**Строение вещества и химическая связь.**

Одной из центральных проблем в химии является установление причин различия в составе, свойствах устойчивости и реакционной способности веществ, а также выяснения природы сил, связывающих атомы в более сложные частицы. Ответить на данные вопросы позволило создание теории химической связи.

**Уровни организации вещества.**

1. **Субатомный уровень** представлен элементарными частицами, основными из которых являются протоны, нейтроны и электроны. Изучением этих частиц занимается атомная и ядерная физика.
2. **Атомный уровень** объединяет частицы химической организации вещества – атомы, атомные ионы и радикалы. **Атом** электронейтральная частица, состоящая из ядра и электрон­ной оболочки, и являющаяся носите­лем свойств химического элемента, (Н, S, Ne и др.). **Атомные ион и радикал** - хими­ческие частицы, образующиеся в ре­зультате отдачи или приобретения атомом электронов (ионы) или име­ющие неспаренные электроны (ра­дикалы), обладающие высокой реак­ционной способностью (Н+, S2-, Cl-, и др.). Свойства атомных частиц опре­деляются зарядом ядра атома, осо­бенностями строения электронной оболочки, которые объясняет кван­тово-механическая теория.
3. **Молекулярный уровень** представ­лен молекулами, молекулярными ионами и радикалами. Молекула – электронейтральная частица вещества постоянного со­става, состоящая из атомов одного или нескольких химических элементов, соединенных посредством меж­атомных химических связей. Моле­кула представляет единую Динами­ческую систему атомных ядер и общей электронной оболочки (SO2-, НNО3, PCl3 и др.). Ядра атомов, со­ставляющих молекулу, совершают колебательные движения относи­тельно своих равновесных положе­ний. Состояние каждого электрона в молекуле определяется положением всех атомных ядер и состояниями всех остальных электронов. **Молекулярные ион и радикал** - ­химические частицы, состоящие из группы атомов и имеющие заряд или неспаренные электроны обра­зуются в ходе химической реакции. Для объяснения и возможно прогнозирования физических и химических свойств молекулярных частиц на основе их строения единой теории не существует. В настоящее время для объяснения образования химической связи наиболее широко используются метод валентных свя­зей и метод молекулярных орбита­лей, каждый из которых имеет свои сильные и слабые стороны, а в целом они дополняют друг другу.
4. **Надмолекулярный уровень** вклю­чает ассоциаты и агрегаты, которые образуются из молекул за счет водо­родной связи или межмолекулярных взаимодействий (к ассоциации склонны фтороводородная кислота, вода, аммиак, гидразин, пероксид водорода, серная кислота и др.), а также кристалл имеющие атомную, ме­таллическую, ионную или молеку­лярную структуру (алмаз, металлы, оксиды и галогениды щелочных ме­таллов, комплексные соединения, ромбическая и моноклинная сера, белый фосфор, иод и др.). Физические и химические свой­ства вещества обусловлены его со­ставом и структурой и проявляются на молекулярном и надмолекуляр­ном уровнях организации. Свойства вещества не являются суммой свойств отдельных атомов. В результате объединения атомов возникает новая система (молекула, кристалл), свойства которой обус­ловлены не только природой частиц, но и их взаимным влиянием, т.е. воз­никновение той или иной структуры вещества зависит от типа химичес­кой связи между атомами, определяе­мого их электронным строением. Основным звеном в этой цепочке, определяющим свойства вещества, является образование того или иного типа связи между атомами.

**Под химической связью** понимает­ся взаимодействие двух или нескольких атомов, приводящее к перестройке их электронных оболочек и образованию единой системы (моле­кулы, ионного соединения, кристал­ла), состоящей из атомных ядер и об­щей электронной оболочки и обла­дающей меньшим запасом потенци­альной энергии, чем исходные ато­мы. Мерой любого взаимодействия частиц является сила, поэтому хими­ческая связь - это, по существу, сила электростатического притяжения, возникающая между атомами.

