

Задача 11. Определете вида на ковалентните връзки в молекулите на CH_4 , CO_2 и CCl_4 :

- σ -, π -връзки;
- неполярни, полярни връзки;
- Какви са хибридните състояния на въглеродните атоми в тези съединения.
- С участието на какви атомни орбитали са осъществени тези връзки?

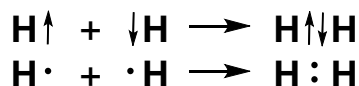
Решение:

Химична връзка наричаме връзката между градивните частици във веществата – атоми или йони. Причината за свързването на частиците чрез химична връзка е енергетична – свързаните частици имат по-малка енергия от тези в свободно състояние.

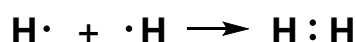
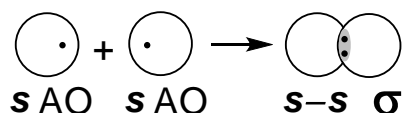
Според разпределението на електронната плътност между свързаните частици химичната връзка бива ковалентна и йонна.

Ковалентна химична връзка (КХВ) е връзката, която се осъществява чрез образуването на една или повече общи електронни двойки между два свързващи се атома. Тя се осъществява между атоми на елементи с неметален характер с близки стойности на електроотрицателността. (Електроотрицателност наричаме способността на даден атом да издърпва към себе си електронна плътност, когато е свързан с други атоми чрез ковалентна връзка и да се натоварва частично отрицателно.)

Класическите представи на Люис за образуване на КХВ включват образуването на обща електронна двойка от единични електрони с противоположни спинове на взаимодействащи си атоми. Например:

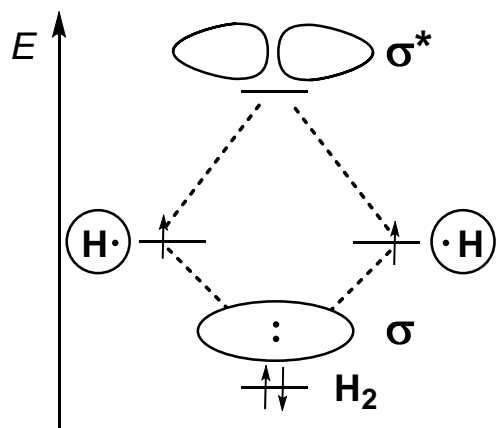
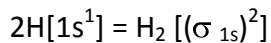


Според квантовохимичната теория за химичната връзка има два подхода за обяснение на образуване на ковалентна връзка. Единият е „Методът на валентните връзки” – МВВ. Според него, КХВ се образува чрез частично припокриване на две атомни орбитали (АО) (на двата участващи във връзката електрона) и преразпределение на електронната плътност между свързващите се орбитали. Например, според тези представи, молекулата на водорода се образува чрез частично припокриване на s с s АО.



Вторият подход, който се използва при развитие на представата за ковалентна връзка е така нареченият „Метод на молекулните орбитали” (ММО). Той не разглежда възникването на връзката чрез припокриване на две орбитали на съответните валентни електрони. Според ММО молекулата е единно цяло, в което образуването на

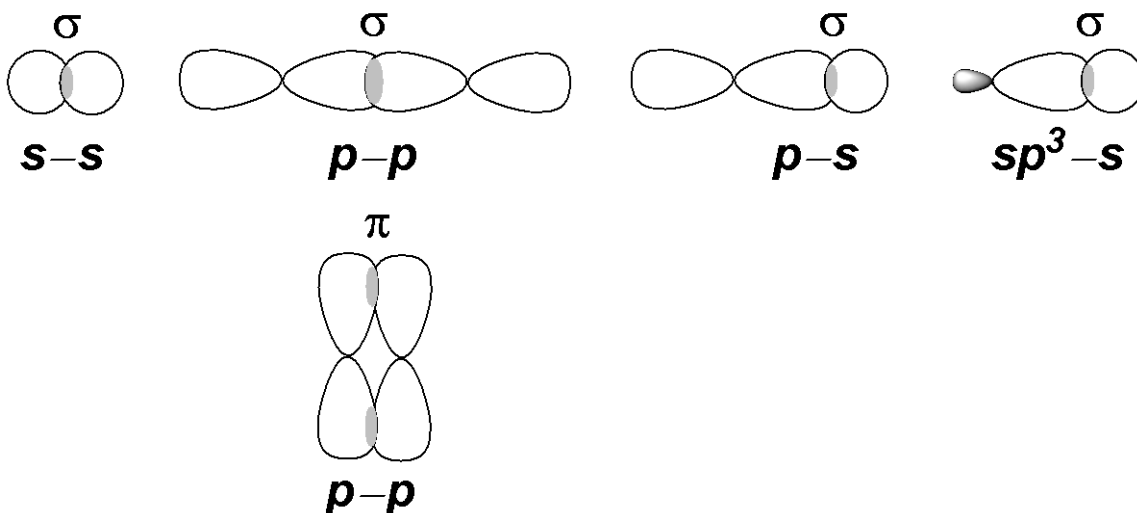
ковалентната връзка става чрез линейна комбинация от атомните орбитали на изходните атоми. При тази комбинация се формират молекулни орбитали (МО), общи за цялата молекула. Например за описание на образуването на молекулата на водорода се комбинират две 1s АО на двата водородни атома, при което се формират две молекулни орбитали – σ_s свързваща МО (с по-ниска енергия от изходните АО) и σ_s^* , антисвързваща МО (с по-висока енергия от изходните АО). Получените молекулни орбитали се запълват с електрони, спазвайки същите правила, както при изграждане на електронната обвивка на атомите. Следователно двата единични електрона от двата водородни атома (ако са с противоположни спинове) ще заемат по-ниската по енергия σ_s – свързващата МО. Образуването на молекулата на водорода може да бъде записано по следния начин:



В решенията на задачите ще се ограничим с разглеждане на ковалентната химична връзка по метода на валентните връзки.

Химичната връзка, която се образува чрез частично припокриване на АО по мислената линия, свързваща атомните ядра („челно“ припокриване), се нарича σ -връзка (сигма-връзка). Тя може да се образува чрез припокриване на АО от вида $s-s$, $s-p$, $p-p$, $p-d$ и др., както и между хибридни АО.

Когато частичното припокриване на АО става от двете страни на мислената линия свързваща атомните ядра, връзката, която се образува е пи – π -връзка. Нарастването на електронната плътност е от двете страни на тази линия. Образува се при странично припокриване на АО от вида $p-p$, $p-d$, $d-d$.



δ -Връзка се образува при странично припокриване на четирите сектора на **d**- с **d**-АО. Осите на двете орбитали са разположени в две паралелни плоскости.

Енергията на σ -връзката е по-голяма от тази на π -връзката. Между два атома първо се образува σ -връзка и тя може да бъде само една, докато π -връзките може да са и повече от една. π -Връзката може да бъде както локализирана (електронните двойки, осъществяващи връзката са разположени само между два атома), така и делокализирана (електронните двойки на π -връзките се намират със значителна вероятност около ядрата на три или повече атома).

С участието на **s**-АО се образуват само σ -връзки, с участието на **p**-АО – σ - и π -връзки, а с участието на **d**-АО могат да се формират и трите вида връзки – σ -, π - и δ -.

Ковалентната връзка се характеризира с :

- Енергия на връзката – енергията, отделяща се при образуване на КХВ, измерва се в kJ/mol. Енергията на простата връзка е по-малка от енергията на сложните връзки;
- Дължина на връзката – разстоянието между ядрата на два свързани в молекула атома; измерва се в pm (или в nm). Колкото по-голяма е енергията на една връзка, толкова по-малка е дължината и;
- Полярност на връзката – в зависимост от преразпределението на електронната плътност между свързаните атоми КХВ бива полярна (КПХВ) – когато са свързани атоми на различни химични елементи и неполярна (КНПХВ) – когато са свързани атоми на един и същ химичен елемент. Например КПХВ се осъществява между атомите на водорода и хлора в молекулата на хлороводорода: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$, като атомът с по-голяма електроотрицателност притегля към себе си общата електронна двойка (електронната плътност) и се натоварва частично отрицателно δ^- , а другият атом – частично положително δ^+ .

Молекулите могат да бъдат полярни (с диполен момент $\mu \neq 0$) и неполярни (с $\mu=0$). Неполярни са всички молекули с КНПХВ или с КПХВ и симетричен строеж. Полярни са всички двуатомни молекули с КПХВ и всички други молекули с КПХВ и несиметричен строеж.

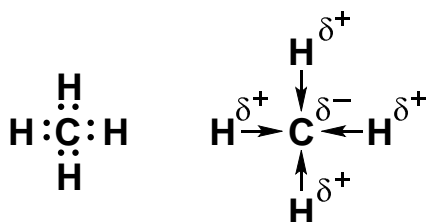
- Пространствена насоченост на връзката – определя се от посоката на максималното припокриване на АО на свързващите се атоми. В МВВ за теоретично обяснение на опитно измерените валентни ъгли и равностойността на химичните връзки в ковалентните съединения се въвежда моделът на хибридизацията.

Хибридизация е взаимодействието между близки по енергия АО в един и същ атом, което води до получаване на нови по форма, еднакви по енергия и равностойни по възможност за образуване на КХВ хибридни атомни орбитали. Познати са тетрагоналната sp^3 , тригоналната sp^2 , дигоналната sp хибридизации, както и такива, с участието на **s**, **p** и **d** АО.

- Насищаемост на връзката – тъй като КХВ се образува чрез обща електронна двойка, следва, че броят на връзките, които даден атом може да образува е ограничен и се определя от броя на несдвоените му електрони.

