**Лекция 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

 Атомы большинства элементов могут взаимодейство­вать между собой или атомами других элементов, образуя *молекулярные частицы.*Экспериментальные и теорети­ческие исследования показывают, что при этом по­лучается система частиц, состоящая из атомных ядер и окружающих их внутренних и валентных электронов. Строго говоря, простейшими структурными составляю­щими химических веществ являются не атомы, а ядра атомов и электроны.

В дальнейшем мы под *МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЧАСТИ­ЦЕЙ будем понимать наименьшую совокупность атом­ных частиц, химически связанных в определенном по­рядке, способную к самостоятельному существованию и обладающую определенной структурой.*

**Краткая история развития представлений о химической связи**

Какова природа сил, связывающих атомы в молекуле? Ответ на этот вопрос искали с момента появления атомистической ги­потезы строения вещества. Вначале считали, что атомы механи­чески соединяются между собой с помощью крючков и петель. Затем возникла идея, что связь между атомами осуществляется силами всемирного тяготения. В начале девятнадцатого века в трудах Г. Деви и Йёнса Берцелиуса была разработана электрохи­мическая теория, суть которой сводилась к тому, что химически взаимодействующие частицы при контакте приобретают проти­воположные электрические заряды, которые обусловливают связь. Однако эта теория не смогла объяснить существование мо­лекул, образованных одинаковыми атомами (Н2, F2 и т. д.).

Дальнейшее развитие теории химической связи стало воз­можным после открытия электрона. Первым высказал элек­тронную концепцию Дж. Томсон в 1907 году. Он предположил наличие в атомах определенную устойчивость электронных конфигураций, которые могут реализоваться при потере или присоединении к ним электронов.

Эрнестом Розерфордом и Нильсом Бором была создана теория химической связи, осуществляемая путем перераспределения электронов между атомами. Основы этой теории были представлены в работах Вальтера Косселя, Джильберта Льюиса, Ирвина Ленгмюра.

Коссель предложил (1915 г.) статическую электронную теорию строения атомов и молекул, суть которой в следующем:

1. Атомы благородных газов обладают особенно устойчивой двух- иливосьмиэлектронной внешней оболочкой.

2. Атомы других элементов во внешней оболочке имеют число электронов меньше двух или восьми. Их электронные оболочки менее устойчивы.

3.      Образование молекул происходит вследствие передачи определенного числа электронов от атома одного элемента (ме­талла) к атому другого элемента (неметалла).

В результате такого перераспределения электронов каж­дый атом должен иметь внешнюю оболочку, аналогичную ус­тойчивой электронной оболочке благородного газа. При этом атом металла приобретает положительный, а атом неметал­ла — отрицательный заряд. Соединение между ними обуслов­ливается в соответствии с законом Кулона силами элект­ростатического притяжения. Такая химическая связь назы­вается *ИОННОЙ.*

Эта теория не могла объяснить природу связи между одина­ковыми атомами. Кроме того, последующие исследования по­казали, что практически никогда электроны не переходят пол­ностью от одного атома к другому.

Примерно в то же время (1916 г.) Льюис предпринял попыт­ку объяснить механизм образования химической связи между любыми (в том числе и одинаковыми) атомами. Затем теория Льюиса была развита Ленгмюром.

Теория Льюиса-Ленгмюра также исходит из особой стабиль­ности двух- или восьмиэлектронных внешних оболочек атомов и стремления атомов, участвующих в образовании молекулы, иметь такие оболочки. Химическая связь в данном случае осу­ществляется посредством образования общей электронной пары, в которую каждый атом дает по одному электрону из своей внешней оболочки. Такую химическую связь Ленгмюр назвал *КОВАЛЕНТНОЙ,*т. е. совместно действующей. Молекула Фтора, например, по этой теории образуется при обобществлении по одному электрону от каждого атома. В этом случае образуется одна общая электронная пара, связывающая атомы по схеме:

. .     . .