Впервые гипотезу об электронной природе химической связи практи­чески одновременно (в 1916 году) и независимо выдвинули американ­ский ученый Г. Льюис и немецкий фи­зик В. Коссель. Согласно их представ­лениям, основной причиной образо­вания связи является стремление атомов приобрести устойчивую кон­фигурацию внешней электронной оболочки последующего благород­ного газа. Достижение устойчивого состояния, по Косселю, возможно при полной передаче электронов од­ного атома другому. По Льюису, химическая связь возникает при обоб­ществлении неспаренных электро­нов атомов-партнеров, образующих общие электронные пары. Образова­ние химической связи, по Льюису, схематично изображается следую­щим образом:



Пару электронов впоследствии стали изображать валентной чертой: F-F.

Эти представления об образова­нии связи за счет взаимодействий электронных оболочек атомов были количественно подтверждены **кван­тово-механической теорией**.

**Квантово-механические представления о химической связи.**

В 1927 году немецкие ученые В. Гейтлер и Ф. Лондон привели кван­тово-механический расчет парамет­ров простейшей молекулы - водо­рода. Они нашли для нее приближен­ное решение уравнения Шрёдингера, теоретически обосновав наличие электронных пар Льюиса.

При сближении двух атомов водо­рода НА и НВ между ними возникают электростатические взаимодействия двух типов: притяжение между ядра­ми и электронными оболочками, взаимное отталкивание их электронных оболочек и ядер. Молекула Н2 образуется, если силы притяжения преобладают над силами отталкивания. Таким образом, при взаимодействии атомных орбиталей вероят­ность пребывания электронов меж­ду ядрами существенно возрастает, между ними создается более высо­кая электронная плотность. Это приводит к стягиванию ядер, обра­зованию области связывания, что сопровождается понижением пол­ной энергии системы взаимодействующих атомов. Полная энергия молекулы склады­вается из потенциальной и кинетической энергии, причем потенциаль­ная энергия в два раза больше кине­тической.

Кинетическая энергия определя­ется движением электронов (движе­ния ядер и самой молекулы учиты­ваются). При воз­никновении химической связи кине­тическая энергия электронов увели­чивается вследствие сжатия орбита­лей. Тем самым электроны приобре­тают возможность ближе подходить к ядрам, стягивая их, что ведет к по­нижению потенциальной энергии молекулы. Поскольку изменение по­тенциальной энергии вдвое больше, чем кинетической, суммарным эф­фектом будет понижение энергии системы.

Как показывают расчеты, для образования связи между атома­ми необходимо, чтобы их электро­ны имели противоположные по зна­ку спины. На рис. 1 показано измене­ние потенциальной энергии систе­мы двух сближающихся атомов во­дорода. Когда расстояние между ато­мами велико и силы взаимодействия между ними отсутствуют, энергия та­кой системы равна сумме энергий отдельных атомов. Сближение ато­мов с разными спинами приводит к уменьшению потенциальной энер­гии (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействующих атомов от расстояния между ними

а – с противоположно направленными спинами, б – с одинаково направленными спинами.

Минимум на кривой зависимости потенциальной энергии молекулы Н2 от межъядерного расстояния (рис. 1) соответствует образо­ванию химической связи между ато­мами. Дальнейшее сближение атомов приводит к превалированию сил от­талкивания между одноименно заря­женными частями атомов, резкому возрастанию энергии системы и, как следствие, к расталкиванию атомов.

При сближении двух атомов водо­рода с одинаково направленными спинами (рис. 1) волновая функ­ция такой системы будет представ­лять собой разность волновых функ­ций электронов. Это означает, что электронная плотность между ядра­ми уменьшится, энергия системы по­высится и молекула не образуется.

Вычисленные по методу Гейтле­ра - Лондона значения энергии и длины связи Н - Н составили: Е = 414,0 кДж/моль, r = 0,086 нм. Хорошее совпадение их со значениями, полу­ченными экспериментально (Е = 457,7 кДж/моль, r= 0,074 нм), явилось до­казательством применимости кван­тово-механического подхода для трактовки химической связи и для других частиц.

