентная химическая связь** – связь, возникающая между атомами за счет образования общих электронных пар.

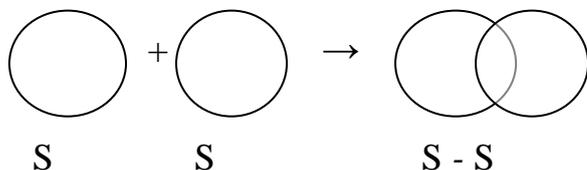
В основе ее описания лежит представление о приобретении атомами химических элементов выгодной и устойчивой электронной конфигурации из 8 электронов (для атома водорода из двух). Такую конфигурацию атомы получают не путем отдачи или присоединения электронов, как в случае ионной связи, а посредством образования общих электронных пар. Механизм образования такой связи может быть *обменный* или *донорно-акцепторный*.

**Обменный механизм** действует, когда атомы образуют общие электронные пары за счет объединения неспаренных электронов.

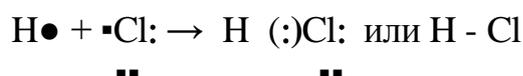
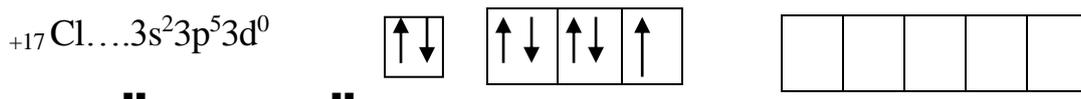
Например:  $H_2$  водород.



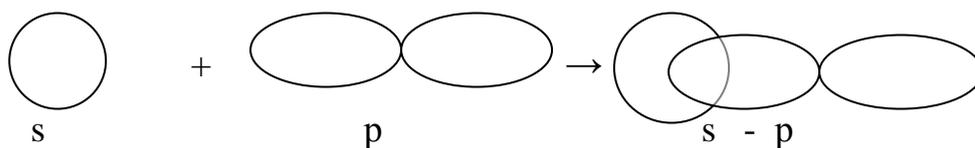
Связь возникает благодаря образованию общей электронной пары s-электронами атомов водорода (перекрыванию s-орбиталей):



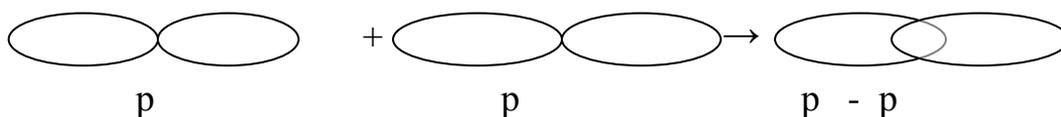
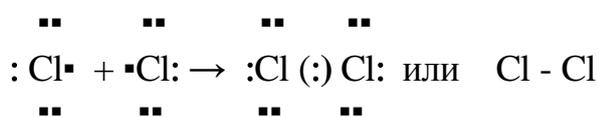
$\text{HCl}$  – хлороводород:



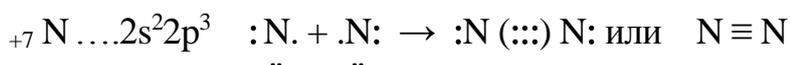
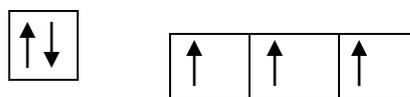
Связь возникает за счет образования общей электронной пары из s и p-электронов (перекрывания s - p - орбиталей):



