

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, (H, 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 (H^+ , S^{2-} , Cl^- , и др.). Свойства атомных частиц определяются зарядом ядра атома, особенностями строения электронной оболочки, которые объясняет квантово-механическая теория.

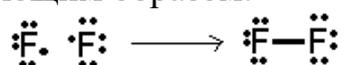
3. **Молекулярный уровень** представлен молекулами, молекулярными ионами и радикалами. Молекула – электронейтральная частица вещества постоянного состава, состоящая из атомов одного или нескольких химических элементов, соединенных посредством межатомных химических связей. Молекула представляет единую Динамическую систему атомных ядер и общей электронной оболочки (SO^{2-} , HNO_3 , PCl_3 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 друга.

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 кристаллы 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).

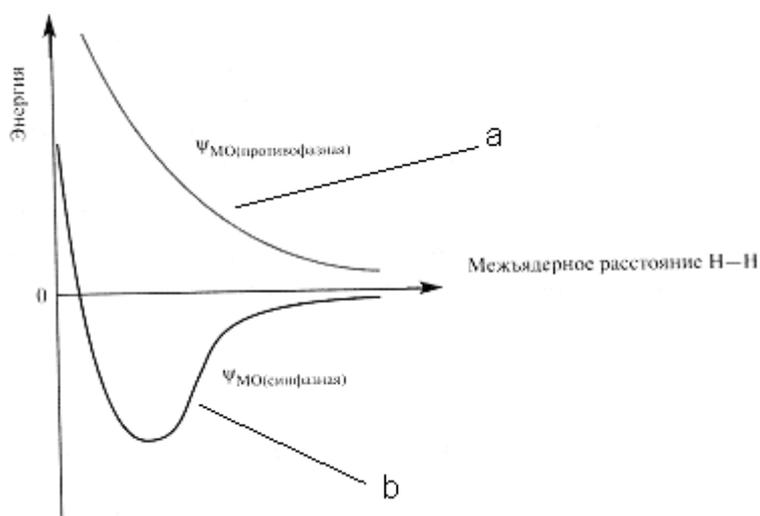


Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействующих атомов от расстояния между ними

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

Минимум на кривой зависимости потенциальной энергии молекулы H_2 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: $E = 414,0$ кДж/моль, $r = 0,086$ нм. Хорошее совпадение их со значениями, полученными экспериментально ($E = 457,7$ 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 одноптипных соединений длина связи увеличивается с возрастанием размеров частиц. Это хорошо подтверждается на примере ряда галогеноводородов:

HF HCl HBr HI

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 F_2 она

составляет 151 кДж, для H_2 - 435 кДж, для N_2 - 940 кДж. Энергия связи характеризует устойчивость и реакционную способность частицы.

В рядах одноподобных 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:

NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3				
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 Na-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 ($E_{F-F} = 159$ кДж), и инертность азота, способного к химическому взаимодействию только под действием электрического разряда, повышенной температуры и в присутствии катализатора ($E_{N-N} = 940$ 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, насыщенность и полярность.**

Направленность – способность валентных электронов перекрываться под определенным углом для максимального перекрывания (вода $104,5^\circ$, т.к. общие пары электронов кислорода отталкиваются друг от друга, гибридизация).

Насыщенность - свойство атомов образовывать определенное число связей.

Полярность ковалентности 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 ($\mu = q \cdot r$ где q – заряд, r – расстояние между ними). Еще одно свойство ковалентной полярной связи – поляризуемость – под воздействием внешнего электромагнитного поля молекулы ориентируются по направлению поля. Дипольный момент называется индуцированным ($\mu_{\text{инд}} = \alpha \cdot H$ где α – полярность связи, H – 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 - акцептор - 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 $[\text{NH}_4]^+$ 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 H^+ , имеющему незаполненную 1s-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 $AlCl_3$ в парообразном состоянии образуют димеры Al_2Cl_6 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 p- 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**.