Впоследствии этот подход. был развит в трудах Д. Слэтера и Л. Полин­га и получил название метода ва­лентных связей.

Таким образом, химическая связь­ имеет электронную природу; обра­зование молекулы как новой систе­мы ядер и электронной оболочки возможно потому, что эта система энергетически более стабильна, чем изолированные атомы.

В зависимости от распределения электронной плотности в области связывания атомов различают три основных типа межатомных связей: ковалентная, ионная и металлическая. Наиболее часто реализуется ко­валентная связь. Ее можно считать универсальным типом химической связи. Поскольку ионная и металли­ческая связи, имеющие место в веще­ствах немолекулярного строения, по своей природе аналогичны, хотя имеют некоторые особенности.

**Основные характеристики химической связи.**

**Длина связи** - это расстояние между ядрами химически связанных атомов. Длины связей характеризуют среднее расстояние между частицами, совершающими в молекулах или кристаллах постоянные колебательные движения, как правило, они составляют десятые доли нанометров.

Поскольку длины связей находят­ся в соответствии с размерами ато­мов, входящих в состав соединения, для их сравнения можно использо­вать данные об атомных и ионных радиусах.

В рядах однотипных соединений длина связи увеличивается с возрастанием размеров частиц. Это хорошо подтверждается на при­мере ряда галогеноводородов:

HF НCI НВг НI

Длина связи, нм 0,100 0,127 0,141 0,162

Однако эти данные дают лишь оценочные характеристики, по­скольку значения радиусов частиц не являются абсолютными, они меня­ются в зависимости от партнера по взаимодействию, а квантово-механи­ческий расчет позволяет судить о них лишь с определенной вероятно­стью.

**Энергия связи** - энергия, затра­чиваемая на разрыв химической свя­зи или выделяемая при ее образова­нии. Эта величина является мерой прочности связи, она варьирует в до­вольно широких пределах: для моле­кулы F2 она составляет 151 кДж, дляН2 - 435 кДж, для N2 - 940 кДж. Энергия связи характеризует устой­чивость и реакционную способность частицы.

В рядах однотипных соединений энергии связи уменьшаются с воз­растанием их длины. Так, в ряду во­дородных соединений элементов 15 группы длины и энергии связей Э-Н имеют следующие значения:

NН3 РН3 AsН3 SЬН3

Длина связи, нм 0,101 0,142 0,152 0,170

Энергия связи, кДж 380 323 281 256

Связи в кристаллах всегда проч­нее, чем в соответствующих молекулах веществ. Это обусловлено тем, что при образовании кристалла фор­мируется строго упорядоченная структура, что сопровождается до­полнительным выигрышем энергии. Например, энергия связи Nа-Cl в молекуле NaCl, существующей в газо­образном состоянии, составляет 414 кДж, а в кристалле она равна 644 кДж.

**Прочность межатомных связей является одним из факторов, опре­деляющих реакционную способность вещества. Чем выше энергия связи и меньше ее длина, тем - менее химически активно соединение.**

Для иллюстрации этого достаточ­но сравнить уникальную химическую активность фтора, в атмосфере кото­рого в стандартных условиях горят практически все вещества (ЕF~F = 159 кДж), и инертность азота, спо­собного к химическому взаимодей­ствию только под действием электри­ческого разряда, повышенной темпе­ратуры и в присутствии катализатора (ЕN- N = 940 кДж). С увеличением дли­ны и уменьшением энергии связи у галогеноводородов усиливаются кис­лотные свойства их растворов и вос­становительные свойства.

Ковалентная связь, кроме пере­численных характеристик, имеет свои характерные свойства. К ним относятся **направленность, насы­щаемость и полярность.**

**Направленность** – способность валентных электронов перекрываться под определенным углом для максимального перекрывания (вода 104,50, т.к. общие пары электронов кислорода отталкиваются друг от друга, гибридизация).