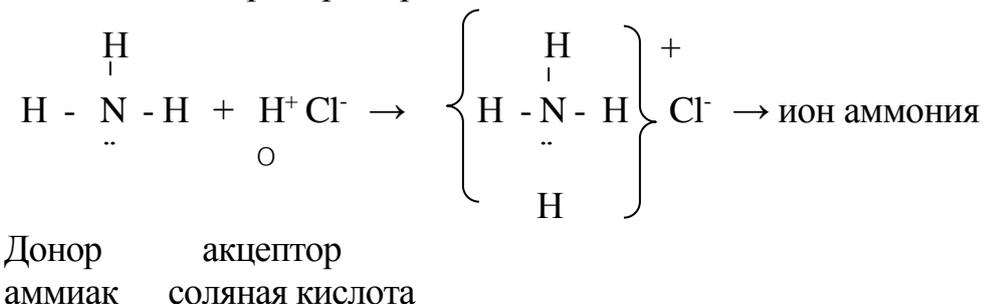
$\text{Cl}_2$  – в молекуле хлора ковалентная связь образуется за счет неспаренных p-электронов (перекрывания p - p - орбиталей):



$\text{N}_2$  – в молекуле азота между атомами образуются три общих связывающих электронных пары из p-электронов



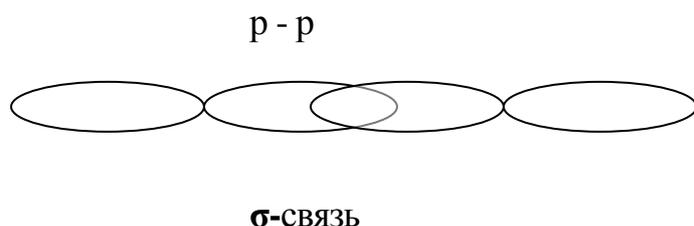
**Донорно-акцепторный механизм** образования ковалентной связи рассмотрим на классическом примере образования иона аммония  $\text{NH}_4^+$ :



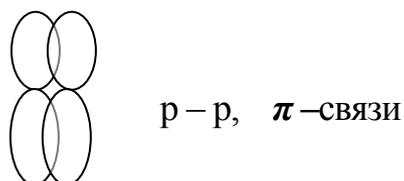
Донор имеет электронную пару, акцептор – свободную орбиталь, которую эта пара может занять. В ионе аммония все 4 связи с атомами водорода ковалентные: 3 неспаренных электрона образуют три ковалентные связи с 3-мя атомами водорода по обменному механизму, а 4-ая образуется по донорно-акцепторному механизму за счет взаимодействия неподеленной электронной пары азота с ионом водорода.

*По способу перекрывания электронных орбиталей различают (сигма- и пи-)  $\sigma$ - и  $\pi$ - ковалентные связи.*

В молекуле азота одна общая связывающая электронная пара образуется за счет  $\sigma$ -связи (электронная плотность находится в одной области, расположенной на линии, соединяющей ядра атомов; связь прочная).



другие две общие связывающие электронные пары образуются за счет  $\pi$ -связей, то есть бокового перекрывания p- орбиталей в двух областях;  $\pi$ -связь менее прочна, чем  $\sigma$ -связь.



В молекуле азота между атомами существует одна  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи. Образуется прочная тройная связь.

$\sigma$ -связи могут образовываться за счет перекрывания электронных орбиталей s-s

(H<sub>2</sub>), s-p (HCl) и p-p (Cl<sub>2</sub>).

По числу общих связывающих электронных пар различают ковалентные связи:

1. Одинарные H<sub>2</sub>, H – H водород
2. Двойные O<sub>2</sub>, O = O кислород, O = C = O CO<sub>2</sub> углекислый газ
3. Тройные N<sub>2</sub>, N ≡ N азот.

По степени смещенности общих электронных пар к одному из связанных ими атомов ковалентная связь может быть **неполярная** и **полярная**.

Ковалентную химическую связь, образующуюся между атомами с одинаковой электроотрицательностью называют **неполярной**.

Например: молекулы простых газообразных веществ и некоторых сложных: H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>.

Значения относительной электроотрицательности фосфора и водорода практически одинаковы: Э.О. (H)=2,1; Э.О. (P)=2,1

Ковалентную химическую связь, между атомами элементов, электроотрицательности которых отличаются, называют **полярной**.