**: f :  f :**

**. .    . .**

В схеме символ F условно обозначает ядро атома, окруженное электронами, кроме внешних; они на схеме показаны точками.

Теории Льюиса-Ленгмюра и Косселя были значительным вкладом в развитие электронных представлений о химической связи. Однако опыт показал, что устойчивой может быть не только двух- или восьмиэлектронная внешняя оболочка, но и оболочки, содержащие 6, 10, 12 и 16 электронов, как например, в соединениях СО, А1С13, РС15, SF6, OsF8. Из сказанного видна искусственность представления об особой устойчивости только двух- или восьмиэлектронной конфигурации. Рассмотренные теории носили качественный характер и не устанавливали ме­ханизма образования химической связи, не позволяли рассчи­тывать ее количественные характеристики.

**Квантово-механическое рассмотрение химической связи.**

**Ковалентная связь**

Получить ответ, удовлетворительно объясняющий природу и механизм химической связи, оказалось воз­можным только после появления квантово-механической теории строения атома, так как при образовании связи проявляются специфические для микрообъектов свойстваэлектронов.

С точки зрения квантовой механики при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В результате в межъядерной облас­ти создается повышенная электронная плотность по сравнению с электронной плот­ностью в изолированныхатомах,   которая   как   бы стягивает  ядра  в  единую устойчивую систему (рис.1, *а).*В силу осо­бенностей электронных со­стояний между ядрами может происходить не повышение электронной плотности, а, наоборот, уменьшение ее до нуля. В этом случае химическаясвязь не образуется (рис. 1, *б).*Причины ус­тойчивости многоатомной частицы заключаются в по­нижении энергии ее образования. Рассмотрим, например, изменение энергии при сближении двух атомов водорода, находящихся на бесконечно большом расстоянии (r = ∞) друг от друга. Потенциальную энергию Е при г = ∞ примем равной нулю.

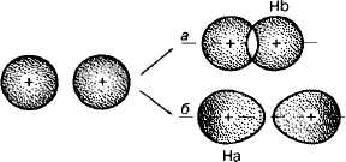


 Рис.1 Взаимодействие между атомами водорода, приводящее к образованию связи (а) и не приводящее к образованию связи (б)

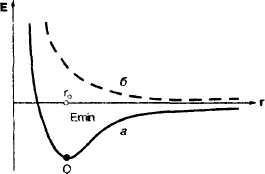
Система состоит из двух протонов и двух электронов. Между частицами возникает два типа сил: силы оттал­кивания между электронами двух атомов и протонами атомов и силы притяжения между протонами и электро­нами.

Если спины электронов антипараллельны, то при сбли­жении атомов происходит уменьшение потенциальной энергии системы и при *r= r0*силы притяжения становят­ся равными силам отталкивания, а энергия системы при­нимает свое минимальное значение. При дальнейшем сближении атомов силы отталкивания будут больше сил притяжения и потенциальная энергия системы начинает резко возрастать. Графическая зависимость потенциаль­ной энергии системы из двух атомов водорода от межъядерного расстояния, называемая *ПОТЕНЦИАЛЬ­НОЙ КРИВОЙ,*представлена на рис.2.

Таким образом, при сближении двух атомов водорода с электронами, обладающими антипараллельными спи­нами, на расстояние *r0*система имеет минимальную энер­гию и, следовательно, в этом случае образуется устойчи­вая химическая связь (рис. 2, а).

В случае, когда спины па­раллельны, квантово-механические расчеты по урав­нению Шредингера показы­вают, что потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов и образованиехимической связи невозможно. Потенциальная кривая в данном случае выглядит иначе (рис. 2, *б).*

В заключение отметим, что в рамках этой модели ядро атома не закрепляется неподвижно в точке О, а постоянно колеблется. В реальной же двухъядерной молекуле ко­леблются оба ядра, достигая определенных предельных состояний. Молекулы все время как бы растягиваются и сжимаются. При этом го — среднее расстояние между яд­рами, а *Еmin*— минимальная энергия молекулы с учетом колебания ядер.