**Насыщаемость** - свойство атомов образовывать определенное число связей.

**Полярность ковалентность связи** – связь образована между атомами с различным значением электроотрицательности. Полярная связь ведет к образованию на различных частях молекулы частичных положительных и отрицательных зарядов, т.е. связь обладает постоянным дипольным моментом (μ=q⋅r где q – заряд, r – расстояние между ними). Еще одно свойство ковалентной полярной связи – поляризуемость – под воздействием внешнего электромагнитного моля молекулы ориентируются по направлению поля. Дипольный момент называется индуцированным (μинд =α⋅Н где α –полярность связи, Н – напряжение поля).

Длины и энергии химических связей определяются экспериментально физическими методами ис­следования, среди которых наибо­лее широко применяются спектро­скопия, рентгеноструктурный ана­лиз, электронография. Анализ экс­периментальных и расчетных дан­ных позволил сделать некоторые обобщения и создать теории хими­ческой связи, на основе которых можно не только объяснить, но и предсказать свойства тех или иных частиц. Наиболее простым и нагляд­ным в объяснении особенностей ковалентной связи является метод валентных связей.

**Задача описания электронов в молекулах.**

Ранее мы с вами уже говорили о том, что для описания динамического поведения электрона в атоме применяется уравнение Шредингера, которое имеет решение только для водородоподобных частиц, содержащих 1 электрон и 1 ядро. Для более сложных частиц невозможно получить точное решение данного уравнения. Вследствие означенных сложностей были разработаны два способа приближенного нахождения молекулярных волновых функций – метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

**Метод валентных связей. Образование ковалентной связи.**

Основные положения метода ва­лентных связей следующие

1. Ковалентная связь образуется между двумя атомами посредством общей пары электронов, имеющих противоположно направленные спины. При этом происходят увели­чение электронной плотности в межъядерной области, стягивание ядер, что приводит к уменьшению энергии системы.
2. Связь располагается в направле­нии, в котором возможность пере­крывания электронных облаков вза­имодействующих атомов наиболь­шая. Чем больше степень перекрыва­ния электронных облаков, тем проч­нее связь.

Рассмотрим подробнее первое положение теории. Известно три ме­ханизма образования ковалентной связи: **обменный, донорно-акцеп­торный и дативный.** **Обменный механизм** реализует­ся при образовании молекул из ато­мов, предоставляющих по одному не спаренному электрону. Однако не следует понимать, что у атомов про­исходит реальный обмен электрона­ми, электронные облака только пере­крываются, проникают друг в друга, их движение в области связывания атомов приобретает более скорректированный характер.

**Донорно-акцепторный меха­низм** заключается в том, что при об­разовании химической связи один из атомов-партнеров по взаимодей­ствию - донор – предоставляет атомную орбиталь с электронной парой, а другой партнер - акцептop - свободную орбиталь, на кото­рую переходит электронная пара. В результате такого смещения элек­тронов между ядрами взаимодей­ствующих частиц образуется об­ласть повышенной электронной плотности, что приводит к их стяги­ванию.

По донорно-акцепторному механизму образуются ковалентные связи комплексах, эти связи являются причиной полимеризации неоргани­ческих молекул, гидратации ионов.

Так, образование комплексного иона аммония [NH4]+ при растворе­нии аммиака в кислотах происходит благодаря тому, что атом азота, предоставивший три р-орбитали для образования связей по обменному механизму с атомами водорода, «отдает» электронную пару s-орбитали катиону Н+, имеющему незаполненную ls-орбиталь (рис. 4). Возникаю­щая таким образом четвертая связь совершенно равноценна уже имеющимся ковалентным связям в молекулу аммиака, несмотря на различие в механизмах их образования. Ее образование стабилизирует состояние реакционноспособной молекулы аммиака.