Например: HCl (хлороводород). Смещение общей связывающей электронной пары происходит к более электроотрицательному атому. Это наиболее распространенный вид связи. Ковалентной полярной будет также связь между атомами нетипичных металлов и неметаллов в случае небольшой разницы в значении их Э.О, например AlBr<sub>3</sub>, GeH<sub>4</sub>. Вещества с ковалентной связью характеризуются кристаллической решеткой двух типов:

атомной - очень прочной (алмаз, графит, кварц SiO<sub>2</sub>)

молекулярной – в обычных условиях это газы, легколетучие жидкости и твердые, но легкоплавкие или возгоняющиеся вещества (Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>).

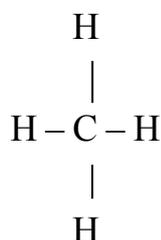
Ковалентная химическая связь наиболее распространена в мире органических и неорганических веществ и характеризуется насыщенностью, поляризуемостью и направленностью в пространстве.

### ***Насыщаемость ковалентной связи***

состоит в том, что в зависимости от валентных возможностей атомы способны образовывать ограниченное число ковалентных связей. Благодаря этому они имеют строго определенный состав. H<sub>2</sub>, но нет H<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, но нет N<sub>4</sub>.

1. Возможность образования ковалентной связи определяется **числом неспаренных электронов**.

*Например:* в возбужденном состоянии углерод имеет 4 неспаренных e на S- и P- подуровнях второго энергетического уровня => может образовывать не более 4-х ковалентных связей ( молекула метана - CH<sub>4</sub>)



2. Валентные возможности атомов определяются числом **неподеленных электронных пар**, которые могут быть представлены другим атомом, имеющим на внешнем уровне свободные орбитали.

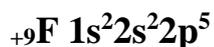
*Например:* N- 3 неспаренных электрона образуют три ковалентные связи. 4-ая образуется за счет взаимодействия неподеленной электронной пары N с ионом водорода. В результате образуется ион аммония, в котором все валентные возможности атома азота насыщены.

### ***Направленность ковалентной связи.***

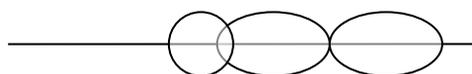
Это свойство ковалентной связи обуславливает пространственное строение молекул. В зависимости от того, какую форму и какое направление в пространстве имеют электронные облака при их взаимном перекрывании, могут образовываться соединения с линейной и угловой формой молекул.

*Например:* рассмотрим образование **линейной молекулы HF**

У атома водорода один неспаренный Se на 1 энергетическом уровне, а у фтора на втором энергетическом уровне P-подуровне. Как более электроотрицательный фтор стягивает на себя электронную плотность от водорода.



S-е атома **H** имеет форму шара, а неспаренный p-е атома **F** - гантелеобразную форму. Эти электронные облака перекрываются вдоль линии, соединяющей ядра атомов водорода и фтора, образуя ковалентную  $\sigma$  - связь  $\Rightarrow$  молекула фтороводорода имеет линейное строение.



**H**

**F**

**H→F**

Молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , часто изображается так:  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ ,  $\Rightarrow$  можно предположить, что молекула  $\text{H}_2\text{O}$  имеет линейное строение. Проверим, верно ли это предположение.

${}_{+1}\text{H } 1s^1$

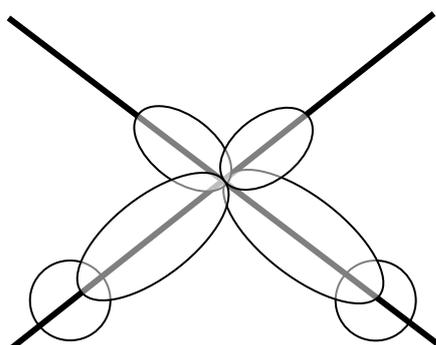


${}_{+9}\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$

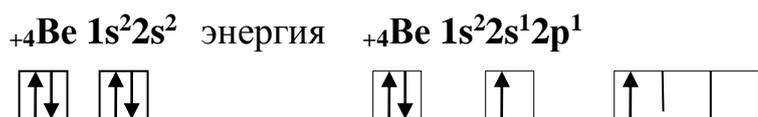


Т.к. в атоме кислорода 2 неспаренных p-электрона, то они могут образовать две ковалентные связи с двумя атомами водорода. Но p-электронные облака имеют гантелеобразную форму и располагаются в пространстве во взаимно перпендикулярных направлениях,  $\Rightarrow$  перекрывание может произойти только под каким - либо углом. Экспериментально доказано, что угол между связями в молекуле  $\text{H}_2\text{O} = 104^\circ 5'$  и молекула  $\text{H}_2\text{O}$  имеет **угловое** строение.