*Рис 2. потенциальная кривая*

Химическая связь характеризуется рядом параметров. Чаще всего говорят об ее энергии и длине. Если молекула состоит из трех и более атомов, то к перечисленным пара­метрам добавляют еще один — валентные углы.

*ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ*называют ту энергию, которую необходимо затратить для ее разрыва. При этом молекула должна находиться в основном (невозбужденном) состо­янии и при 0оК. Эта величина определяет прочность связи. Чем больше энергия, затрачиваемая на разрыв связи, тем прочнее связь. Единица измерения энергии связи — кДж/моль. Например, энергия связи Н—Н в молекуле водорода равна 436 кДж/моль. Если в молекуле несколь­ко одинаковых связей, то, очевидно, для разрушения каждой следующей потребуется различная энергия и в таком случае говорят о средней энергии связи.

Величина энергии химических связей в большинстве соединений колеблется в пределах 100-1000кДж/моль. Энергия связи в ряду однотипных молекул постепенно изменяется. Например, энергия связи Н-Г в ряду гало-геноводородов HF, HC1, HBr, HI уменьшается с 565,7 кДж/моль у HF, до 294,7 кДж/моль у HI. Зная энергию связей в молекуле, можно судить также о ее ре­акционной способности и производить различные термо­химические расчеты.

*ДЛИНОЙ СВЯЗИ*называют среднее расстояние между ядрами, отвечающее минимуму энергии системы. На рис. 2. длина связи между атомами водорода измеря­ется отрезком гo. Современными методами исследования структуры веществ можно определить длины связей с точ­ностью, которую допускает принцип неопределенности.

В ряду аналогичных по составу молекул длины связей также изменяются закономерно. Например, в ряду HF, НС1, HBr, HI длина связи увеличивается с возрастанием размера атома и соответственно равна 0,091; 0,127; 0,141; 0,160нм. **В**молекулах, близких по химической природе, одного гомологического ряда, длины связей между ядрами элементов мало различаются и могут считаться практи­чески постоянными (например, длины связей С - С в пре­дельных углеводородах и т. д.).

Кроме того, на длину связи влияет ее кратность, ко­торая определяется числом электронных пар, связываю­щих два атома. С увеличением кратности связей происходит их упрочнение, межъядерные расстояния уменьша­ются. Так, длина связи С—С равна 0,154 нм, С = С - 0,135 нм и С ≡ С - 0,121  нм.

*ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ.*Это углы между связями в молекуле. Их схематически можно представить как углы между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле. Эти воображаемые прямые, проведенные через два ядра, называют *линиями связи.*Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. Простые двухатомные молекулы всегда имеют линейную структуру. Трехатомные и более сложные молекулы могутобладать различными конфигурациями. Например, в мо­лекуле воды угол между линиями связи Н—О равен 104,5°, а в сходной молекуле сероводорода валентный угол между связями составляет 92°.

Все рассмотренные параметры химической связи можно определить экспериментально при исследовании молекулярных спектров веществ. Их также, в боль­

Для описания и расчета ковалентной связи широко используются два метода — метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

***Метод валентных связей***

Основные положения *метода валентных связей,*ба­зирующиеся на квантово-механической теории строения атома, были разработаны Вальтером Гейтлером и ФритцемЛондоном в 1928 году. В последующем значительный вклад в развитие этого метода внесли Лайнус Полинг и Джон Слейтер. С точки зрения этого метода:

1.    В образовании связи участвуют только электроны внешней электронной оболочки атома (валентные элек­троны).

2. Химическая связь образуется  двумя  валентными электронами различных атомов с антипараллельными спи­нами. При этом происходит перекрывание электронных орбиталей и между атомами появляется область с повышенной электронной плотностью, обусловливающая связь между ядрами атомов. Таким образом, в основе МВС лежит образование двухэлектронной, двухцентровой связи.