Молекулы А1Сl3 в парообразном стоянии образуют димеры A12Cl6 за счет ковалентной связи между атома­ми хлора и акцептирующими элек­тронные пары атомами алюминия. В димерах ковалентные свя­зи 1- 3 образованы по обменному механизму, а связь 4 - по донорно­-акцепторному.

Атомы, имеющие только s- и р­- атомные орбитали, при образовании химической связи могут выполнять роль либо акцептора, либо донора электронных пар. Атомы, в электронной оболочке которых есть непол­ностью заселенные d-орбитали, спо­собны принимать и отдавать элек­тронную пару одновременно. Такой механизм образования ковалентной связи, приводящий к несколько дру­гому смещению электронной плот­ности, называется **дативным.**

Онимеет место, например, при образо­вании молекулы хлора. Тот факт, что связь в молекуле C12 в полтора раза прочнее, чем связь между атомами фтора в молекуле F2 (ЕCl-Cl = 242,8 кДж, EF-F = 159,1 кДж), объясняется дополнительным свя­зыванием между атомами хлора. При образовании молекулы C12 одна связь формируется по обменному механизму (1), кроме этого, каждый атом хлора предоставляет партнеру свою электронную пару с 3р-орби­тали и вакантную 3d-орбиталь, выполняя одновременно функции до­нора и акцептора. Поскольку наряду с силами притяжения дей­ствуют силы межэлектронного отталкивания, происходит лишь час­тичный перенос электронной плот­ности на d-орбитали, и связь упроч­няется только в полтора раза. Метод валентных связей, первое его положение, позволяет понять физический смысл валентности ­одного из важных понятий в химии.

**Валентность** - это число хими­ческих связей, образованных атомом в данном соединении. Валентность атома - величина переменная, зави­сящая от условий химического взаимодействия, и далеко не всегда она равна номеру группы периодичес­кой системы, в которой находится элемент.

На примере серы рассмотрим, как определяются валентные возможно­сти атома с использованием метода валентных связей. Атом серы в раз­личных соединениях может образо­вывать две (Н2S), четыре (S02) и шесть (S03) химических связей. Со­гласно методу валентных связей это возможно благодаря тому, что при химическом взаимодействии атом серы находится в основном состоя­нии или переходит в одно из возбуж­денных состояний, предоставляя для образования связей 2,4 и 6 неспарен­ных электронов.

Перевод электрона на более высо­кий энергетический подуровень или уровень требует определенных энер­гетических затрат, которые в боль­шинстве случаев компенсируются при образовании новых связей. Од­нако это возможно не всегда. Напри­мер, для возбуждения 1 моль атомов гелия, связанного с переходом элек­трона с 1s на 2s-подуровень, необхо­димо затратить энергию в 2000 кДж, что не может компенсироваться энергией какой-либо химической связи гелия с другим атомом. Поэто­му атом гелия химически инертен и не образует связей.

Поскольку ковалентные связи мо­гут возникать по разным механиз­мам, валентные возможности атомов определяются не числом неспарен­ных электронов, а числом валент­ных орбиталей, которые могут со­держать один - два электрона или быть свободными от электронов.

Для s- и р-элементов валентными являются ns- и nр-орбитали, т.е. ор­битали внешнего энергетического уровня; для d-элементов – внешние ns-, пр-, nd- орбитали или предпо­следние (n - 1 )d-орбитали; для f-эле­ментов - ns- и (n - 2)f-орбитали.

Отсюда понятно, что теоретически максимально возможная валент­ность элементов первого периода, атомы которых имеют только одну валентную орбиталь 1s, равна 1. Ато­мы элементов второго периода с ва­лентными 2s- и 2р-орбиталями мо­гут проявлять валентность IV. Одна­ко не для всех элементов второго периода существуют соединения с высшей валентностью. Для лития известны соединения с максималь­ной валентностью II (Li2Si, Li2F2), фтор во всех соеди­нениях одновален­тен, поскольку его электронная конфи­гурация 1s22s22p5 по­зволяет образовать только одну кова­лентную связь, а не­ он с завершенной электронной оболочкой вообще не образует химических связей. Ос­тальные элементы этого периода проявляют валентности от II до IV. Бериллий может образовывать две связи по обменному и еще две по донорно-акцепторному механизмам.