Он имеет место, например, при образовании молекулы хлора. Тот факт, что связь в молекуле Cl_2 в полтора раза прочнее, чем связь между атомами фтора в молекуле F_2 ($E_{Cl-Cl} = 242,8$ кДж, $E_{F-F} = 159,1$ кДж), объясняется дополнительным связыванием между атомами хлора. При образовании молекулы Cl_2 одна связь формируется по обменному механизму (1), кроме этого, каждый атом хлора предоставляет партнеру свою электронную пару с 3p-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 (H_2S), четыре (SO_2) и шесть (SO_3) 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 p-элементов валентными являются ns- и np-орбитали, т.е. орбитали внешнего энергетического уровня; для d-элементов – внешние ns-, np-, 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 2p-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 (Li_2Si , Li_2F_2), фтор во всех соединениях одновалентен, поскольку его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5$ 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 BeF_2 , а его четырехвалентность реализуется в многочисленных комплексных соединениях ($[\text{Be}(\text{OH})_2]^{2-}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$ и т.д.) и в устойчивых при стандартных условиях полимерных галогенидах $(\text{BeCl}_2)_n$. Бор, несмотря на наличие неспаренного электрона в 2p-подуровне, в большинстве своих соединений проявляет валентность, равную трем (B_2O_3 , BCl_3 , BN , $\text{B}(\text{OH})_3$ и т.д.), поскольку возбуждение атома не требует больших энергетических затрат, которые полностью окупаются образованием дополнительной связи.

Существует довольно много комплексных соединений четырехвалентного бора ($[\text{BP}_4]^-$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}(\text{SO}_4)_2]^-$ и т.д.). Углерод может проявлять валентность III. Так, в молекуле CO две связи образуются по обменному механизму, а третья - за счет акцептирования электронной пары партнера.

Но в большинстве своих соединений углерод четырехвалентен (CO_2 , CH_4 , CaC_2), потому что переход электрона на более высокоэнергетический уровень осуществляется довольно легко и впоследствии компенсируется.

Для атома азота наиболее характерны валентности III (NH_3 , NH_2OH , N_2O_3 , NO_2) и IV (N_2O_5 , HNO_3) 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 не бывает пяти-валентным.

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 3p- 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 -связью. 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 -связь. 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 p_z -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 в плоскостях, 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.

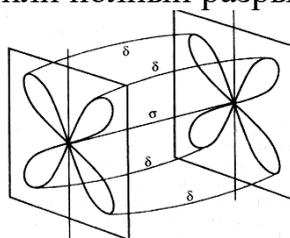


Рис. 2. Схема образования δ -связи

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.

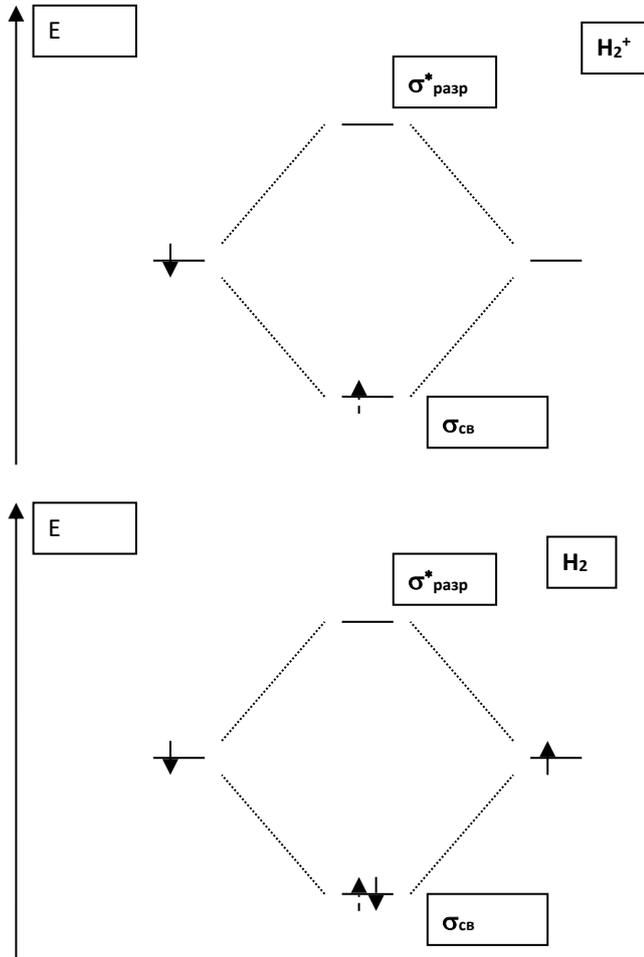
Метод молекулярных орбиталей.