3. Химическая связь осуществляется в том направле­нии, в котором обеспечивается наибольшее перекрывание атомных орбиталей.

4. Из нескольких связей данного атома наиболее проч­ной будет связь, которая получилась в результате наибольшего перекрывания атомных орбиталей.

5. При образовании молекул электронная структура (кроме внешней электронной оболочки) и химическая индивидуальность каждого атома в основном сохраняются.

Известны два механизма образования общих электрон­ных пар: *обменный и донорно-акцепторный.*

*ОБМЕННЫЙ МЕХАНИЗМ*объясняет образование ковалентной химической связи участием в ней двух элек­тронов с антипараллельными спинами (по одному от каж­дого атома).

*ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ*предпола­гает образование ковалентной химической связи за счет неподеленной пары (не участвовавшей ранее в образова­нии связи) одного из связывающихся атомов и вакантной орбитали другого атома. Например, при сближении молекулы аммиака и иона водорода неподеленная пара электронов атома азота занимает ва­кантную орбиталь иона водорода. Это приводит к образо­ванию общей электронной пары и, следовательно, к об­разованию химической связи между ними. Первый атом называют*ДОНОРОМ,*второй — *АКЦЕПТОРОМ*. Вещества, в которых есть химические связи донорно-акцепторного происхожде­ния, широко распространены среди неорганических со­единений. Большая часть таких соединений относится к так называемым *комплексным соединениям.*

***Метод молекулярных орбиталей (ММО)***

Метод валентных связей в большинстве случаев позво­ляет получать правдивую информацию о структуре и свойствах различных молекул и ионов. Однако имеется ряд экспериментальных фактов, которые не могут быть объяснены на основании этого метода. Так, не удается объяснить магнитные свойства ряда веществ (О2, В2 и др.) и существование молекул с нечетным числом электронов (NО и др.).

Эти и другие факты способствовали созданию иного квантово-механического метода описания ковалентной химической связи — *МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО).*Основы ММО разработаны Робертом Малликеном и Фридрихом Хундом (1928-1930 гг.).

В методе МО подход к рассмотрению структуры моле­кулы близок к тому, которым мы пользовались при рас­смотрении строения атома. Метод основан на следующих положениях:

 Молекула рассматривается как единая система ядер и электронов, а не как совокупность атомов, сохраняю­щих некоторую индивидуальность. Она образуется, если энергия такой системы ниже, чем энергия исходных атомов.

 Подобно тому как электроны в атомах располагают­ся на атомных орбиталях (АО), общие электроны в моле­куле располагаются на молекулярных орбиталях (МО).Совокупность молекулярных орбиталей, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию моле­кулы.

 Существует несколько приближенных методов расчета молекулярных орбиталей. Наиболее простой называется   *методом линейной комбинации атомных орбиталей (МЛК АО).*С  точки зрения МЛК АО молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинациюсоответствующих атомных орбиталеи в изолированных атомах, ядра которых входят в состав молекулы.

4. В образовании молекулярной орбитали участвуют только те АО, которые имеют близкую по величине энергию и приблизительно одинаковую симметрию относи­тельно оси связи.

5. При взаимодействии двух атомных орбиталеи в результате их линейной комбинации образуются две молекулярных орбитали с большей и меньшей энергиями, чемэнергия исходных АО. В результате сложения АО образуется МО с повышенной межъядерной электронной плотностью (меньшей энергией). Такую орбиталь называют*связывающей.*В случае вычитания АО образуется МО с пониженной    межъядерной    электронной    плотностью  
(большей энергией), называемая *разрыхляющей.*Сумма энергии   образовавшихся   МО   в   первом   приближении равна сумме   энергий   АО,   из   которых   они   образова­лись.