При высоких температурах суще­ствуют молекулы галогенидов двух­валентного бериллия ВеГ2, а его че­тырехвалентность реализуется в многочисленных комплексных сое­динениях ([Be(OH)2-, [ВеF4]2- и т.д.) и в устойчивых при стандартных ус­ловиях полимерных галогенидах (BeC12)n. Бор, несмотря на наличие неспа­ренного электрона в 2р-подуровне, в большинстве своих соединений проявляет валентность, равную трем (В2О3, ВСl3, BN, В(ОН)3 и т.д.) , по­скольку возбуждение атома не требу­ет больших энергетических затрат, которые полностью окупаются обра­зованием дополнительной связи.

Существует довольно много ком­плексных соединений четырехва­лентного бора ([ВР4]-, [В(ОН)4]-, [В(S04)2]- и т.д.). Углерод может проявлять валент­ность III. Так, в молекуле СО две связи образуются по обменному механиз­му, а третья - за счет акцептирова­ния электронной пары партнера.

Но в большинстве своих соедине­ний углерод четырехвалентен (С02, СН4, СаС2), потому что переход элек­трона на более высокоэнергетичес­кий уровень осуществляется доволь­но легко и впоследствии компенси­руется.

Для атома азота наиболее харак­терны валентности III (NH3, NH2OH, N2О3, N02) и IV (N205, НNО3) при об­разовании трех связей по обменному механизму и четвертой - по донор­но-акцепторному.

Возбуждение атома азота связано с очень большими энергетическими затратами для перехода электрона на новый энергетический уровень, по­ этому он не может образовывать бо­лее четырех связей и нс бывает пяти­валентным.

Для элементов третьего периода, атомы которых имеют свободный 3d-подуровень, валентные возмож­ности значительно расширяются, те­оретически они могут образовать де­вять связей. Дополнительные связи могут образовываться по обменному механизму при переходе электронов с 3р- и 3s-подуровней и по донорно-акцепторному за счет предоставле­ния атомом свободных d-орбиталей. Наибольшим числом возможных валентных состояний обладают ато­мы галогенов, способные образовать от 1 до 7 ковалентных связей по об­менному механизму и теоретически еще две связи по донорно-акцептор­ному. Однако соединения с максималь­но возможной валентностью девять пока не получены.

Таким образом, состав молекул и молекулярных ионов определяется валентными возможностями ато­мов, зависящими от их электронной структуры, а также от атома ­партнера и условий взаимодействия с ним

Второе положение метода валент­ных связей определяет расположе­ние химических связей в простран­стве. Поскольку валентные атомные орбитали имеют различную ориен­тацию, расположение области их пе­рекрывания также может быть раз­личным. Если связь образуется при пере­крывании электронных облаков вдоль линии, соединяющей ядра ато­мов, она называется σ-связыо. Эту связь образуют атомные орбитали, расположенные в этой же плоскости, для которых магнитное квантовое число равно нулю. Отсюда ясно, что между двумя атомами может возникать только од­на σ-связыо. Эти связи строго ориентированы в пространстве и в зависимо­сти от состава молекулы расположе­ны относительно друг друга под оп­ределенным углом.

Если взаимодействующие атомы имеют по несколько валентных ор­биталей, между ними могут возник­нуть двойные или тройные химичес­кие связи, называемые в общем слу­чае **- кратными.** Кратность связи определяется числом общих элек­тронных пар между атомами. Двой­ные или тройные связи включают в себя, помимо σ-связи, одну или две π-связи.

π-связь образуется при перекры­вании атомных орбиталей с магнит­ным квантовым числом, не равным нулю, т.е. орбиталях расположенных в плос­костях, перпендикулярных к плоско­сти σ-связи. Эта связь имеет две обла­сти повышенной электронной плот­ности: над и под плоскостью σ-связи, тем не менее перекрывание облаков слабее, и прочность π-связи меньше, чем σ-связи.