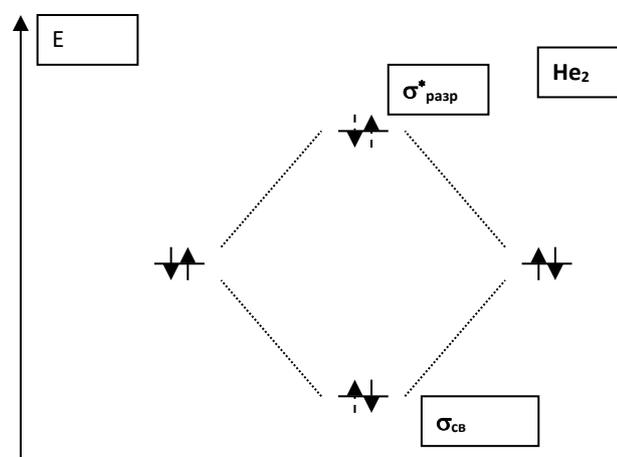
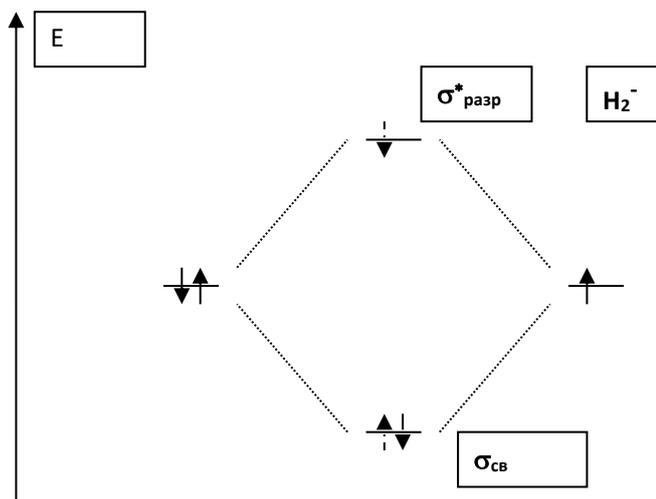
Основным отличием данного метода от метода валентных связей является принцип, что любая молекула рассматривается как единый объект, где каждый электрон движется в поле других электронов и всех ядер. Второй принцип данного метода гласит, что молекулярная орбиталь является линейной комбинацией атомной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

Простейшим объектом метода МО является H_2^+ , 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 H_2^+ , H_2 , H_2^- , He_2 .

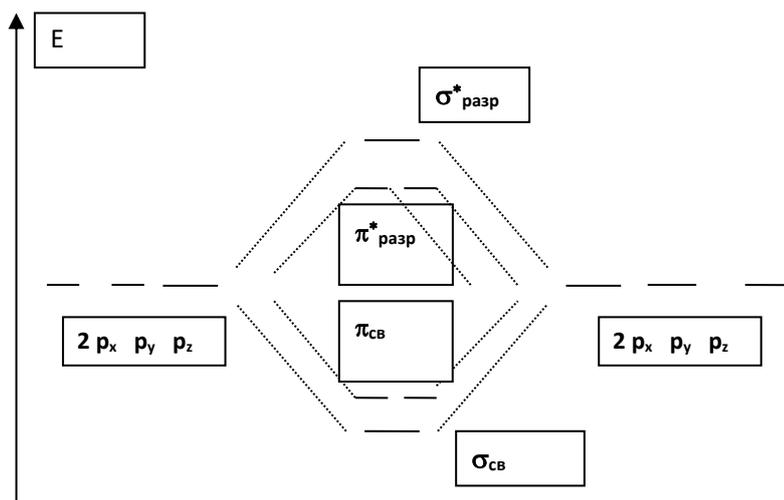




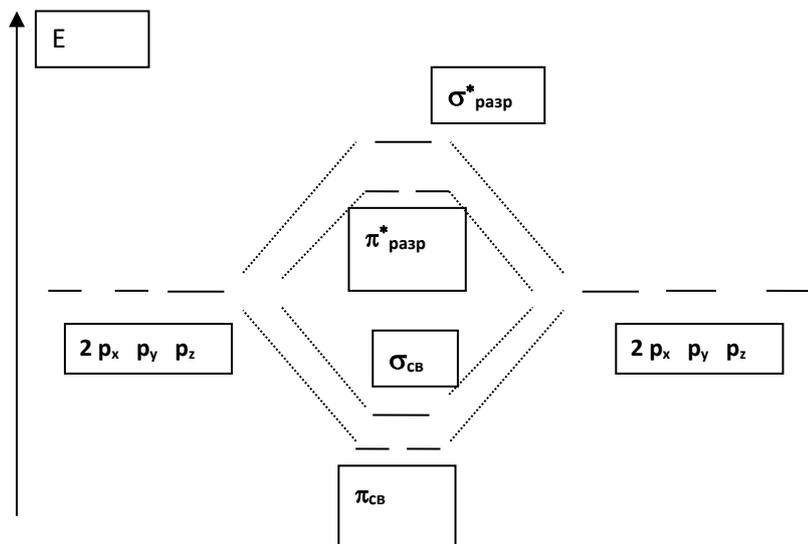
Для молекулы H_2 наблюдается максимальный выигрыш энергии, поскольку два электрона находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая вакантна. Нулевой выигрыш энергии наблюдается у гипотетической молекулы He_2 . Вследствие этого у данной молекулы связь не прочна и молекула не существует при н.у. Для оценки прочности связи вводится понятие о порядке или кратности связи. Порядок связи равен полуразности числа электронов находящихся на связывающих орбиталях и разрыхляющих: $N = (n_b - n_a)/2$; $N (H_2^+) = N (H_2^-) = 0,5$ $N (H_2) = 1$ $N (He_2) = 0$. 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.