6. Число всех образовавшихся МО равно сумме АО ис­ходных атомов. При этом число связывающих и разрыхляющих МО одинаково у *гомоядерных молекул*(содержащих одинаковые ядра) или равно числу участвующих в  
образовании связи АО того атома, у которого их меньше.

7. Молекулярные орбитали по аналогии с атомными обозначаются греческими буквами *s, p, d.*Каждая МОхарактеризуется набором трех квантовых чисел. В соот­ветствии с принципом Паули на молекулярной орбитали, как и на атомной, не может быть больше двух электронов.

8. Все имеющиеся в молекуле электроны распределя­ются по МО с соблюдением тех же принципов и правил, что и при заполнении электронами орбиталеи в отдельных атомах (принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда). Электрон, находящийся на связывающей орбитали, увеличивает энергию связи, а электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, ее уменьшает.

9. *Стабильность*молекулы определяется разностью числа связывающих и разрыхляющих электронов. Если эта разность равна нулю, частица не образуется. Для того,чтобы можно было сопоставить число связей по МВС и  
ММО, используют понятие *порядок связи*(кратность). *По­рядок связи (N) равен разности между числом электронов, находящихся на связывающих орбиталях, и числомэлектронов на разрыхляющих орбиталях, деленной на 2.*Он может принимать целые или дробные положительныезначения.

***Сравнение методов валентных связей и молекулярных орбиталей***

Вначале отметим, что методы валентных связей и мо­лекулярных орбиталей являются приближенными. Каж­дый метод имеет свои преимущества и недостатки.

Метод МО позволяет описывать и прогнозировать свой­ства молекулы, зависящие от состояния в них отдельных электронов, такие как устойчивость и неустойчивость. Так, например, с точки зрения ММО, устойчив молеку­лярный ион Щ и, наоборот, неустойчивы Не2, Ве2. С по­зиций метода ВС это необъяснимо.

В рамках метода МО хорошо объясняются и прогнози­руются магнитные свойства молекул, также необъясни­мые с позиций МВС. Однако в рассмотренном простейшемварианте ММО не способен передавать насыщаемость ко-валентной  связи  (т. е. состав молекулы). Для МВС этот недостаток менее   характерен.   Расчет геометрическойструктуры и определение   важнейших параметров моле­кулы с помощью ММО является трудной математической задачей, для решения которой необходимы мощные ЭВМ.

Из сказанного выше можно сделать вывод о том, что наиболее общим и последовательным методом для описа­ния строения молекул является метод молекулярных ор­биталей. Тем не менее, метод валентных связей дает воз­можность, основываясь на небольшом числе предположе­ний, связывать между собой в стройную систему важ­нейшие опытные данные, и применение этого метода во многих случаях более наглядно и вполне оправдано. Спор о том, какой из методов вернее, беспредметен. Правильнее считать, что они взаимно дополняют друг друга.

**Ионная связь**

Предельным случаем ковалентной полярной связи яв­ляется ионная связь. Если электроотрицательности атомов различаются очень сильно (например, атомов щелочных металлов и галогенов), то при их сближении валентные электроны одного атома полностью переходят на второй атом. В результате этого перехода оба атома становятся ионами и принимают электронную структуру ближайшего благородного газа. Например, при взаимо­действии атомов натрия и хлора, они превращаются в ионы Na+ и Сl-, между которыми возникает электроста­тическое притяжение. Ионная связь может быть описа­на в рамках методов ВС и МО, однако обычно ее рас­сматривают с помощью классических законов электро­статики.

Молекулы, в которых существует в чистом виде ион­ная связь, встречаются в парообразном состоянии ве­щества. Ионные кристаллы состоят из бесконечных рядов чередующихся положительных и отрицательных ионов, связанных электростатическими силами. При растворении ионных кристаллов или их плавлении в раствор или расплав переходят положительные и отрицательные ионы.