В отличие от σ-связи π-связь не направлена в пространстве.

Способностью к образованию кратных связей обладают атомы сравнительно немногих элементов, имеющие достаточное число неспа­ренных электронов, в частности это C,N,O.

Рассмотрим образование тройной связи в молекуле монооксида углеро­да. Перекрывание рz-электронных облаков атомов дает σ-связь (1). Две π-связи (2 и 3), несмотря на то, что они образуются по разным механиз­мам, равноценны и расположены вшюскостях, перпендикулярных плос­кости σ-связи.

Кроме σ- и π-связей, в неоргани­ческих соединениях встречаются, хотя и довольно редко, так называе­мые δ-связи (дельта). Они возника­ют при перекрывании всех четырех лепестков d-орбиталей, располо­женных в параллельных плоскостях (рис. 2). Для образования δ-связей необходимо точное расположение d-орбиталей относительно друг дру­га, даже небольшое смещение вызы­вает ослабления или полный разрыв δ-связи.



Рис. 2. Схема образования δ-связи

Наличие δ-связи в молекуле или ионе увеличивает общую кратность связи до четырех: σ-, 2π- и δ-связи. Та­кие связи реализуются в комплекс­ных соединениях d-элементов.

Увеличение кратности межатом­ной связи ведет к уменьшению ее длины, возрастанию энергии, а зна­чит, и прочности. Эта тенденция хо­рошо прослеживается на примере характеристик связей углерода:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Энергия связи, кДж  | 378 | 777  | 1075,2  | 331,5 | 587,3 | 822,2 |
| Длина связи, нм | 0,140 | 0,116 | 0,113 | 0,154 | 0,134 | 0,121 |

Легко заметить, что рост длины и энергии связи не пропорционален увеличению ее кратности. Несколько меньшее увеличение этих характе­ристик объясняется тем, что с рос­том сил межатомного притяжения при образовании кратных связей су­щественное влияние начинают ока­зывать и силы межэлектронного от­талкивания, препятствующие даль­нейшему сближению атомов.

**Метод молекулярных орбиталей.**

Основным отличием данного метода от метода валентных связей является принцип, что любая молекула рассматривается как единый объект, где каждый электрон движется в поле других электров и всех ядер. Второй принцип данного метода гласит, что молекулярная орбиталь является линейной комбинацией атомной орбитали атома. Основной задачей метода МО является определение относительной энергии орбиталей молекулы и установление характера распределения электронов на них.

Простейшим объектом метода МО является Н2+, где один электрон движется в поле двух ядер. Рассматриваются две атомные орбитали – 1s орбитали каждого атома водорода, имеющие сферическую форму. Если волновые функции имеют одинаковый знак, то образуется связывающая орбиталь, если волновые функции имеют разные знаки, то образуется разрыхляющая МО.

Порядок заполнения МО подчиняется принципу Паули и правилу Хунда, сначала заполняются по два электрона на орбитали связывающие, затем по два электрона на орбитали разрыхляющие (характеризуемые более высокой энергией). Например, распределим 4 электрона на двух МО в частицах Н2+, Н2, Н2-, Не2.

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Н2+**

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Н2**

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Н2-**

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**Не2**

Для молекулы Н2 наблюдается максимальный выигрыш энергии, поскольку два электрона находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая вакантна. Нулевой выигрыш энергии наблюдается у гипотетической молекулы Не2. Вследствие этого у данной молекулы связь не прочна и молекула не существует при н.у. Для оценки прочности связи вводится понятие о порядке или кратности связи. Порядок связи равен полуразности числа электронов находящихся на связывающих орбиталях и разрыхляющих: N = (nb – n­a)/2; N (Н2+) = N (Н2-) = 0,5 N (Н2) = 1 N (Не2) = 0. Для определения возможности существования молекулы необходимо принимать во внимание только валентные электроны.