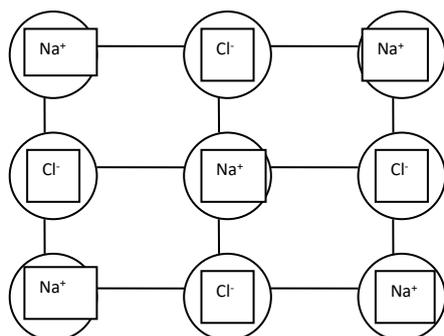
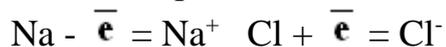
При рассмотрении двухатомных молекул следует помнить о существовании p-орбиталей, имеющих три ячейки p_x , p_y , p_z . При перекрывании вдоль оси Z p_z орбитали образуют σ связь, в то время как p_x , p_y перекрываются над и под поверхностью оси и образуют π связь. Для каждой из перечисленных атомных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



Особенностью диаграмм с p-орбиталями является то, что наблюдается смешивание МО и происходит перераспределение энергии в диаграмме. Вследствие этого $\sigma_{св}$ (образованная из $2p_z$) перемещается выше $\pi_{св}$ (образованных из $2p_x, 2p_y$). Т.е. диаграмма приобретает вид:



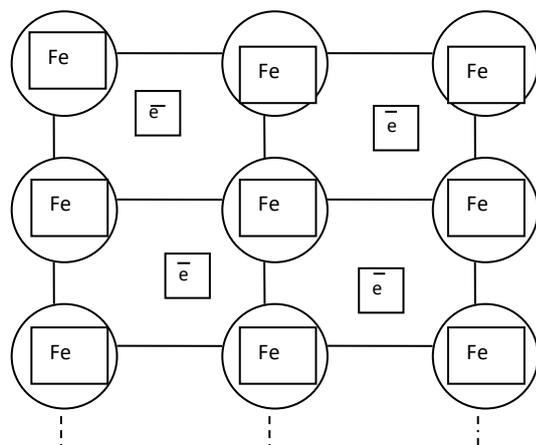
Ионная связь. Фактически это ковалентная полярная связь в крайнем ее случае, когда связь образуется при сближении наиболее различных по электроотрицательности атомов. Образование связи сопровождается передачей электрона от атома к атому с образованием аниона и катиона:



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.



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-Ваальсовы 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).

