

Химия

Для студентов I курса специальностей: 2080165 — экология, 08040165 — товароведение и экспертиза товаров, 260800 — технология, конструирование изделий и материалы легкой промышленности

ИИИБС, кафедра ЭПП

к.х.н., доцент А. Н. Саверченко

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Студент должен:

Знать:

- Положения теории химической связи, виды и механизмы ее образования

Уметь:

- Определять виды связей и объяснять пространственное строение веществ

Учение о химической связи составляет основу всей теоретической химии.

Фундаментальной основой химической связи явилась теория химического строения А.М. Бутлерова (1861 г.), согласно которой свойства соединений зависят от природы и числа составляющих их частиц и химического строения. Эта теория нашла подтверждение не только для органических, но и неорганических веществ, поэтому ее следует считать фундаментальной теорией химии.

Под **химической связью** понимаются различные виды взаимодействий, обуславливающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических и иных веществ.

К основным чертам химической связи можно отнести:

а) снижение общей энергии двух- или многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, из которых эта система образована;

б) перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи.

По своей природе химическая связь представляет собой взаимодействие между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами, а так же электронов друг с другом.

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

Правило октета. В результате образования химической связи атомы могут приобретать такую же электронную конфигурацию, как у благородных газов, которые (за исключением гелия) имеют на внешней оболочке восемь (октет) электронов. Стремление к созданию такой устойчивой электронной конфигурации получило название правила октета. Это справедливо как для ионной, так и ковалентной связей.

Ионная химическая связь

- **Ионная химическая связь**-это связь, образовавшаяся за счет электростатического притяжения катионов к анионам.

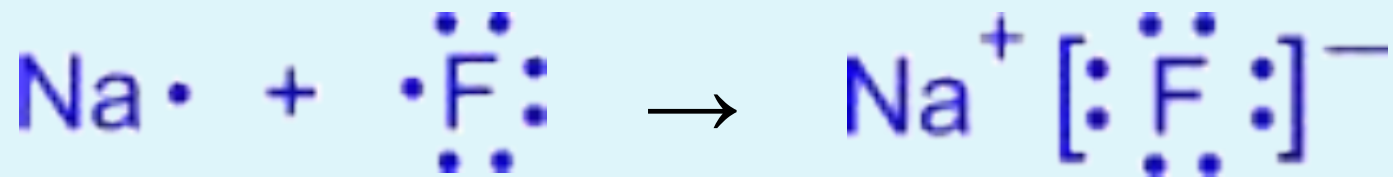
Как вы знаете, наиболее устойчивой является такая электронная конфигурация атомов, при которой на внешнем электронном уровне, подобно атомам благородных газов, будут находиться 8 электронов (или для первого энергетического уровня-2).

При химическом взаимодействии атомы стремятся приобрести именно такую устойчивую электронную конфигурацию и часто достигают этого или в результате присоединения валентных электронов от других атомов (процесса восстановления), или в результате отдачи своих валентных электронов (процесса окисления).

Атомы, присоединившие «чужие» электроны, превращаются в отрицательные ионы, или анионы. Атомы, отдавшие свои электроны, превращаются в положительные ионы, или катионы. Понятно, что между анионами и катионами возникают силы электростатического притяжения, которые и будут удерживать их друг около друга, осуществляя тем самым ионную химическую связь.

Так как катионы образуют в основном атомы металлов, а анионы – атомы неметаллов, логично сделать вывод, что этот тип связи характерен для соединений типичных металлов (элементы главных подгрупп I и II групп, кроме магния Mg и бериллия Be) с типичными неметаллами (элементами главной подгруппы VII группы). Классическим примером является образование галогенидов щелочных металлов (фторидов, хлоридов и др.).