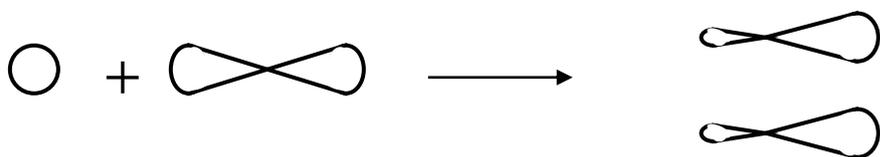
**Вывод:** направленность химических связей объясняется различным расположением электронных облаков в пространстве.



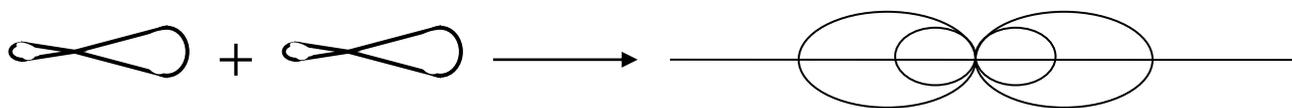
Но электронные облака могут изменять свою форму в результате **гибридизации**. Гибридные электронные облака также могут по-разному располагаться в пространстве. Вспомним об  $sp^3$ -,  $sp^2$ -  $sp$ -гибридизации. Эти виды присущи и для образования неорганических молекул. В зависимости от расположения в пространстве гибридных облаков, образуются молекулы линейного или углового строения. Например: рассмотрим образование молекулы  $BeF_2$ .



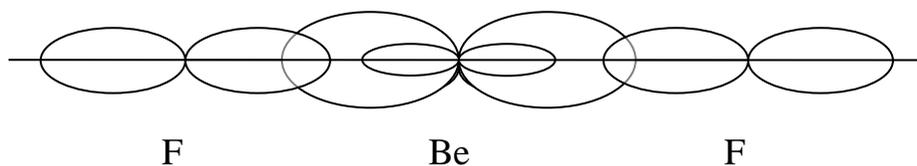
Известно, что  $S$ -электронное облако имеет сферическую форму, а  $p$ -электронное облако - гантелеобразную форму. В атоме **Be** происходит  $sp$ -гибридизация электронных облаков.



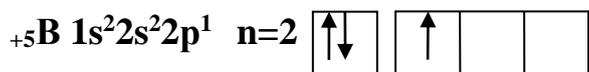
Образовавшиеся 2  $sp$ -гибридных облака отталкиваются друг от друга и располагаются в пространстве под углом  $180^\circ$ .



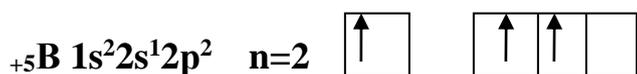
В таком положении два  $sp$ -гибридных электронных облака атома бериллия перекрываются с 2-мя  $p$ -электронными облаками двух атомов **F**.