Следует отметить, что ионные связи обладают большой прочностью, поэтому для разрушения ионных кристаллов необходимо затратить большую энергию. Этим объясня­ется тот факт, что ионные соединения имеют высокие тем­пературы плавления.

В отличие от ковалентной связи ионная не обладает свойствами насыщаемости и направленности. Причина этого состоит в том, что электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и действует оди­наково на все ионы. Поэтому количество ионов, окру­жающих данный ион, и их пространственное расположе­ние определяются только величинами зарядов ионов и их размерами.

Рассматривая ионную связь, необходимо иметь в виду, что при электроста­тическом взаимодействии между ионами происходит их деформация, называе­мая *поляризацией.*Нарис. 2.1, *а*изображены два взаимодействующие электростатически нейтральных иона исохраняющие идеально сферическую форму. На рис. 2.1, *б*показана поляризация ионов, которая при­водит к уменьшению эффективного расстояния между центрами положительных и отрицательных зарядов. Чем больше поляризация ионов, тем меньше степень ионности связи, т. е. тем больше ковалентный характер связи между ними. В кристаллах поляризация оказывается не­высокой, т. к. ионы симметрично окружены ионами про­тивоположного знака и ион подвергается одинаковому воздействию во всех направлениях.

Строительное материаловедение

|  |
| --- |
| *Рис 2.1. Поляризация ионов* |

**Металлическая связь**

Особенностью всех металлов является их высокая электропроводность и теплопроводность. Эти свойства свидетельствуют о том, что валентные электроны способ­ны свободно перемещаться в пределах кристаллической решетки. Простейшая модель строения металла выглядит так: в узлах кристаллической решетки находятся поло­жительные ионы металла, которые прочно связаны элек­тронным газом. Валентные электроны одновременно на­ходятся на всех доступных орбиталях соседних атомов, осуществляя между ними связь. Такая нелокализованная связь называется *металлической.*Эта связь является до­статочно прочной, т. к. большинство металлов имеет вы­сокую температуру плавления. Указанная модель объяс­няет также свойственные металлам ковкость (способность расплющиваться в тонкие листы) и пластичность (способ­ность вытягиваться в проволоку). Эти свойства обуслов­лены тем, что подвижный электронный газ позволяет плоскостям, состоящим из положительных ионов, сколь­зить одна по другой.

Более строгую интерпретацию металлической связи позволяет дать метод молекулярных орбиталей. Напо­мним, что при взаимодействии двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая. Происходит расщепление энергетическо­го уровня на два. Если взаимодействуют одновременно че­тыре атома металла, образуются четыре молекулярные ор­битали. При одновременном взаимодействии N частиц, со­держащихся в кристалле, образуется N молекулярных орбиталей, причем величина N может достигать огромных значений, сравнимых с числом Авогадро   (6 • 1023). Моле­кулярные орбитали, образованные атомными орбиталями одного подуровня, находятся настолько близко, что прак­тически сливаются, образуя определенную *энергетичес­кую зону.*

Рассмотрим в качестве примера электронную структуру кристалла лития. Прежде всего, вспомним электронную конфигурацию молекулы Li2, образовавшуюся издвух изолированных атомов. При взаимо­действии *N*ls-орбиталей в кристалле лития образуется *внутренняя энергетическая зона,*полностью занятая электронами. Эти электроны не принимают участия в ме­таллической связи. Атом лития имеет один валентный электрон на 2s-орбитали. При взаимодействии *N*атомов лития 2s -орбитали, на которых находятся валентные электроны, образуют *валентную зону.*Нижняя часть ва­лентной зоны, образованная связывающими 2s -орбиталями, заполнена электронами, которые перемещаются по кристаллу хаотически. Достаточно близко расположен­ная верхняя часть, образованная разрыхляющими 2s-opбиталями, электронами не занята. При наложении даже незначительной разности потенциалов электроны возбуж­даются и переходят в верхнюю часть валентной зоны, гдеперемещаются в направлении поля, перенося электри­ческие заряды через весь кристалл. Верхнюю часть ва­лентной зоны называют *зоной проводимости.*Таким образом, у металлов *валентная зона*сливается с *зоной проводимости.*Это связано с тем, что число валентных электронов в атомах металлов относительно невелико и всегда недостаточно для заполнения всех валентных орбиталей.