Схема образования ионной связи
во фториде натрия:



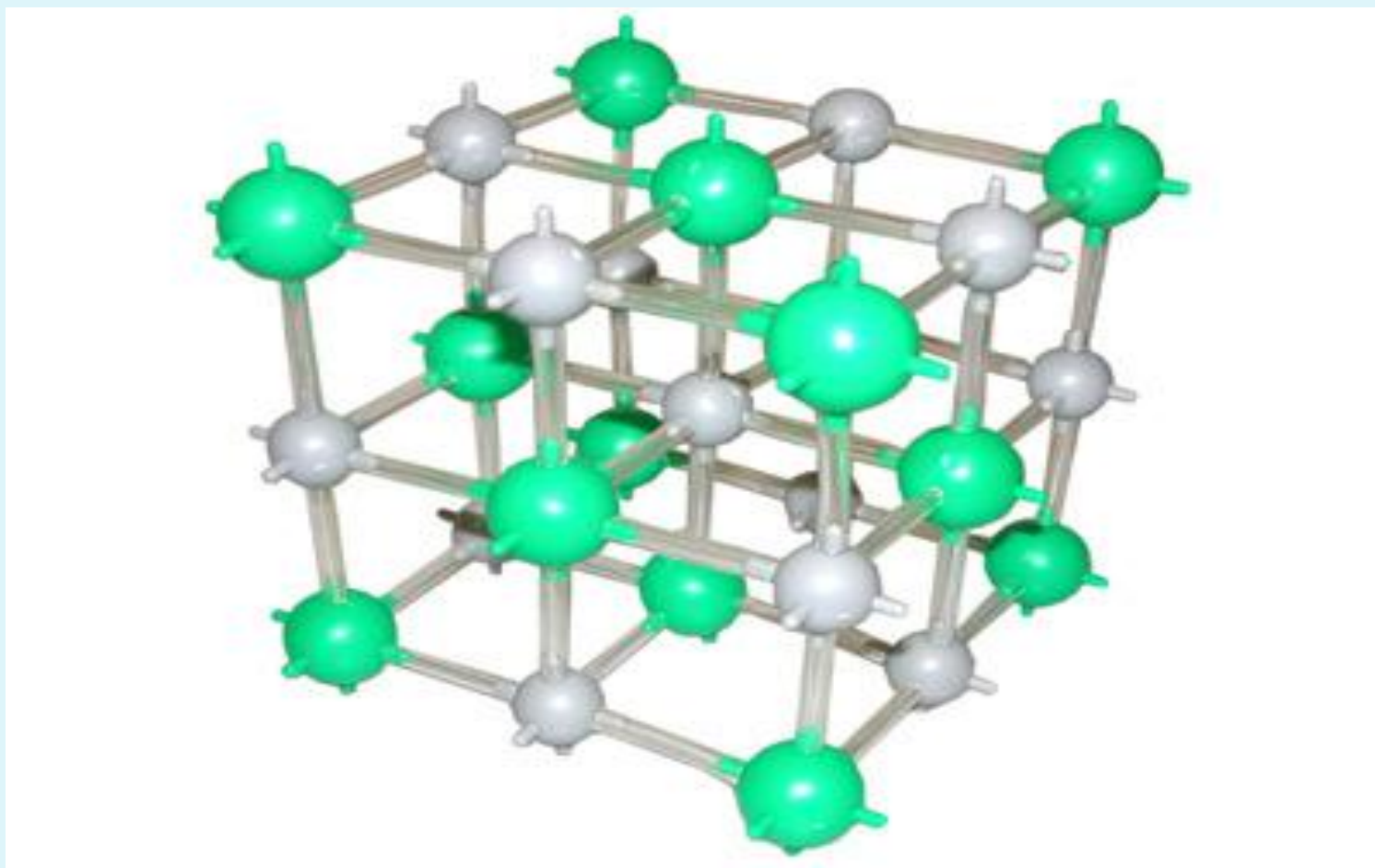
Два разноименно заряженных иона, связанные силами притяжения, не теряют способности взаимодействовать с противоположно заряженными ионами, вследствие чего образуются соединения с ионной кристаллической решеткой. Ионные соединения представляют собой твердые, прочные, тугоплавкие вещества с высокой температурой плавления.

Растворы и расплавы большинства ионных соединений – электролиты. Такой тип связи характерен для гидроксидов типичных металлов и многих солей кислородосодержащих кислот. Однако при образовании ионной связи не происходит идеального (полного) перехода электронов. Ионная связь является крайним случаем ковалентной полярной связи.