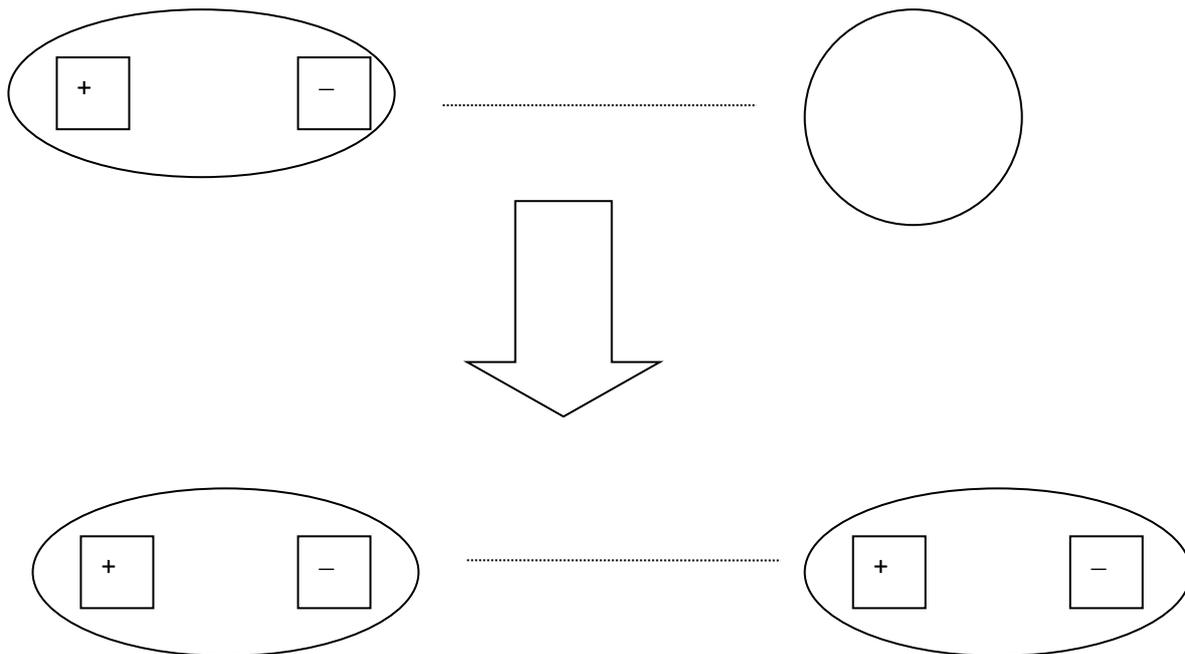
3. Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона). Природу этого взаимодействия можно понять только с точки зрения квантовой механики. Движение электрона хаотично, следовательно, направление диполя меняется в молекуле, причем с частотой флуктуаций 10^{15} циклов в секунду. Однако при сближении двух атомов 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.

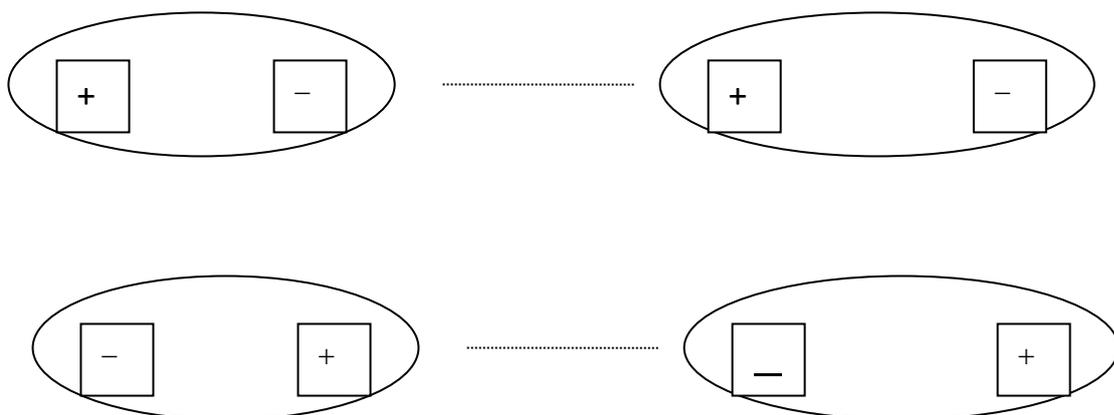
Диполь-дипольное



Индукционное



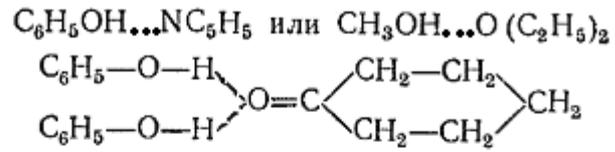
Дисперсионное



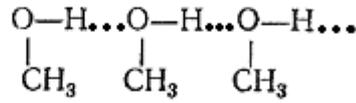
Данные виды взаимодействия слабее ковалентной связи в 10 раз, но все же оказывают сильное влияние на свойства структуру химических веществ.

Водородная связь подразделяется на несколько типов:

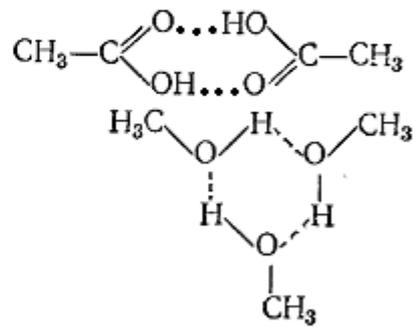
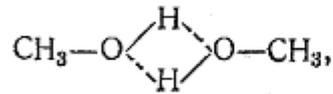
1) Межмолекулярная водородная связь



2) Цепочная (полимерная) межмолекулярная связь



3) Циклическая межмолекулярная связь



4) Внутримолекулярная водородная связь