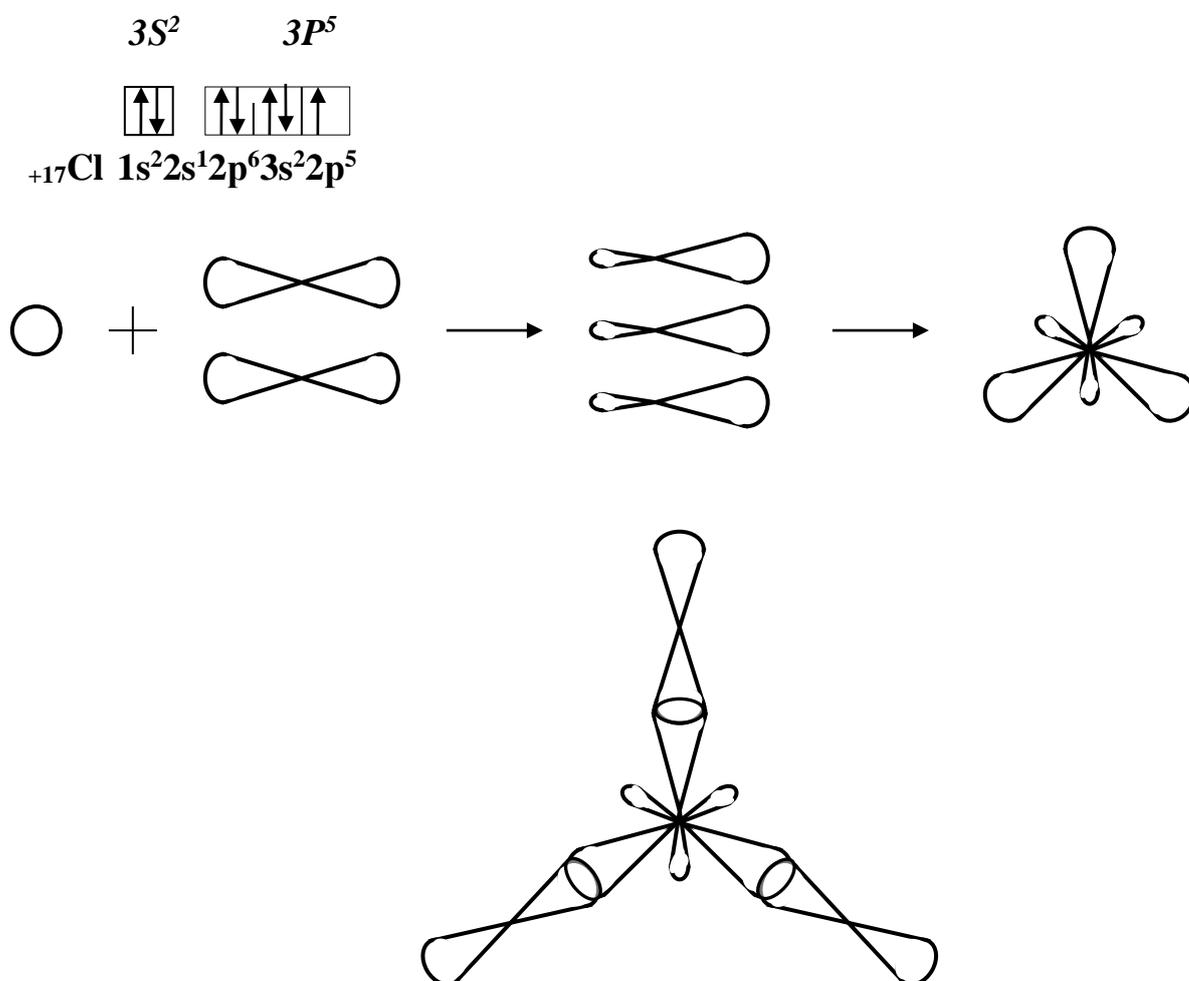
Строение молекулы  $\text{BCl}_3$  можно объяснить, используя представления об  $sp^2$ -гибридизации электронных облаков атома  $\text{B}$ . Распределение электронов по орбитали в атоме бора следующее:



В момент реакции происходит распаривание 2 s электронов 2 – го энергетического уровня атома бора



В результате гибридизации образуются три  $sp^2$ -гибридных облака, которые расположены в одной плоскости и ориентированы относительно друг друга под углом  $120^\circ$ .



Эти три гибридных электронных облака перекрываются с негибридными p-е облаками атомов хлора и в результате образуется плоская молекула треугольной формы  $\text{BCl}_3$ .