В ионном соединении ионы представлены как бы в виде электрических зарядов со сферической симметрией электрического поля, одинаково убывающего с увеличением расстояния от центра заряда (иона) в любом направлении.

Поэтому взаимодействие ионов не зависит от направления, то есть ионная связь, в отличие от ковалентной, будет ненаправленной.

Кристаллическая решетка хлорида натрия



Ионная связь существует также в солях аммония, где нет атомов металлов (их роль играет катион аммония NH_4^+) –

NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, и в солях, образованных органическими основаниями- аминами (например, в хлориде метиламмония –

$[CH_3NH_3]^+Cl^-$ и т.д.).

Ковалентная химическая связь

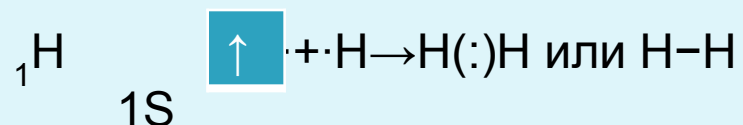
Ковалентная химическая связь—это связь, возникающая между атомами за счет образования общих электронных пар.

В основе ее описания также лежит представление о приобретении атомами химических элементов энергетически выгодной и устойчивой электронной конфигурации из восьми 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.

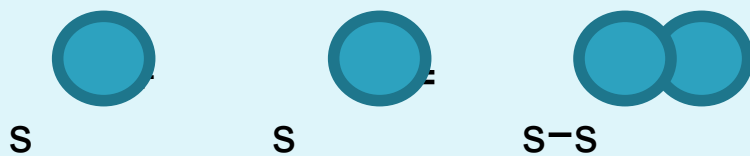
Обменный механизм действует, когда атомы образуют общие электронные пары за счет объединения неспаренных электронов.

Например:

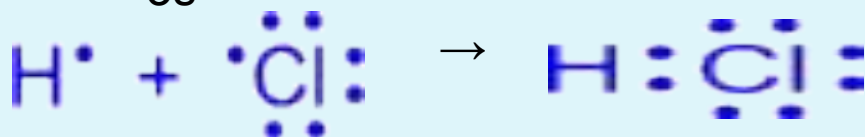
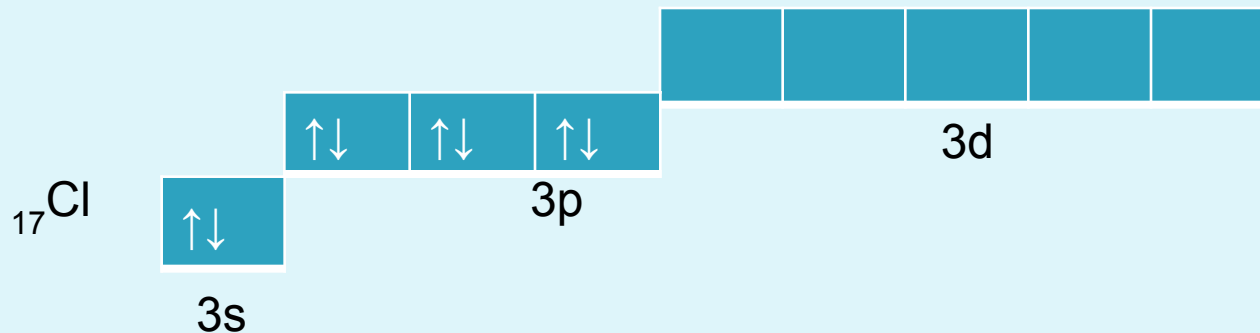
1) H₂-водород:



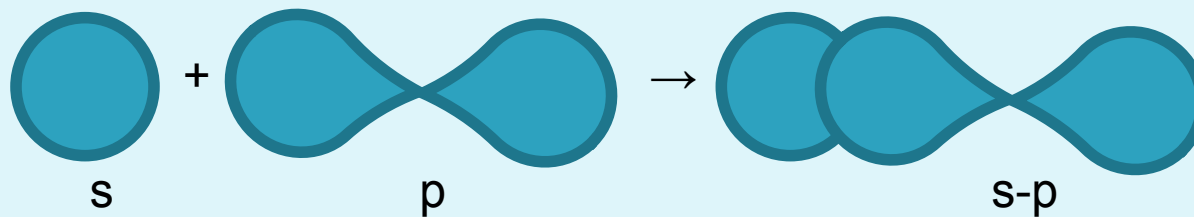
Связь возникает благодаря образованию общей электронной пары s-электронами атомов водорода (перекрыванию s-орбиталей):