В атомах неметаллов число валентных электронов ве­лико и валентная зона кристалла практически запол­нена электронами. Зона проводимости в кристаллах, со­держащих атомы или ионы неметаллов, образуется за счет орбиталей, имеющих намного большую энергию по сравнению с валентными орбиталями, т. е. принадле­жащих к следующему электронному уровню. В таких кристаллах между валентной зоной и зоной про­водимости находится запрещенная зона. Электроны не могут перемещаться вдоль кристалла, даже если к нему приложить высокое напря­жение — такие вещества на­зываются*изоляторами*или *диэлектриками.*

Промежуточное положе­ние между проводниками электрического тока и диэлектриками занимают *полупроводники*(кремний, германий**,**многие сложные вещества). Особенность полупроводников состоит в том, что у них сравнительно небольшая ширина запрещенной зоны. По­этому даже при незначительном нагревании электроны переходят в зону проводимости и вещество проводит электрический ток. В некоторых случаях переход элек­тронов в зону проводимости происходит при освещении — возникает *фотопроводимость.*

В диэлектриках ширина запрещенной зоны более 3 эВ, а в полупроводниках она составляет 0,1—3 эВ.

Под действием внешнего электрического поля на диэ­лектрик часть его электронов, получив достаточное ко­личество энергии, может переброситься из полностью за­полненной валентной зоны в зону проводимости и участ­вовать в переносе электричества. При этом в валентной зоне появится эквивалентное число так называемых *дырок*(вакантных мест), имеющих положительный заряд. Они также могут участвовать в переносе тока. Такая прово­димость называется *электронно-дырочной.*

**Межмолекулярные взаимодействия**

*Межмолекулярное взаимодействие —*взаимодействие, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Силы притяжения, действующие между молекулами *на больших расстояниях (от 5-8 до 100 Å), называются****силами Ван-дер-Ваальса****и представляют собой кулоновские силы, возникающие между электронами*и ядрами двух молекул.

При небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестает быть неполярной, превращаясь в электрический диполь. Имеются **мо­лекулы,**обладающие постоянным электрическим дипольным мо­ментом и называющиеся***полярными.***При сближении они стре­мятся развернуться так, чтобы их обращенные друг к другу стороны были заряжены разноименно. В этом случае суммарная сила притяжения между зарядами больше, чем суммар­ная сила отталкивания, поэтому полярные молекулы притягивают­ся. Эти *электростатические*силы иногда называют ***дипольно-ориентационными.***

Если молекулы не имеют постоянного дипольного момента, то при помещении во внешнее электрическое поле они его при­обретают. Во внешнем электрическом поле положительные заряды молекулы несколько смещаются в направлении поля, а отрица­тельные - впротивоположном направлении. Поляризация может быть обусловлена также деформацией электронной оболочки не­полярной молекулы под влиянием электрического поля полярной***(индуцированный диполь),***что всегда приводит к понижению энер­гии системы и притяжению молекул. Такие силы межмолекулярного взаимодействия называют ***поляризационными (индукционными).***Межмолекулярное взаимодействие может быть связано также с пе­реносом электронного заряда с одной молекулы на другую. Перенос заряда происходит при перекрывании электронных оболочек моле­кул, если их сродство к электрону различно. Перенос заряда можно рассматривать как предельный случай поляризации.

При сближении неполярных молекул электрические поля со­ставляющих их зарядов быстро меняются во времени и лишь в среднем компенсируют друг друга в различных точках простран­ства. Поэтому при сближении молекулы поляризуют друг друга, причем обращенные друг к другу стороны поляризованных моле­кул обладают зарядами противоположного знака.