Освен чрез единични електрони КХВ се образува и по донорно-акцепторен механизъм между атом (йон), имащ свободна (неподелена) валентна електронна двойка (донор), и атом (йон) със свободна валентна орбитала (акцептор).

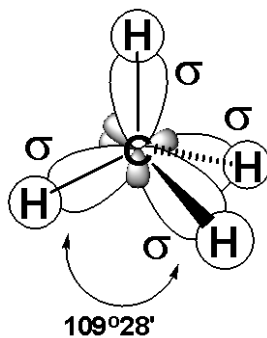
В молекулата на метана (CH_4) има четири прости, σ -въглерод-водород връзки. Осъществяват се чрез четири общи електронни двойки, които се образуват от единични електрони на въглеродния атом и четири водородни атома.



Молекулата не притежава π -връзки.

Всички химични връзки в метана са много слабо полярни, като водородните атоми носят частичен положителен заряд δ^+ поради малко по-високата електроотрицателност на въглерода, който се натовазва частично отрицателно δ^- .

Въглеродният атом в метана е в sp^3 хибридно състояние. И четирите връзки в CH_4 са осъществени с участие на една sp^3 хибридна орбитала от въглеродния атом и една $1s$ орбитала от водородния атом.

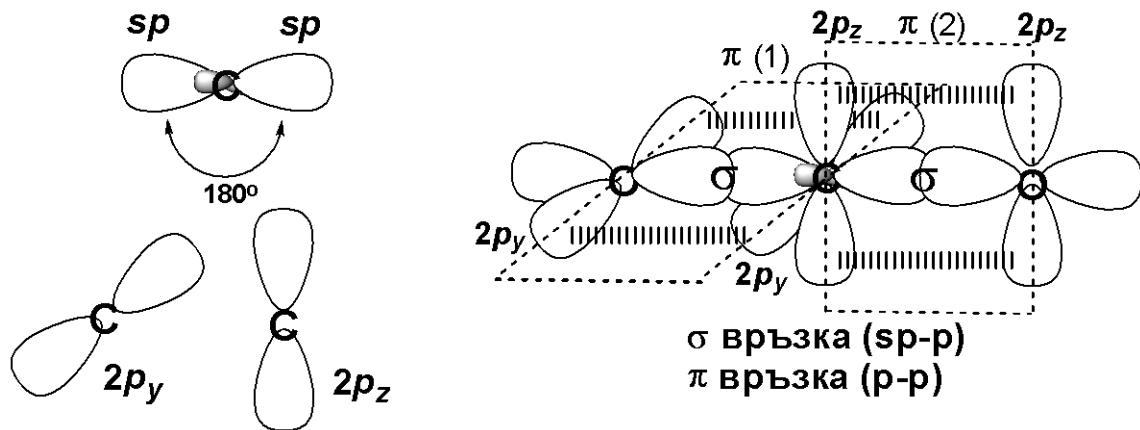


В молекулата на въглеродния диоксид (CO_2) се различават две σ -въглерод-кислород връзки и две π -въглерод-кислород връзки, които формират две двойни $\text{C}=\text{O}$ връзки.

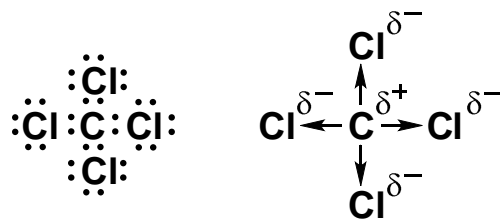


Тези двойни връзки са полярни, като кислородът приема частичен отрицателен заряд поради по-високата си електроотрицателност от въглерода. Като цяло, обаче, молекулата на CO_2 е неполярна поради симетричния строеж на молекулата, вследствие на което се получава вътрешномолекулно компенсиране на диполите (диполният момент на молекулата μ е равен на нула).

Хибридно състояние на въглерода в CO_2 е sp . Всяка една от σ -връзките е образувана с участие на хибридна sp орбитала от въглеродния атом и $2p_x$ орбитала от кислородния атом. Всяка една от π -връзките е образувана от една от нехибридните (и взаимно перпендикулярни) $2p$ орбитали от въглерода и от $2p_y$ или $2p_z$ орбитала от кислородния атом.



В молекулата на тетрахлорометана (CCl_4) са налице четири прости, σ -въглерод-хлор връзки. Молекулата не притежава π -връзки.



Всички химични връзки в тетрахлорометана са силно полярни, като хлорните атоми носят частичен отрицателен заряд поради значително по-високата електроотрицателност на хлора спрямо тази на въглерода.

Въглеродният атом в тетрахлорометана е в sp^3 хибридно състояние. И четирите σ -връзки в CCl_4 са осъществени с участие на една sp^3 хибридна орбитала от въглеродния атом и една $3p$ орбитала от хлорния атом.