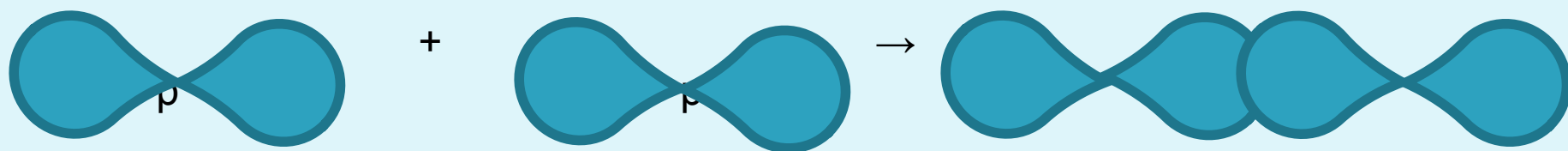
2) HCl- хлороводород:



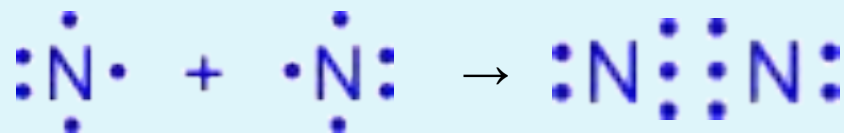
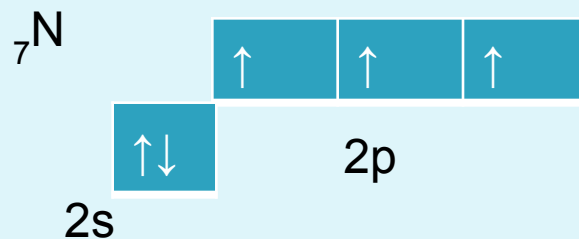
Связь возникает за счет образования общей электронной пары из s- и электронов (перекрывания s-p орбиталей):



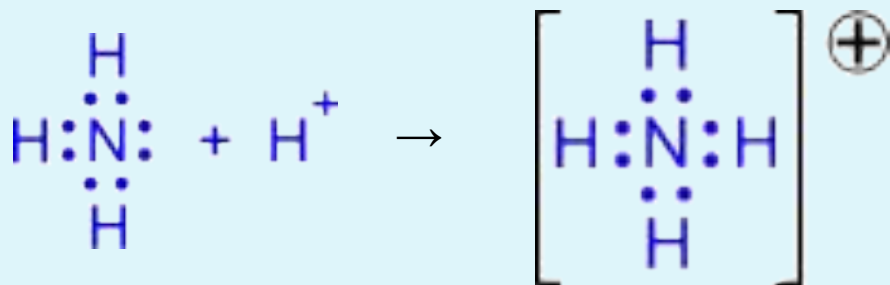
3) Cl_2 - в молекуле хлора ковалентная связь образуется за счет непарных p-электронов (перекрывания p-p орбиталей) :



4) N_2 - в молекуле азота между атомами образуются три общие электронные пары:



Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи рассмотрим на классическом примере образования иона аммония NH_4^+



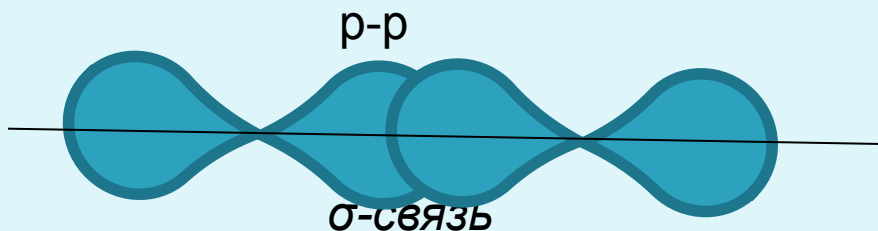
Донор имеет электронную пару, акцептор- свободную орбиталь, которую эта пара может занять. В ионе аммония все четыре связи с атомами водорода ковалентные: три образовались благодаря созданию общих электронных пар атомом азота и атомами водорода по обменному механизму, одна образовалась по донорно- акцепторному механизму. Все четыре связи N-H в катионе аммония равноценны.