В результате взаимно поляризованные молекулы притягивают друг друга. Такие силы межмолекулярного взаимодействия назы­ваются ***дисперсионными (лондоновскими)****.*Они действуют между любыми атомами и молекулами независимо от их строения.

Таким образом, различают **три вида сил Ван-дер-Ваальса: электростатические (дипольно-ориентационные), поляризаци­оные (индукционные) и дисперсионные.**

**Водородная связь**

Водородная связь возникает между молекулами, в ко­торых атом водорода связан с атомом элемента, облада­ющего высокой  электроотрицательностью.    Так,   атом водорода, образующий в молекуле НХ прочную ковалентную связь с атомом *X,*может образовывать водо­родную связь с атомом *X*(или *Y)*другой молекулы. Во­дородную связь принято изображать пунктиром: *X - Н*…У. Обычно энергия водородной связи (8-80 кДж/моль)значительно уступает энергии химической связи, но на­много больше энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (1-5 кДж/моль). Исключением является *силь­ная водородная связь*в ионе (FHF) (250 кДж/моль).

Возникновение водородной связи обусловлено двумя причинами:

1.       Атом водорода, связанный полярной ковалентной свя­зью с атомом *X,*фактически не имеет электронов и способен легко внедряться в электронные облака других частиц.

2.       Обладая  вакантной  s-орбиталью,   атом   водорода может принимать неподеленную электронную пару атома *Y,*образуя с ним донорно-акцепторную связь.

Н                      Н

|                        |

Н –  О   · · ·   Н   -    О · · ·

·                        ·

·                        ·

Н -                     Н -

Определенный вклад в образование водородной связи вносит электростатическое взаимодействие между поло­жительно поляризованным атомом водорода в молекуле Н—Xи отрицательно поляризованным атомом *Y*в другой молекуле. Чаще всего водородная связь образуется с учас­тием атомов таких элементов, как кислород, фтор, азот. Наиболее типичный пример соединения с водородными связями — это вода. В жидком состоянии вода находится в виде ассоциатов (Н2О)n, а в кристаллах льда каждый атом кислорода образует по две водородные связи, что определяет его тетраэдрическое окружение.

Водородная связь существенно влияет на свойства ве­ществ. Так, при ее наличии повышаются температура ки­пения, теплоты испарения и плавления, молекулы ве­ществ в жидком состоянии становятся ассоциирован­ными. Структура и свойства большинства органических веществ определяются образованием таких связей. Так, молекулы протеинов сохраняют свою спиральную форму из-за водородных связей. Они же удерживают вместедвойные спирали ДНК.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия могут служить температура кипения и теплота испарения ΔНисп жидкости. Для некоторых жидкостей эти величины приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. температура кипения и теплота испарения некоторых веществ

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Ткип, К | ΔНисп.  кДж/моль | Вещество | Ткип, К | ΔНисп.  кДж/моль |
| Аr | 87,25 | 7,607 | С2Н6 | 184,52 | 14,63 |
| Кr | 119,75 | 9/025 | С3Н8 | 231,09 | 18,78 |
| Хе | 165,05 | 16,02 | С5Н12 | 309,22 | 25,79 |
| СН4 | 111,57 | 8,197 | Н2О | 373,15 | 40,66 |

Повышение Ткип и ΔНисп при переходе от Аг к Хе обу­словлено увеличением поляризуемости, а с увеличением размеров частиц и, как следствие, к усилению дисперси­онного взаимодействия. Увеличение Ткип и ΔНисппри переходе от СН4 к С5Н12 связано с тем, что с удлинениемуглеводородной цепи увеличивается число точек соприкосновения между молекулами и усилением меж­молекулярного взаимодействия. Сравнительно высокие значения Ткип и ΔНиспводы — следствие ассоциации в результате возникновения водородных связей.