

Химическая связь. Строение молекул.

В молекулах между атомами связь ковалентная. Она может быть полярной или неполярной, но всегда её образование связано с обобществлением электронной пары (с позиций метода валентных связей, в рамках которого мы пока и будем рассматривать этот раздел). Ковалентная связь, в отличие от ионной или металлической, является направленной (орбитали только в определённом положении в пространстве могут перекрываться) и насыщаемой (максимальное число связей атома ограничено числом его внешних орбиталей). Классический вопрос: какова валентность азота в азотной кислоте? Азот – элемент второго периода, а значит имеет только 4 внешние орбитали (одну - s и три - p), значит максимальная валентность его не может быть больше четырёх! Другое дело – степень окисления: внешних электронов 5 и все они могут быть смещены к более электроотрицательному атому и степень окисления +5 для него возможна. Механизмы образования ковалентной связи: обменный (в обобществлении участвует по одному электрону от каждого атома) и донорно-акцепторный (один атом, донор, предоставляет орбиталь с парой электронов, а второй только свободную орбиталь).

Важнейшими характеристиками любой связи являются: энергия (всегда *выделяется* при образовании связи), длина (чем короче связь, тем прочнее), для ковалентной связи рассмотрим также кратность (число обобществлённых электронных пар) и угол связи.

Таблица 1. Энергия разрыва химических связей в некоторых молекулах, кДж/моль

Молекула	Энергия связи	Молекула	Энергия связи
HF	568,5	H ₂	436,0
HCl	431,6	N ₂	945,3
HBr	366,1	O ₂	498,4
HI	298,3	Cl ₂	239,2
NO	632	Br ₂	201
CO	1076,4	I ₂	151,1

С ростом радиуса галогена увеличивается длина связи в молекулах простых веществ и галогеноводородах, посмотрите (табл.1), как это отражается в значениях энергий. Уменьшение энергии связи приводит к лёгкому её разрыву, например, при диссоциации, поэтому и сила соответствующих кислот увеличивается от HF к HI. В молекулах азота и угарного газа высокая энергия связи обусловлена кратностью (3), но в полярной молекуле CO имеет место ещё и электростатическое взаимодействие, кстати, это самая прочная связь известная для двухатомных молекул.

Угол связи в молекуле (угол между двумя линиями связи одного атома) определяется направлением связывающих орбиталей в пространстве. Когда в образовании связей участвуют p-орбитали, то этот угол близок к 90° (обычно чуть больше – действуют силы отталкивания). Метод рентгеноструктурного анализа позволяет определить и углы, и межъядерные расстояния (см. табл.2).

Величина углов связи многих молекул может быть объяснена с позиций теории гибридизации, предложенной Полингом. Гибридизация – смешение орбиталей: выравнивание их по энергии и симметрии. В обозначении типов гибридизации заключена информация об исходных орбиталях, участвующих в процессе: sp, sp², sp³, sp³d, sp³d², dsp². Из различных (но близких!) по энергии и симметрии исходных атомных орбиталей образуются одинаковые гибридные и их ровно столько, сколько исходных участвовало. Положение гибридных орбиталей в пространстве легко предсказуемо: минимум энергии при минимальных силах отталкивания.

Поэтому 2 гибридные орбитали (sp -гибридизация) ориентированы под углом 180° – образуются линейные молекулы – CO_2 , C_2H_2 , CS_2 .

3 гибридные орбитали (sp^2 -гибридизация) расположены под углом 120° – образуются плоские молекулы и ионы– SO_3 , C_2H_4 , BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- .

4 гибридные орбитали (sp^3 -гибридизация) направлены к углам тетраэдра, в центре которого находится тот самый атом с sp^3 -гибридными орбиталями.

Угол в этом случае– $109^\circ 28'$ и образуются тетраэдрические молекулы и ионы: CH_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Таблица 2. Строение молекул

Формула	Межъядерные расстояния		Углы между связями		Формула	Межъядерные расстояния		Углы между связями	
H_2O	O–H	0,096	H–O–H	104,5	SO_2	S–O	0,143	O–S–O	119
H_2S	H–S	0,134	H–S–H	92	BF_3	B–F	0,131	F–B–F	120
H_2Se	H–Se	0,146	H–Se–H	91	BCl_3	B–Cl	0,174	Cl–B–Cl	120
H_2Te	H–Te	0,165	H–Te–H	90,5	BBr_3	B–Br	0,189	Br–B–Br	120
CO_2	C–O	0,116	O–C–O	180	CO_3^{2-}	C–O	0,116	O–C–O	120
CS_2	C–S	0,155	S–C–S	180	P_4	P–P	0,221	P–P–P	60
N_2O	N–O	0,118	O–N–N	180	NH_4^+	N–H	0,103	H–N–H	109
	N–N	0,113			NO_3^-	N–O	0,218	O–N–O	120
NO_2	N–O	0,119	O–N–O	134	NH_3	N–H	0,103	H–N–H	107
O_3	O–O	0,128	O–O–O	117	PH_3	P–H	0,142	H–P–H	93
OF_2	O–F	0,142	F–O–F	103	AsH_3	As–H	0,151	H–As–H	92
HCN	C–N	0,115	H–C–N	180	H_2O_2	O–H	0,097	O–O–H	100
	C–H	0,107				O–O	0,145	между плоскостями	120

Тип гибридизации легко определяется из величины угла связи. Отметим, что гибридные орбитали образуют только σ -связи и в π -связывании не участвуют. Однако, в ряде случаев, наблюдается образование большего числа гибридных орбиталей, чем это необходимо для образования σ -связей. Например, в молекуле аммиака у азота 3 σ -связи – по одной с каждым атомом водорода, а тип гибридизации азота – sp^3 . Очевидно, что одна гибридная орбиталь с двумя электронами не участвует в связи и называется гибридной несвязывающей. Аналогично, у атома кислорода (sp^3) в молекуле воды две несвязывающие гибридные орбитали, поскольку только две из четырёх гибридных задействованы на связь с атомами водорода. Гибридные несвязывающие орбитали не локализованы ядром атома-соседа и занимают больший объём, поэтому они отталкивают связывающие орбитали уменьшая угол связи, по сравнению с углом, характерным для данного типа гибридизации. Так, наличие одной несвязывающей орбитали в молекуле аммиака уменьшает угол от классического $109^\circ 28'$ до 107° , а двух несвязывающих орбиталей в молекуле воды, уже до $104,5^\circ$. Очевидно, что присоединение иона водорода к таким молекулам по донорно-акцепторному механизму приводит к уменьшению такого отталкивания и углы связи увеличиваются (образуются, соответственно, ионы аммония NH_4^+ и гидроксония H_3O^+).

З а д а ч и

1. Какие атомы, входящие в состав молекул или ионов, приведённых в табл.2. имеют несвязывающую sp^2 - гибридную орбиталь?
2. Кислород в молекуле воды и фториде находится в одинаковом (каком?) гибридном состоянии. Чем можно объяснить значительное различие валентных углов в этих молекулах?
3. Используя данные табл.2, определите, структуры каких молекул или ионов имеют форму: а) линейную; б) угловую; в) плоского треугольника; г) пирамиды ?