Аналогично образуется донорно-акцепторная связь в ионе метиламмония $[CH_3NH_3]^+$

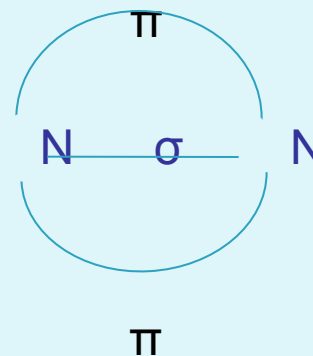
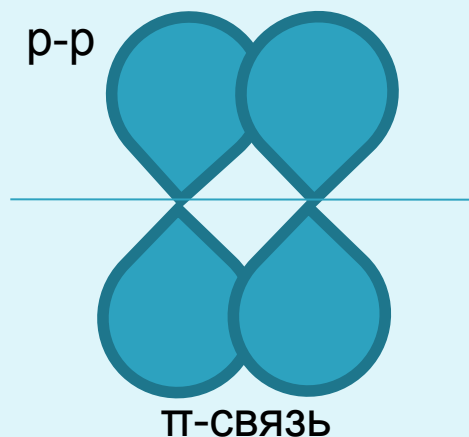
Ковалентные связи классифицируют не только по механизму образования общих электронных пар, соединяющих атомы, но и по способу перекрывания электронных орбиталей, по числу общих электронных пар, а также по смещению их к одному из связанных атомов.

По способу перекрывания электронных орбиталей различают π - и σ -ковалентные связи (пи- и сигма)

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

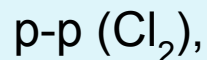
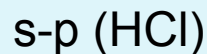
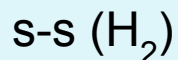


Две другие общие электронные пары образуются за счет π -связей, то есть бокового перекрывания p -орбиталей в двух областях; π -связь менее прочна, чем σ -связь.

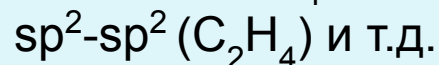
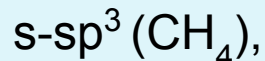


В молекуле азота между атомами существует одна σ -связь и две π -связи, которые находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях (так как взаимодействуют 3 неспаренных p -электрона каждого атома).

Следовательно, σ -связи могут образовываться за счет перекрывания электронных орбиталей:

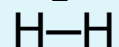
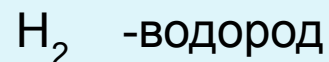


а также за счет перекрывания «чистых» и гибридных орбиталей:

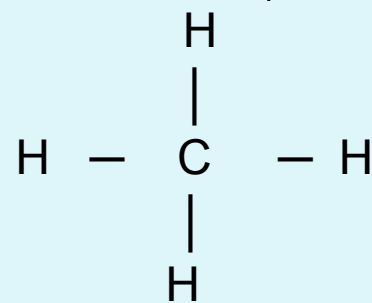


По числу общих электронных пар, связывающих атомы, то есть по кратности, различают ковалентные связи:

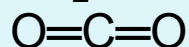
1) одинарные:



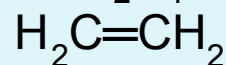
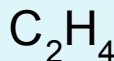
CH_4 -метан



2)двойные:



оксид углерода (IV)

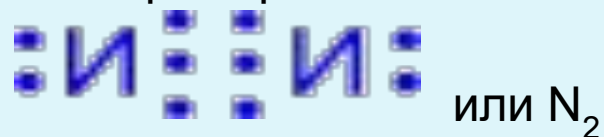


этилен

По степени смещенности общих электронных пар к одному из связанных ими атомов ковалентная связь может быть неполярной и полярной. При неполярной ковалентной связи общие электронные пары не смещены ни к одному из атомов, так как эти атомы имеют одинаковую электроотрицательность (ЭО)- свойство оттягивать к себе валентные электроны от других атомов.

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

Например:



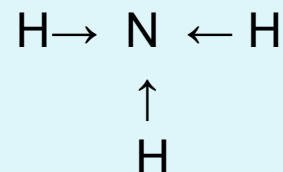
то есть посредством ковалентной неполярной связи образованы молекулы простых веществ-неметаллов.

Значения относительной электроотрицательности фосфора и водорода практически одинаковы: ЭО (Н)=2,1; ЭО (Р)=2,1, поэтому в молекуле фосфина РН₃ связи между атомом фосфора и атомами водорода ковалентные неполярные.

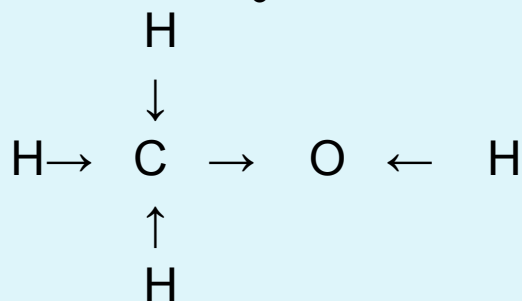
*Ковалентную химическую связь между атомами элементов, электроотрицательности которых различаются, называют **полярной**.*

Например: NH₃- аммиак

Азот- более электроотрицательный элемент, чем водород, поэтому общие электронные пары смещаются к его атому.



В метаноле CH_3OH :



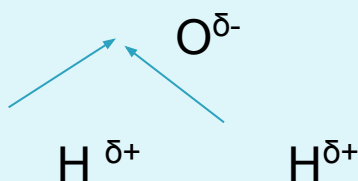
$\text{ЭО}(\text{O}) > \text{ЭО}(\text{C}) > \text{ЭО}(\text{H})$

Следует различать полярность молекулы и полярность связи.

Полярность связи зависит от значений электроотрицательности связанных атомов, а полярность молекулы зависит и от полярности связи, и от геометрии молекулы. Например, связи в молекуле углекислого газа CO_2

полярными, а молекула не будет полярной, так как имеет линейное строение.

Молекула воды H_2O полярна, так как образована с помощью двух ковалентных полярных связей $\text{H}\rightarrow\text{O}$ и имеет угловую форму. Валентный угол НОН составляет $104,5^\circ$, поэтому у атома кислорода с частичным отрицательным зарядом δ^- и двумя неподеленными электронными парами формируется отрицательный полюс молекулы, а у атомов водорода с зарядом δ^+ - положительный. Молекула воды- диполь.



Вещества с ковалентной связью характеризуются кристаллической решеткой двух типов:

атомной- очень прочной (алмаз, графит, кварц);

молекулярной- в обычных условиях это газы, легколетучие жидкости и твердые, но легкоплавкие или возгоняющиеся вещества (Cl_2 , H_2O , «сухой лед» и др.).

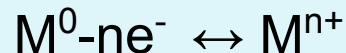
Внутримолекулярная ковалентная связь прочная, но межмолекулярное взаимодействие очень слабое, вследствие чего молекулярная кристаллическая решетка непрочная.

Металлическая связь

*Связь в металлах и сплавах, которую выполняют относительно свободные электроны между ионами металлов в металлической кристаллической решетке, называют **металлической**.*

Такая связь ненаправленная, ненасыщенная, характеризуется небольшим числом валентных электронов и большим числом свободных орбиталей, что характерно для атомов металлов.

Схема образования металлической связи:



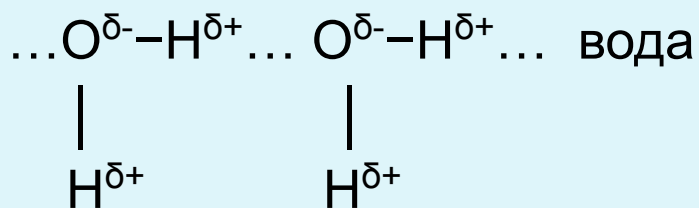
Наличием металлической связи обусловлены физические свойства металлов и сплавов: твердость, электрическая проводимость и теплопроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск.

Вещества с металлической связью имеют *металлическую кристаллическую решетку*. В ее узлах находятся ионы или атомы металла, между которыми свободно (в пределах кристалла) перемещаются электроны («электронный газ»).

Водородная связь

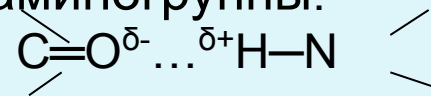
*Химическую связь между положительно поляризованными атомами водорода одной молекулы (или ее части) и отрицательно поляризованными атомами сильно электроотрицательных элементов, имеющих неопределенные электронные пары (F, O, N и реже Cl и S) другой молекулы (или ее части), называют **водородной**.*

Механизм образования водородной связи имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.
Пример межмолекулярной водородной связи:



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 аминокетильной группы:



Молекулы полинуклеотидов- ДНК (дезоксирибонуклеотиновая кислота) представляют собой двойные спирали, в которых две цепи нуклеотидов связаны друг с другом водородными связями.

При этом действует принцип комплиментарности, то есть эти связи образуются между определенными парами, состоящими из пуринового и пиримидинового оснований: против аденинового нуклеотида (А) располагается тиминный (Т), а против гуанинового (Г)- цитозинный (Ц). Вещества с водородной связью имеют молекулярные кристаллические решетки.

Единая природа химической СВЯЗИ

Деление химических связей на типы носит условный характер, так как все они характеризуются определенным единством.

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи.

Металлическая связь совмещает ковалентное взаимодействие атомов с помощью обобществленных электронов и электростатическое притяжение между этими электронами и ионами металлов.

В веществах часто отсутствуют предельные случаи химической связи (или «чистые» химические связи).

Например, фторид лития LiF относят к ионным соединениям. Фактически же в нем связь на 80% ионная и на 20% ковалентная. Правильнее поэтому, очевидно, говорить о степени полярности (ионности) химической связи.

В ряду галогеноводородов HF-HCl-HBr-HI-HAt степень полярности связи уменьшается, ибо уменьшается разность в значениях электроотрицательности атомов галогена и водорода, и в астатоводороде связь становится почти неполярной ($\chi(\text{H})=2,1$; $\chi(\text{At})=2,2$).

Различные типы связей могут содержаться в одних и тех же веществах, например:

- 1) в основаниях-между атомами кислорода и водорода в гидроксогруппах связь ковалентная полярная, а между металлом и гидроксогруппой- ионная;
- 2) в солях кислородосодержащих кислот- между атомами неметалла и кислородом кислородного остатка- ковалентная полярная, а между металлом и кислородным остатком- ионная;

3) В солях аммония, метиламмония и т.д.-между атомами азота и водорода- ковалентная полярная, а между ионами аммония или метиламмония и кислородным остатком-ионная;

4) в пероксидах металлов (например, Na_2O_2) –связь между атомами кислорода ковалентная неполярная, а между металлом и кислородом- ионная и т.д.

Различные типы связей могут переходить одна в другую:

- при электролитической диссоциации в воде ковалентных соединений ковалентная полярная связь переходит в ионную;
- при испарении металлов металлическая связь превращается в ковалентную неполярную и т.д.

Причиной единства всех типов и видов химических связей служит их одинаковая физическая природа- электронно-ядерное взаимодействие. Образование химической связи в любом случае представляет собой результат электронно-ядерного взаимодействия атомов, сопровождающегося выделением энергии.

Рекомендуемая литература

Коровин Николай Васильевич. Общая химия: Учебник. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. - 558с.: ил.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.: ил.

Ахметов Наиль Сибгатович. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С.Ахметов. - 4-е изд., исп. - М.:Высш. шк.: Академия, 2001. - 743с.: ил.

Глинка Николай Леонидович. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Ермаков Л.И (ред.) – 29–е изд.; исп. – М.: Интеграл Пресс, 2002 – 727с.: ил.

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии – М.: Высшая школа, 1975, 1985.

Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.

Грандберг И.И. Органическая химия – М.: Дрофа, 2001.

Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия М.: Высш. Шк., 1981

Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии – М.: Академия., 2000.