При использовании данного метода описания молекулы можно выявить магнитные свойства вещества. Частица диамагнитная если у нее нет неспаренных электронов, частица парамагнитна, если она имеет неспаренные электроны.

При рассмотрении двухатомных молекул следует помнить о существовании р-орбиталей, имеющих три ячейки pх, py, pz. Пир перекрывании вдоль оси Z pz орбитали образуют σ связь, в то время как pх, py перекрываются над и под поверхностью оси и образуют π связь. Для каждой из перечисленных атомных орбиталей наблюдается образование связывающей и разрыхляющей орбитали. Рассмотрим рисунок:

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**π\*разр**

**2Рх 2Рy**

**πсв**

**2Рх 2Рy**

**2 px py pz**

**2 px py pz**

Особенностью диаграмм с р-орбиталями является то, что наблюдается смешивание МО и происходит перераспределение энергии в диаграмме. Вследствие этого σсв (образованная из 2рz) перемещается выше πсв (образованных из 2рх 2рy). Т.е. диаграмма приобретает вид:

**σсв**

**σ\*разр**

Е

**π\*разр**

**2Рх 2Рy**

**πсв**

**2Рх 2Рy**

**2 px py pz**

**2 px py pz**

**Ионная связь.** Фактически это ковалентная полярная связь в крайнем ее случае, когда связь образуется при сближении наиболее рахличных по электроотрицательности атомов. Образование связи сопровождается передачей электрона от атома к атому с образованием аниона и катиона:

Na -  = Na+ Cl +  = Cl-

Na+

Cl-

Na+

Cl-

Na+

Cl-

Na+

Cl-

Na+

В результате противоположно заряженные ионы приобретают электронную конфигурацию инертных газов, т.е. замкнутые оболочки. Для ионов характерно симметричное распределение зарядов (почти сферическое).

Вследствие такого строения частиц ионная связь обладает свойством **ненаправленности**.

**Металлическая связь.** Характерна для металлов. Большинство металлов имеет кристаллическое строение с большим количеством соседей (железо 14, медь 12). Естественно что для связи такого числа соседей не хватит никаких валентных электронов, поэтому происходит делокализация имеющегося небольшого числа валентных электронов в «электронный газ». Электроны не закреплены у отдельных атомов и их подвижность велика, что и обуславливает свойства металлов, например, электропроводность.

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

Fe

e

e

e

e

Поэтому в узлах данной решетки находятся не атомы и не ионы элемента, а гибрид «атомы-ионы», объединенные посредством обобществленных электронов в электронном газе. Чем больше валентных электронов, тем выше плотность электронного газа, тем большие значения имеют плотность металла, прочность кристаллической решетки, а следовательно и значения температур кипения и плавления.

Еще два вида взаимодействия относятся к химической связи – **это водородная связь и силы межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовые силы).**

**Силы** **Ван-дер-Ваальса** подразделяются на три составляющих:

1. электростатическое взаимодействие (диполь - дипольное) – образуется постоянными диполями (ионные кристаллы)
2. индукционное взаимодействие (дипольный момент индуцирует поляризацию связи в неполярной молекуле (например, растворителя) и укрепляет ее).
3. Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона). Природу этого взаимодействия можно понять только с точки зрения квантовой механики. Движение электрона хаотично, следовательно, направление диполя меняется в молекуле, причем с частотой флуктуаций 1015 циклов в секунду. Однако при сближении двух атомов мгновенные диполи ориентируются друг относительно друга, и их направление начинает изменяться в такт. Особенность дисперсионного взаимодействия – всеобщность, т.к. движущиеся электроны есть во всех молекулах.

Диполь-дипольное

+++

−

+++

−

Индукционное

+

−

+

+

−

−

Дисперсионное

+++

−

+++

−

−

+

−

+

Данные виды взаимодействия слабее ковалентной связи в 10 раз, но все же оказывают сильное влияние на свойства структуру химических веществ.

**Водородная связь** подразделяется на несколько типов:

