

1. Понятие химической связи

Химическая связь – это взаимодействие между атомами, обуславливающее существование многоатомных соединений (молекул, ионов, радикалов, кристаллов).

Отличительные признаки химической связи:

- 1) **понижение энергии** системы по сравнению с суммой энергий несвязанных атомов;
- 2) существенное **перераспределение электронной плотности** в области образования химической связи.

2. Виды химической связи

- Ковалентная

- Ионная

- Металлическая

- Водородная связь

- Межмолекулярные силы
(силы Ван-дер-Ваальса)

3. Ковалентная связь

Метод валентных связей (Метод ВС)

Основные положения

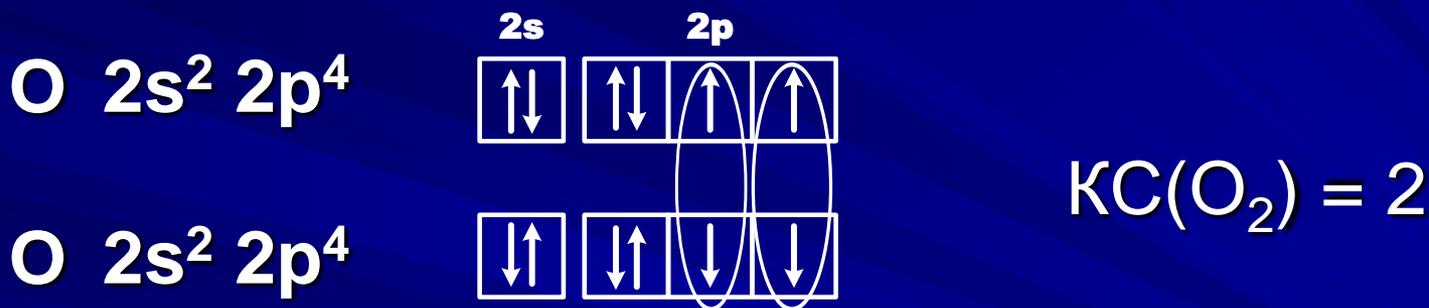
- При образовании молекулы сохраняется индивидуальность каждого атома.
- Химическая связь образована за счёт обобществления электронов с **антипараллельными** спинами.
- Химическая связь – **двухцентровая**, **двухэлектронная**, **локализованная** между двумя атомами.

3.1. Механизмы образования

Обменный механизм

заключается в предоставлении атомами неспаренных электронов для образования химической связи.

Образование молекулы кислорода методом ВС:



Число общих электронных пар называется **кратностью связи** (КС).

Чем больше кратность связи, тем больше её энергия, тем более прочной является молекула.

3.1. Механизмы образования Донорно-акцепторный механизм

заключается в образовании химической связи за счёт электронной пары одного атома и вакантной атомной орбитали другого атома.

Образование молекулы CO



$$КС (CO) = 3$$

O – донор электронной пары

C – акцептор электронной пары

3.2. Свойства ковалентной связи

Полярность ковалентной связи

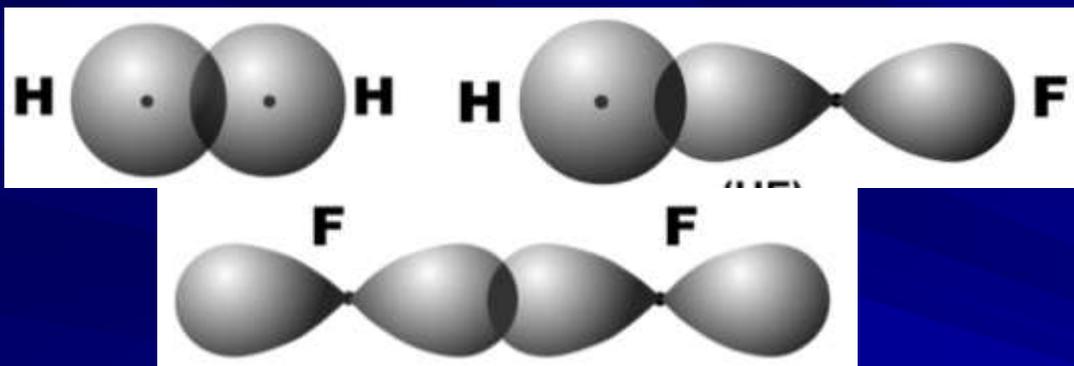
Полярная ковалентная связь образуется при взаимодействии атомов различных химических элементов:
HF, NO, BN ...

Неполярная ковалентная связь образуется при взаимодействии атомов одинаковых химических элементов:
H₂, F₂, N₂, O₂ ...

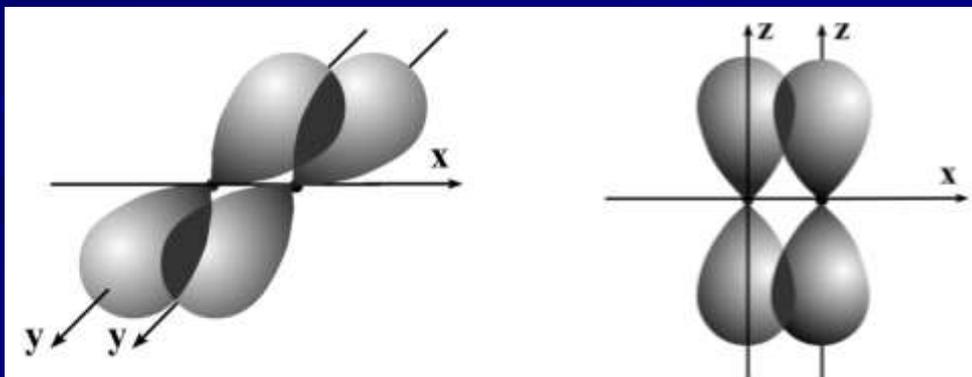
3.2. Свойства ковалентной связи

Направленность ковалентной связи

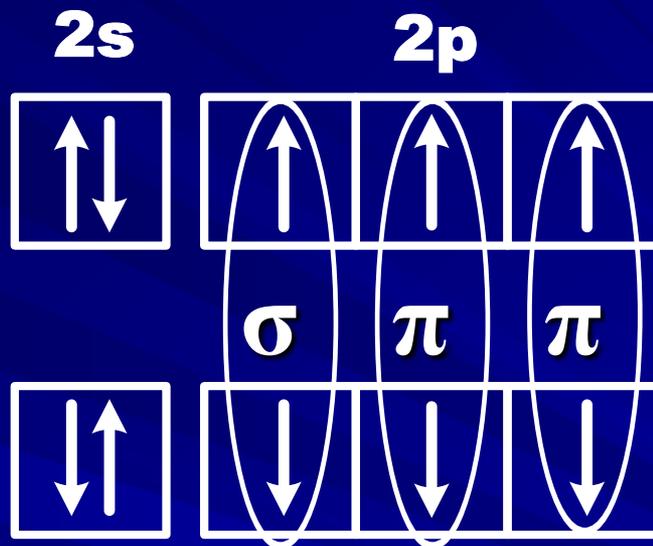
σ -тип перекрывания (σ -связь) - это такой тип перекрывания АО, при котором область общей электронной плотности лежит на линии связи ядер атомов



π -тип перекрывания (π -связь) - это такой тип перекрывания АО, при котором область общей электронной плотности перпендикулярна линии связи ядер атомов



Образование молекулы N₂



KC = 3

3.2. Свойства ковалентной связи

Насыщаемость ковалентной связи

Насыщаемость связи заключается в том, что каждый атом может образовывать только определенное число связей, которое зависит от числа неспаренных электронов.

Валентность – число связей, которое может образовывать данный атом с другими атомами.

3.3. Характеристики химической связи

Длина химической связи ($\ell_{\text{св.}}$) – это межъядерное расстояние в молекулах или кристаллах.

- Длина связи зависит от **радиусов атомов**, образующих связь:

	HF	HCl	HBr	HI
$\ell_{\text{св.}}, \text{Å}$	0,92	1,28	1,42	1,62

- Длина связи зависит от **степени перекрывания** электронных облаков и **кратности связи**:



3.3. Характеристики химической связи

Валентный угол – это угол между воображаемыми линиями, соединяющими ядра атомов.


$$\angle 180^\circ$$

$$\angle 104,5^\circ$$

$$\angle 120^\circ$$

3.3. Характеристики химической связи

Полярность связи – это смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому.

Полярность связи характеризуется **дипольным моментом:**

$$\mu = \ell \cdot q$$

где ℓ – длина диполя

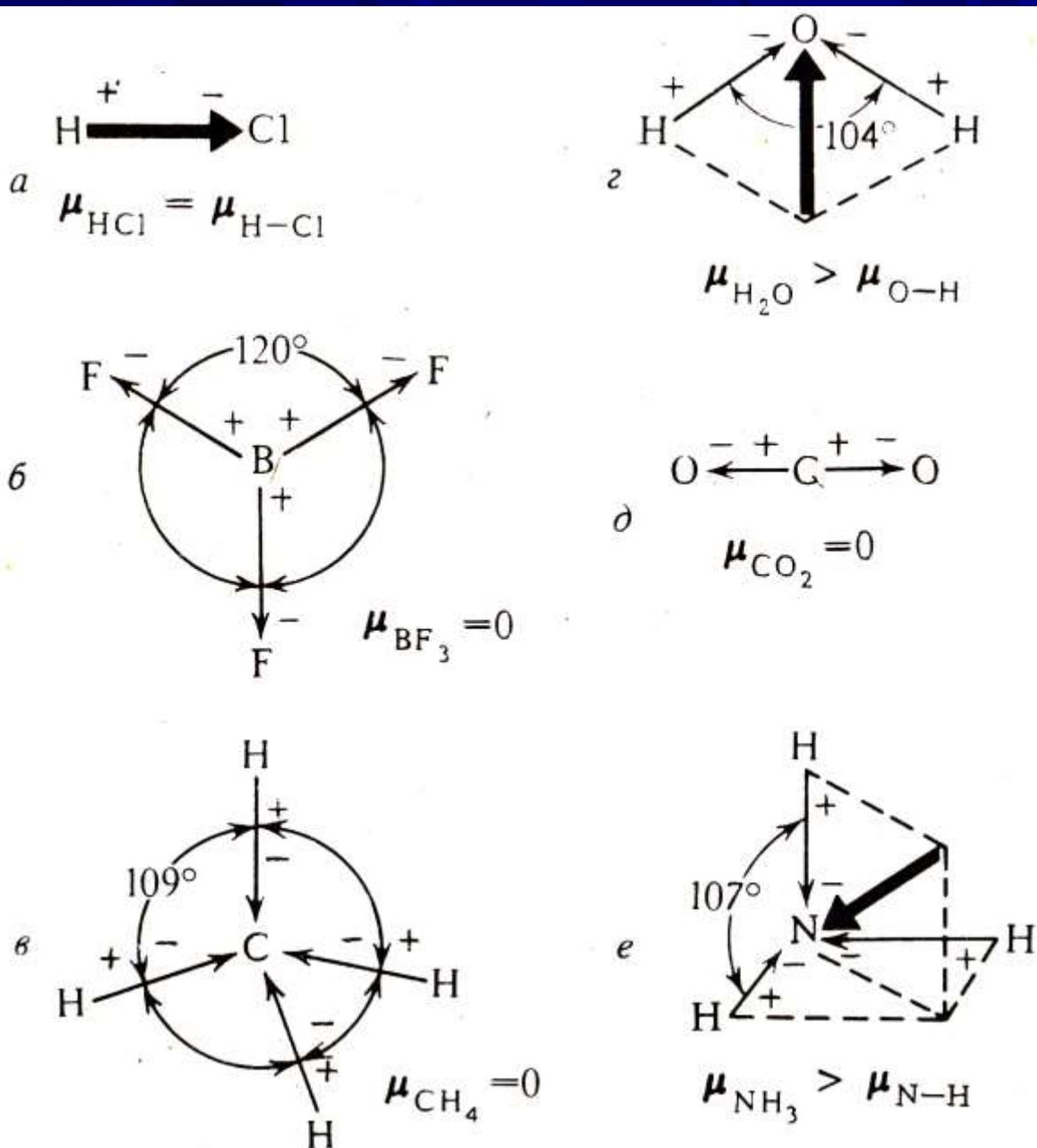
q – абсолютная величина заряда в кулонах

$$[\mu] = \text{Кл} \cdot \text{м} \text{ или } \text{D} \text{ (Дебай)}$$

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

3.3. Характеристики химической связи

Различают
дипольный
момент
связи и
дипольный
момент
молекулы



3.3. Характеристики химической связи

Энергия связи ($E_{\text{св}}$) – это энергия, которая выделяется при образовании химической связи или затрачивается на её разрыв.

Чем больше длина связи, тем меньше её энергия:

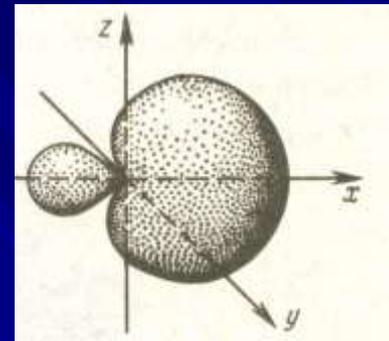
	HF	HCl	HBr	HI
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	536	432	360	299

4. Теория гибридизации

Гибридизация – это выравнивание атомных орбиталей по форме и энергии.

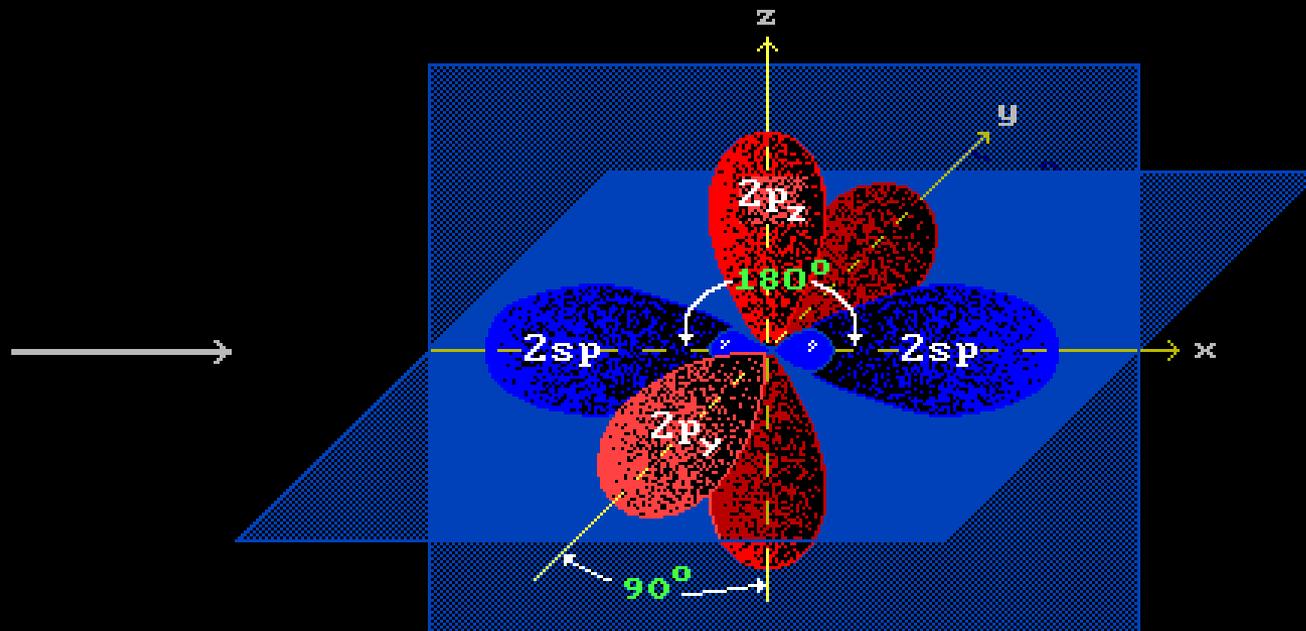
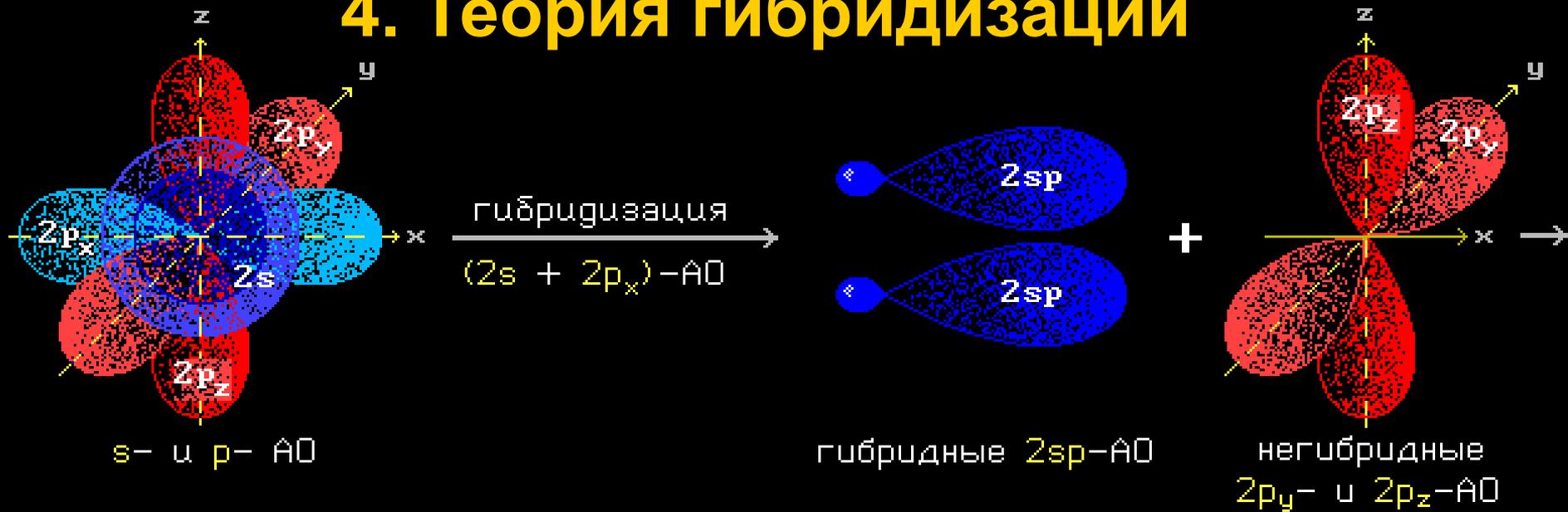
Основные положения теории гибридизации:

- гибридизуются АО центрального атома.
- гибридные АО имеют определённую форму, которая обеспечивает максимальное перекрывание.
- гибридизуются АО с неспаренными электронами, а также занятые парой электронов.
- гибридизуются АО, участвующие в сигма-связывании.
- гибридные АО располагаются в пространстве таким образом, чтобы испытывать минимальное межэлектронное отталкивание.



sp – Гибридизация

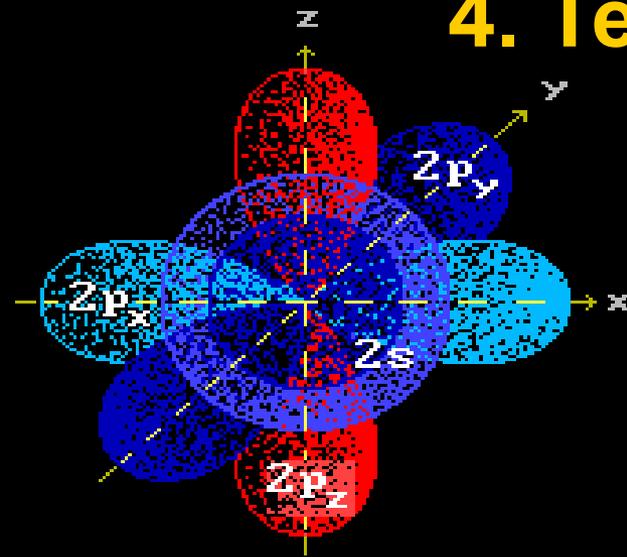
4. Теория гибридизации



Пространственное расположение атомных орбиталей

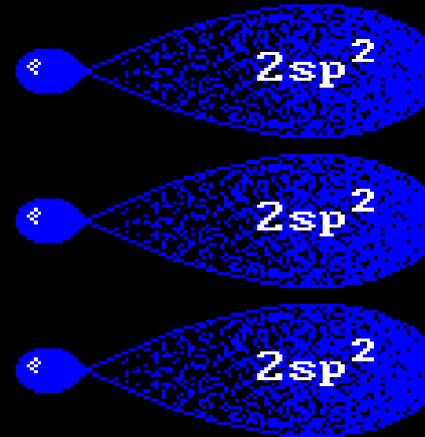
sp^2 – Гибридизация

4. Теория гибридизации



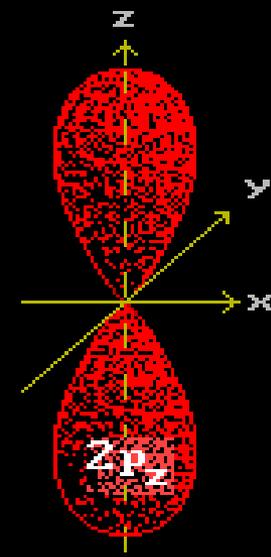
«Чистые» s- и p- АО

гибридизация
 $2s + 2p_x + 2p_z$



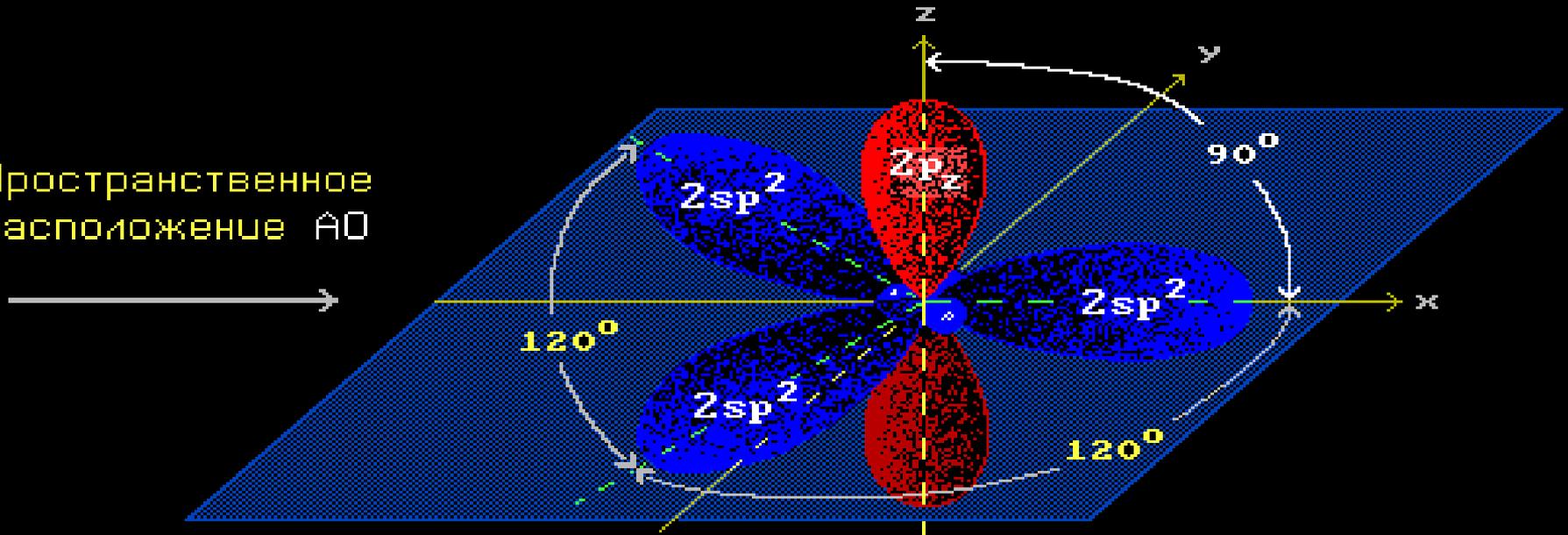
Гибридные
 $2sp^2$ -АО

+

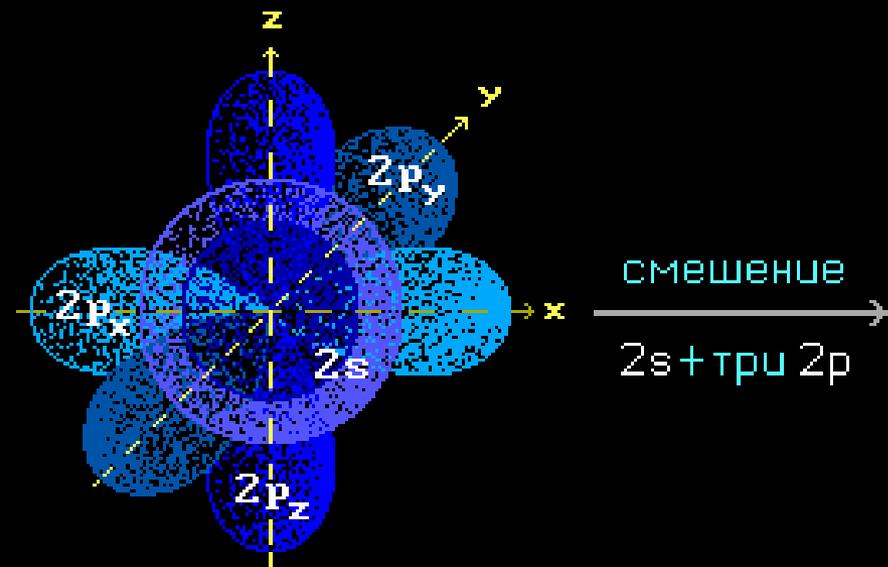


«Чистая»
 $2p_z$ -АО

Пространственное
 расположение АО

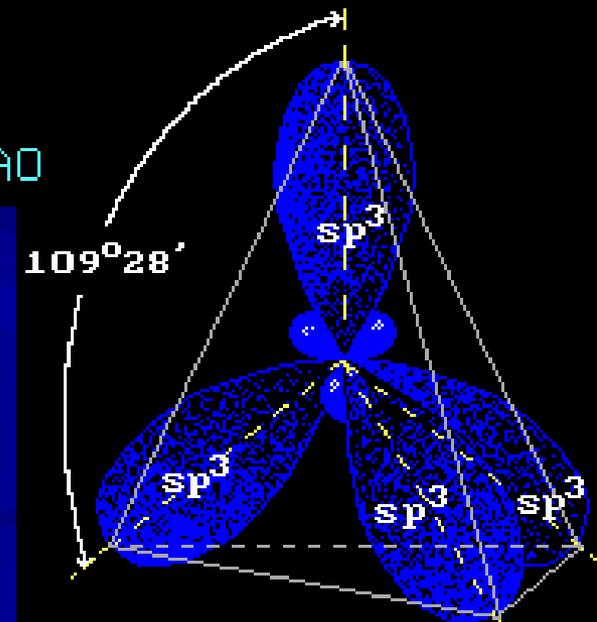


4. Теория гибридизации



«Чистые» 2s- и 2p-АО

Гибридные $2sp^3$ -АО



Расположение четырех sp^3 -АО в пространстве

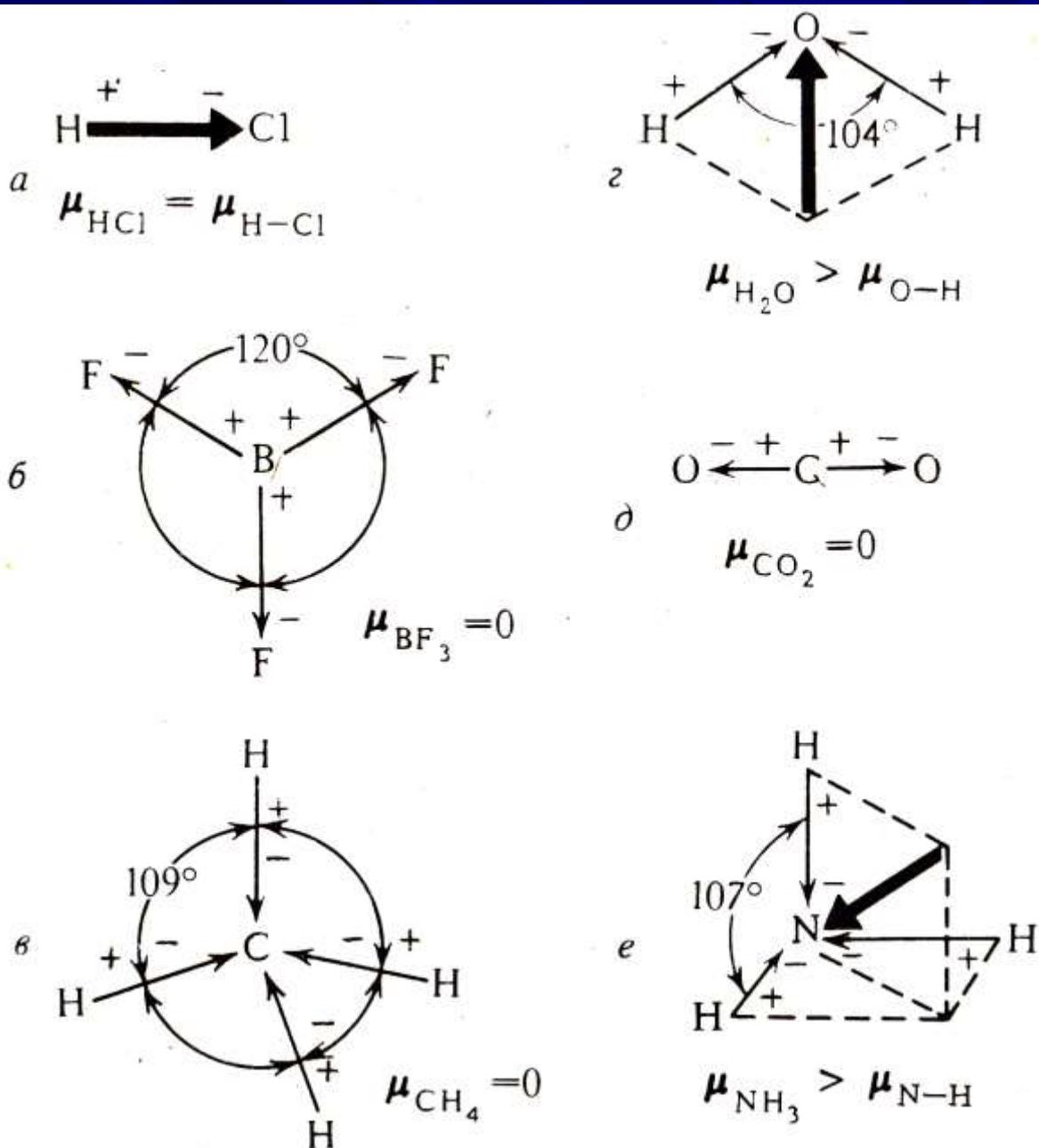
4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул

Тип гибридизации	Строение молекулы	Валентный угол
sp	линейное	180°
sp^2	плоский треугольник	120°
sp^3	тетраэдр	$109^\circ 28'$
sp^3d	тригональная бипирамида	$120^\circ, 90^\circ$
sp^3d^2	октаэдр	90°

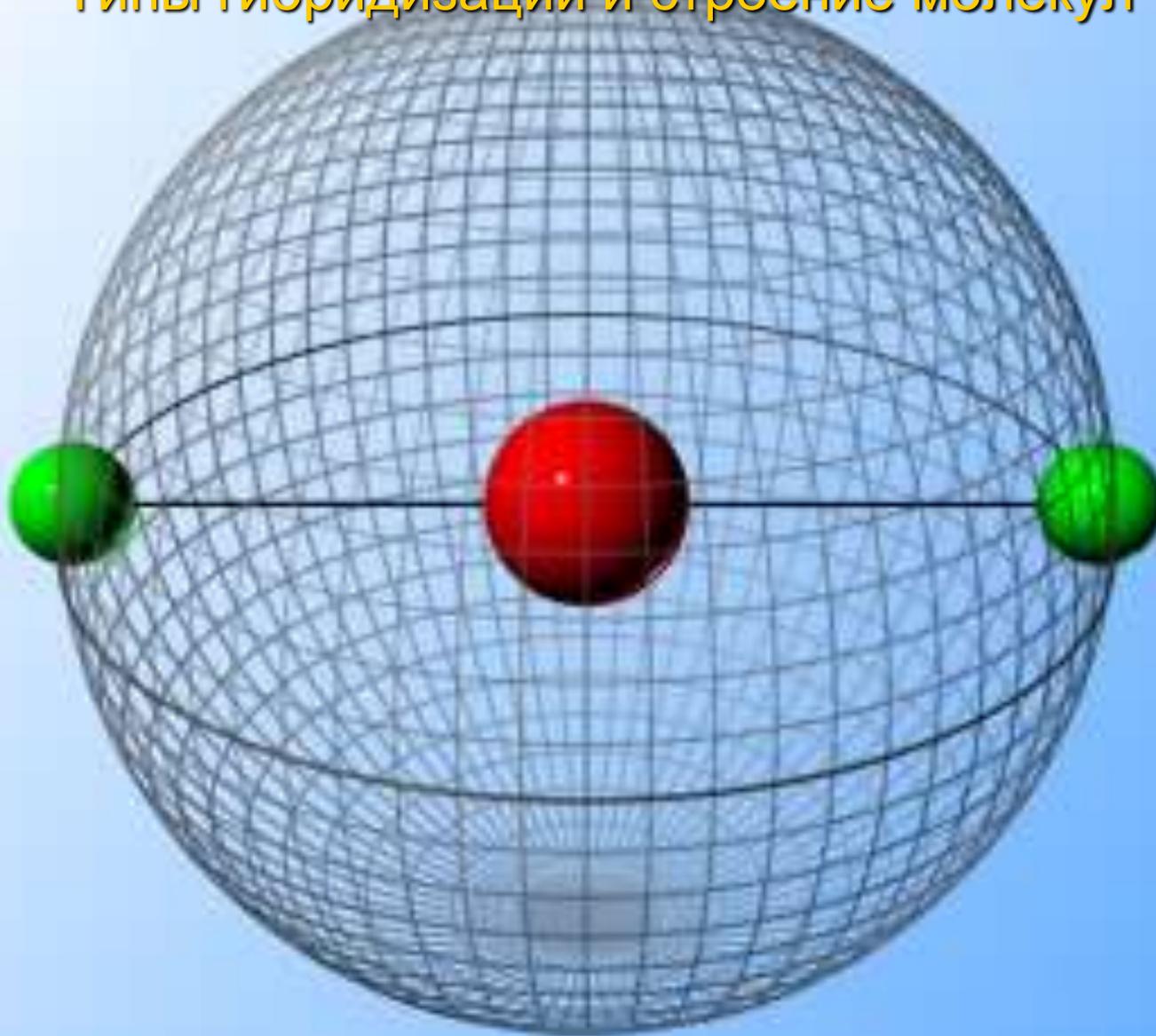
4. Теория гибридизации

Различают
дипольный
момент
связи и
дипольный
момент
молекулы



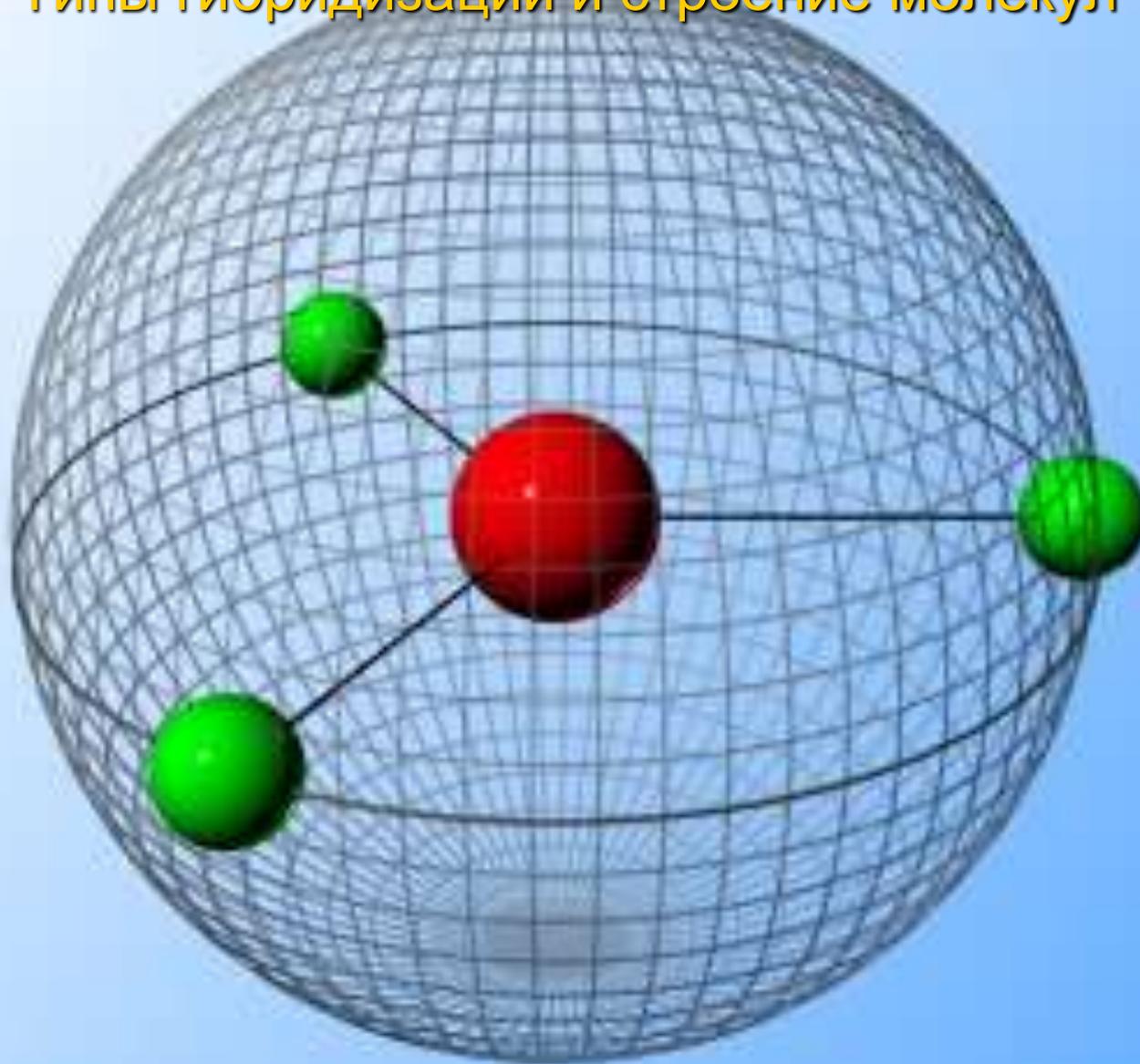
4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



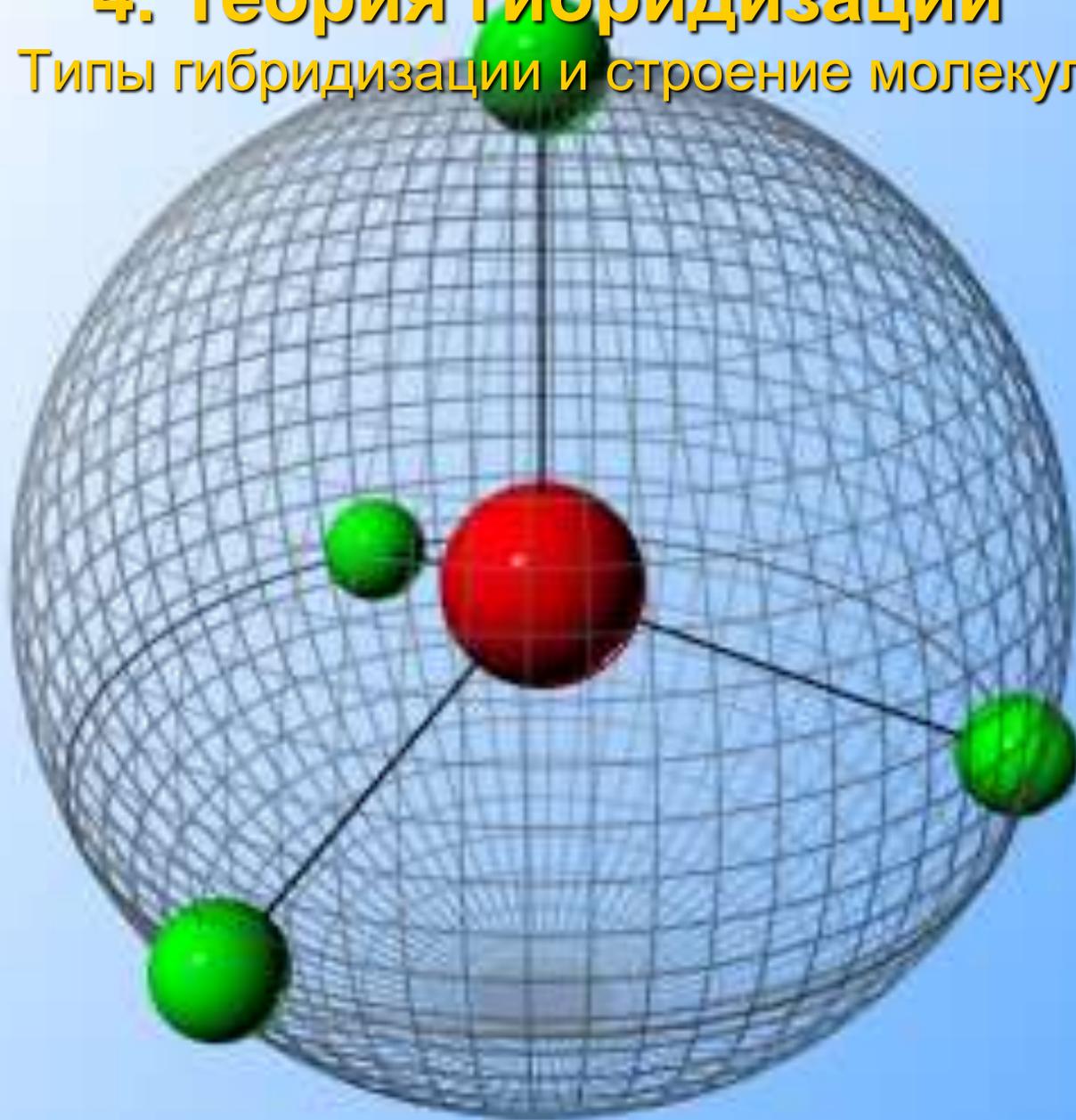
4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



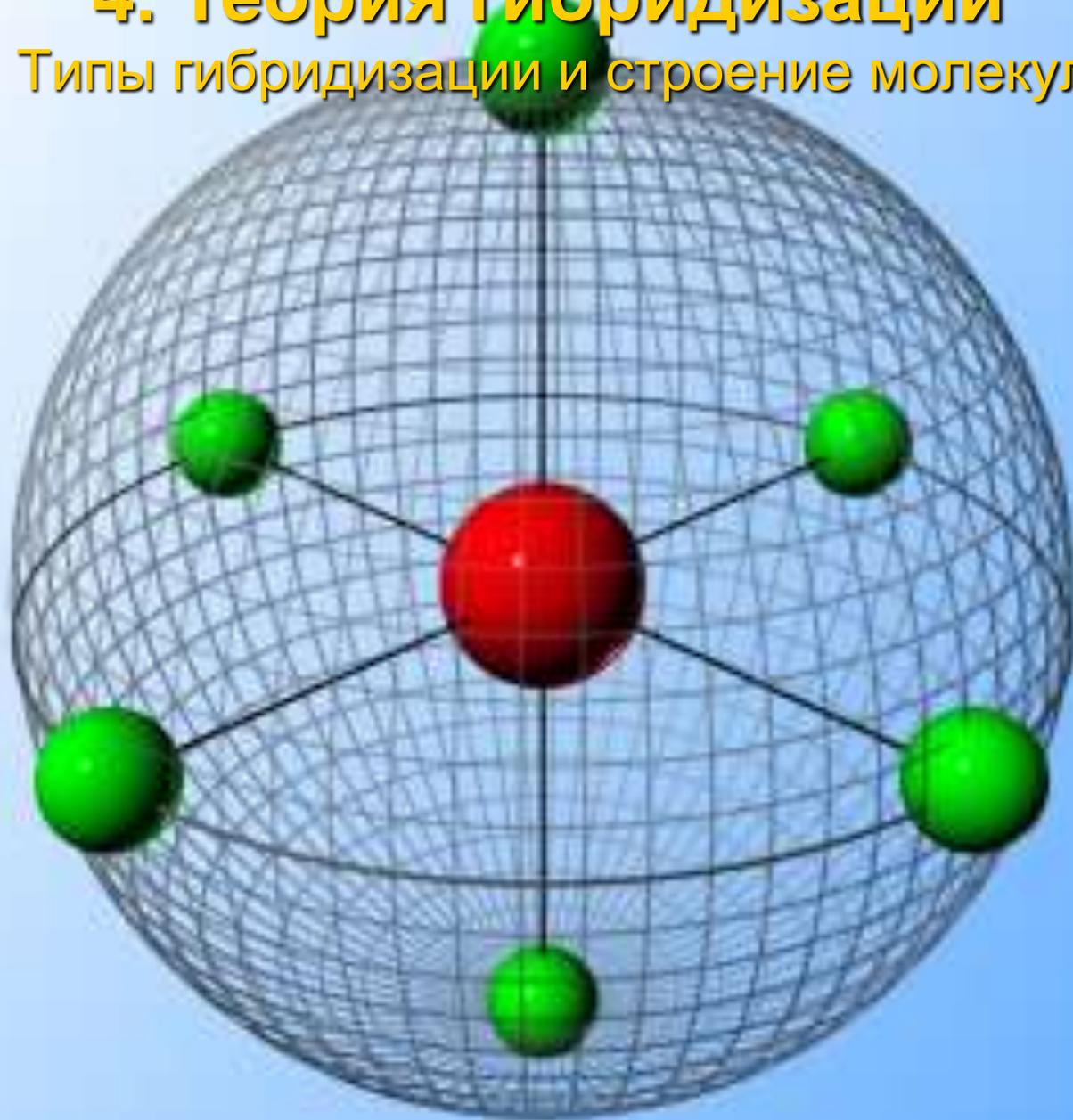
4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



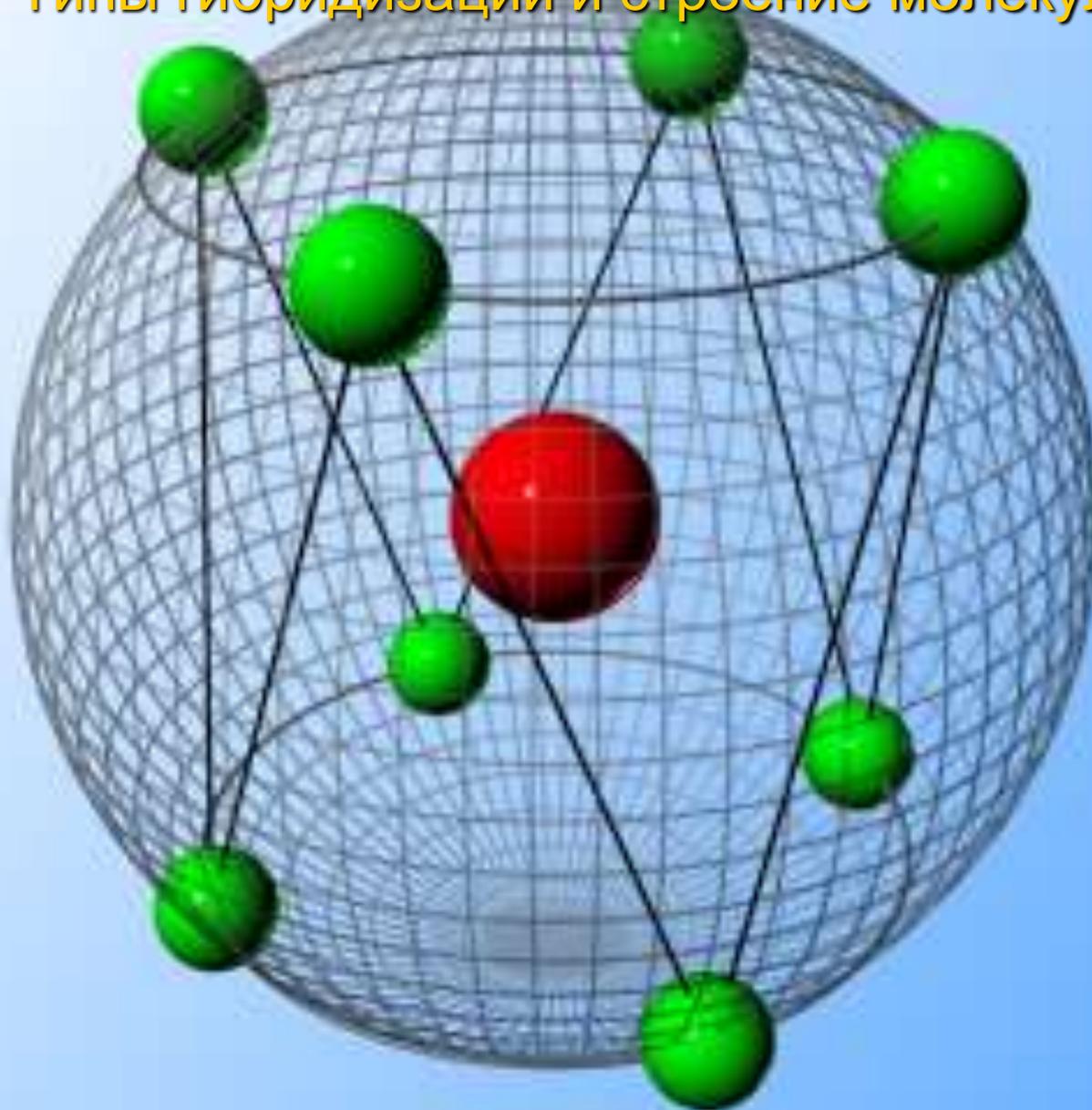
4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



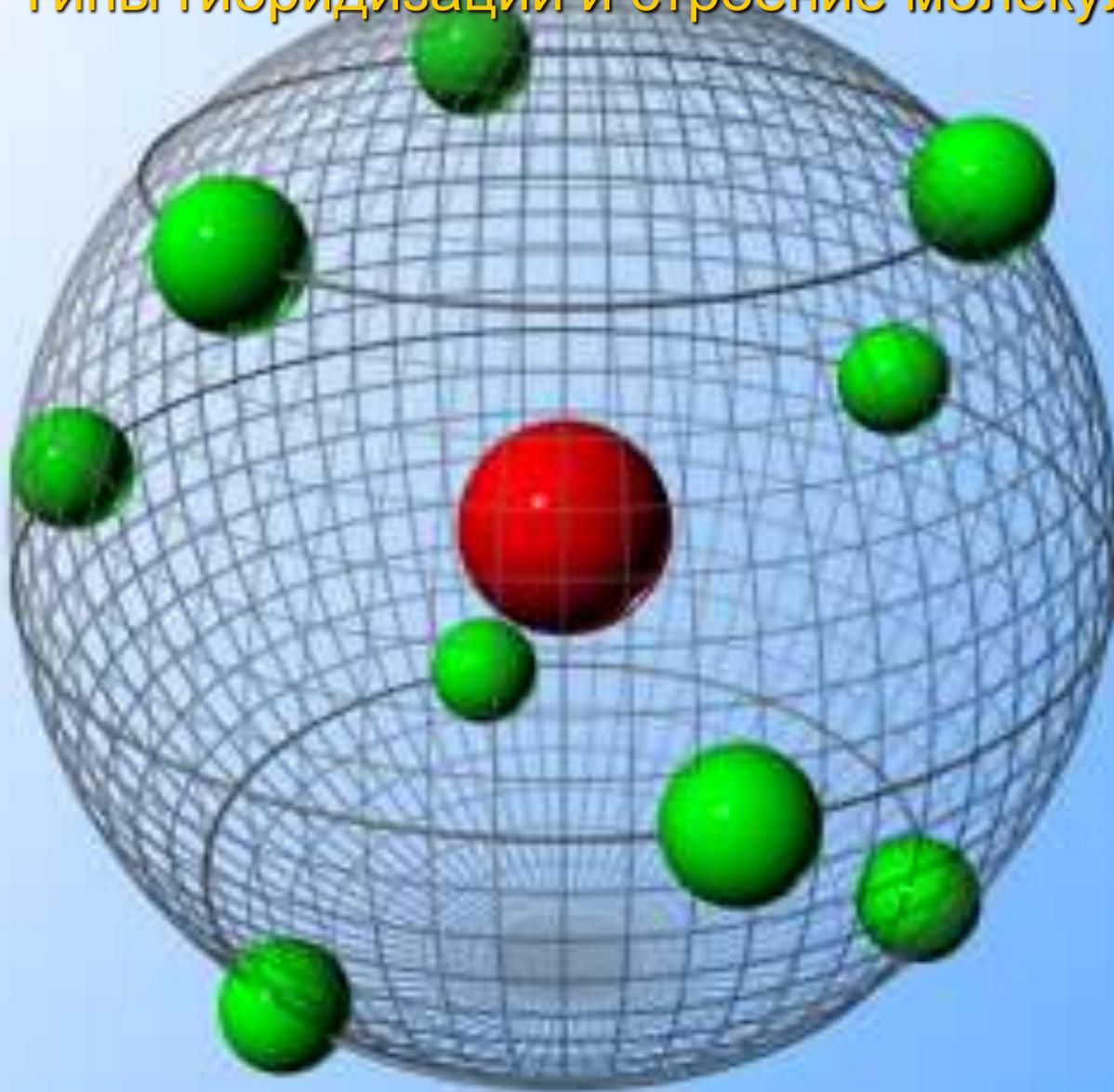
4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



4. Теория гибридизации

Типы гибридизации и строение молекул



5. Теория Гиллеспи (Метод ОЭПВО)

Основные положения

ОЭПВО – отталкивание электронных пар валентных оболочек.

Теория описывает строение молекул (ионов), атомы которых имеют неподелённые (несвязывающие) электронные пары.

Связывающей называется такая пара электронов, которая образует связь между двумя атомами.

Несвязывающая пара электронов принадлежит только одному центральному атому и не принимает участия в образовании химической связи.

5. Теория Гиллеспи (Метод ОЭПВО)

Основные положения

- ❑ Электронные пары, окружающие центральный атом, должны занимать такое пространственное положение, чтобы сводить к минимуму их взаимное отталкивание.
- ❑ Наиболее сильное межэлектронное отталкивание происходит между несвязывающими электронными парами.
- ❑ Электронное облако несвязывающей электронной пары занимает больше места в пространстве, чем связывающей электронной пары.

5. Теория Гиллеспи (Метод ОЭПВО)

Основные положения

Чем больше число несвязывающих электронных пар, тем меньше валентный угол:

Молекула: CH_4 NH_3 H_2O

Число несвязывающих электронных пар:

0

1

2

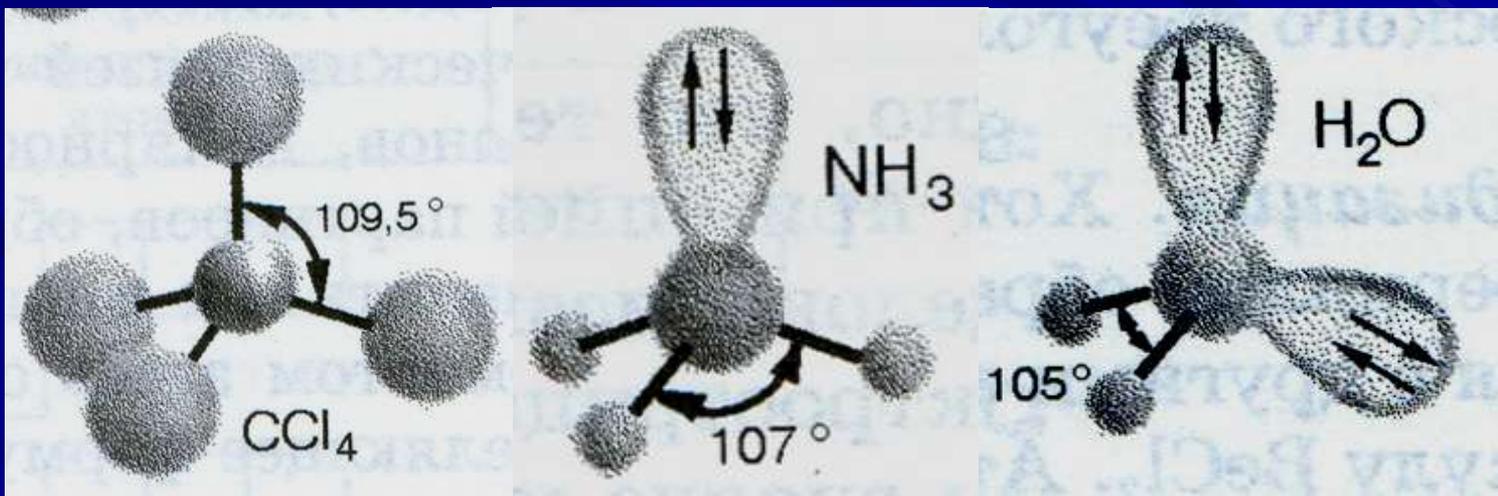
Валентный угол:

$109^\circ 28'$

107°

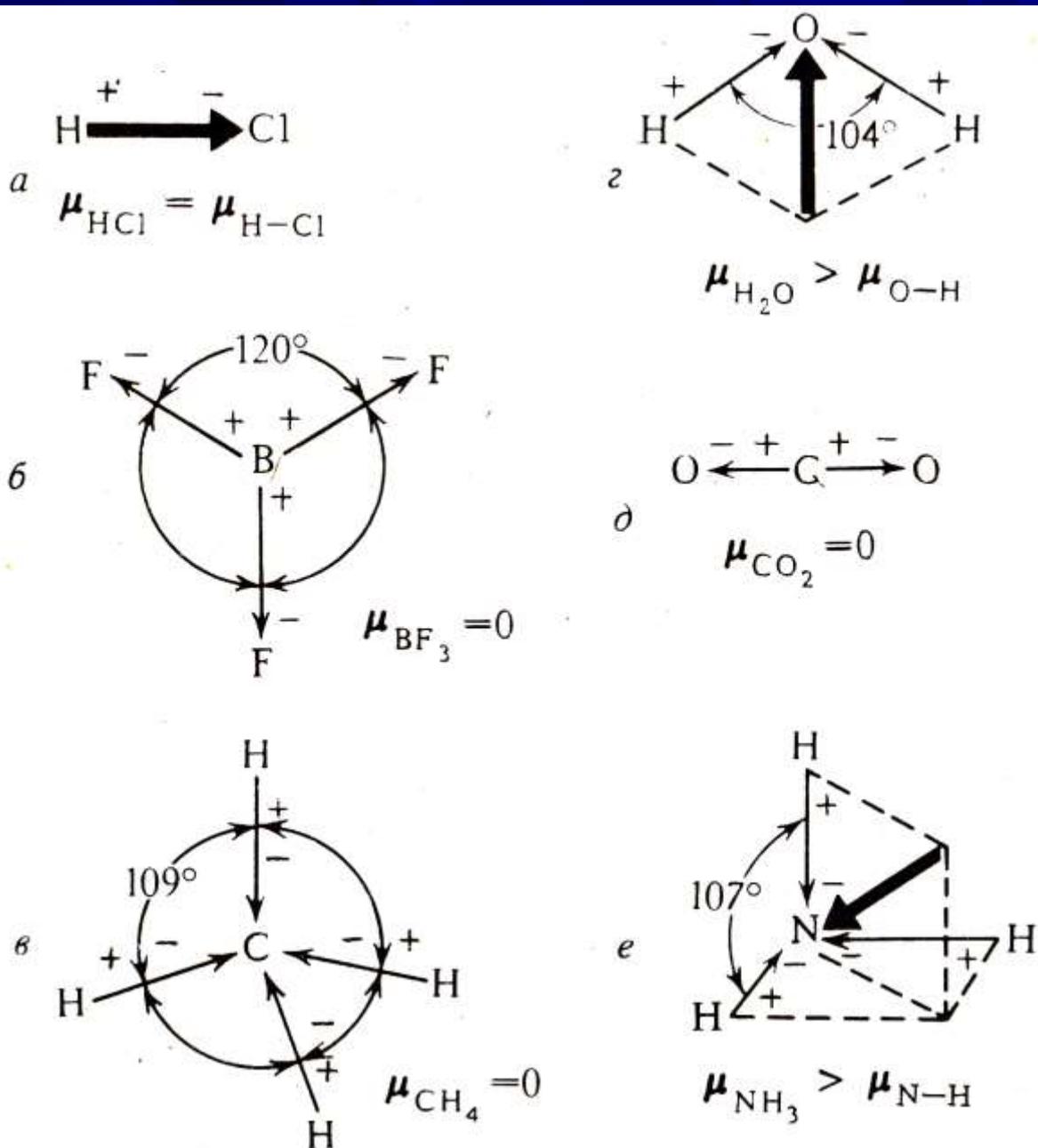
$104,5^\circ$

Строение
молекулы:



5. Теория Гиллеспи (Метод ОЭПВО)

Различают
дипольный
момент
связи и
дипольный
момент
молекулы



5. Теория Гиллеспи (Метод ОЭПВО)

Основные положения

- Влияние несвязывающей электронной пары тем сильнее, чем дальше от ядра она находится:

Молекула	H_2O	H_2S	H_2Se
Валентный угол	$104,5^\circ$	92°	91°

- Влияние несвязывающей электронной пары тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома – партнёра:

Молекула	OH_2	OF_2
Валентный угол	$104,5^\circ$	$103,2^\circ$

Недостатки метода ВС

Метод ВС не объясняет:

- ❑ существование молекулярных ионов H_2^+ , O_2^-
- ❑ магнитные свойства молекул
- ❑ увеличения прочности связи при отрыве электрона от молекул, например, фтора и кислорода
- ❑ существование электронодефицитных молекул, например B_2H_6

6. Метод молекулярных орбиталей

Основные положения

При образовании молекулы **атомы теряют** свою **индивидуальность**, поэтому молекула представляет собой совокупность ядер и электронов.

Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле её ядер и электронов.

Химическая связь **нелокализованная**, **многоцентровая**.

6. Метод молекулярных орбиталей

Основные положения

Поведение электрона в молекуле описывается молекулярной волновой функцией (ψ_{MO}), которую можно представить как линейную комбинацию атомных волновых функций (ψ_{AO}).

$$\psi_{MO} = \psi_{AO(1)} \pm \psi_{AO(2)}$$

Сложение атомных волновых функций соответствует повышению электронной плотности между ядрами, понижению энергии системы в целом и образованию **связывающей волновой функции** $\Psi_{MO}^{св}$.

Вычитание атомных волновых функций соответствует понижению электронной плотности между ядрами атомов, повышению энергии системы в целом, образованию **разрыхляющей волновой функции** Ψ_{MO}^* .

6. Метод молекулярных орбиталей

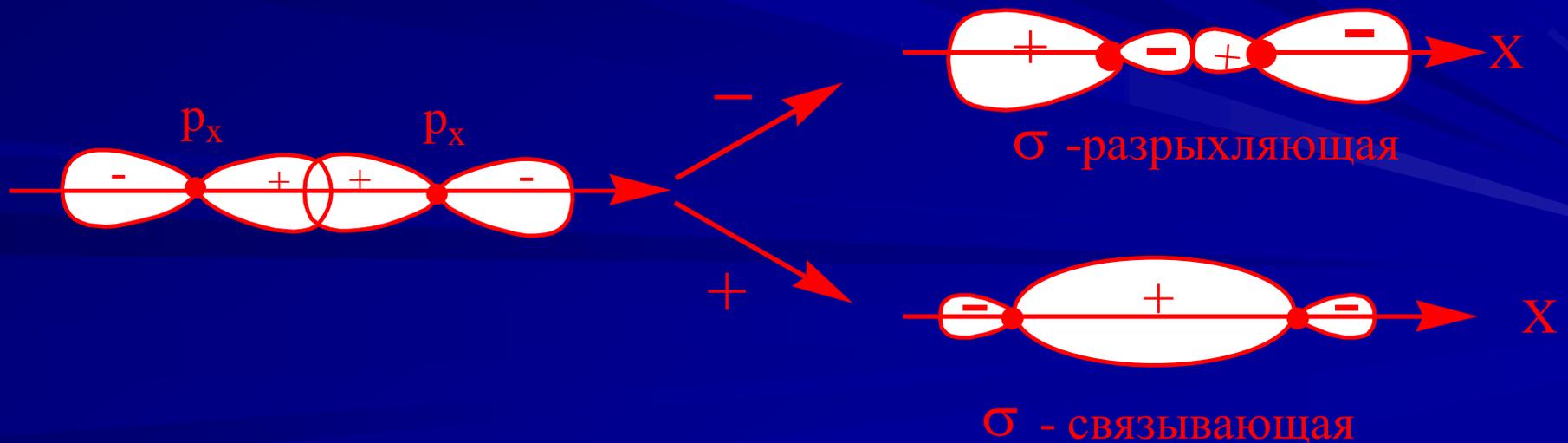
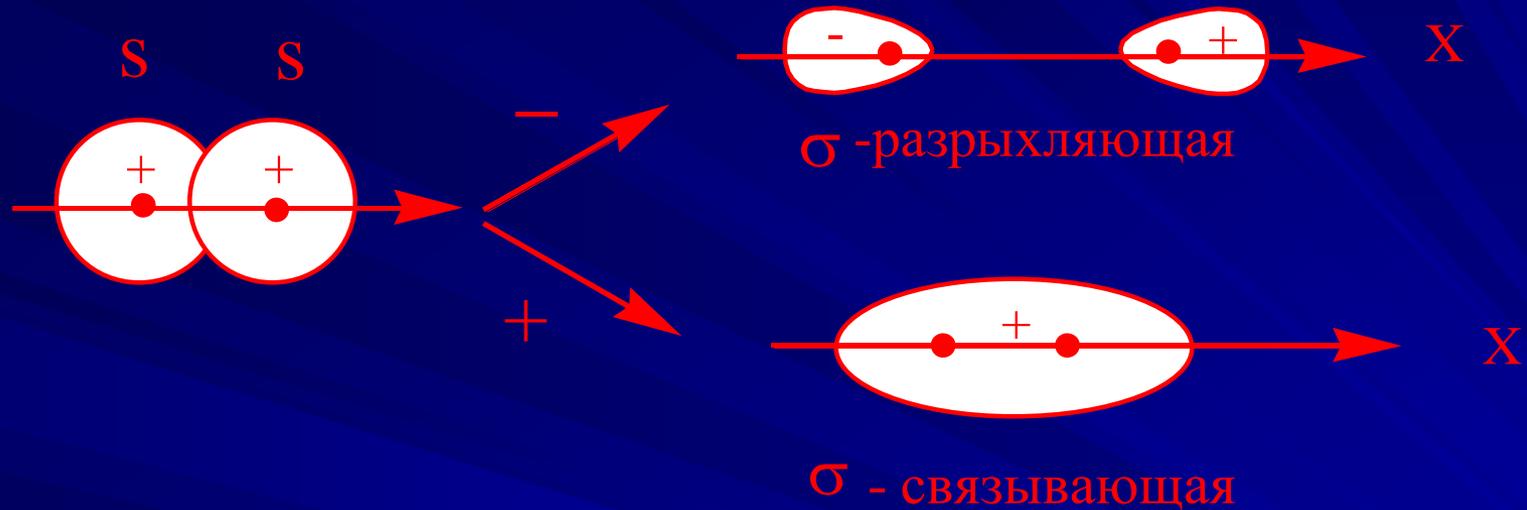
Основные положения

Конструирование МО подчиняется правилам:

- число МО равно общему числу исходных АО;
- число связывающих МО ($MO^{св.}$) равно числу разрыхляющих МО (MO^*);
- связывающие МО более выгодны по энергии, чем исходные АО, а разрыхляющие МО – менее выгодны, чем исходные АО;
- заполнение электронами МО происходит в соответствии с тремя основными принципами.

6. Метод молекулярных орбиталей

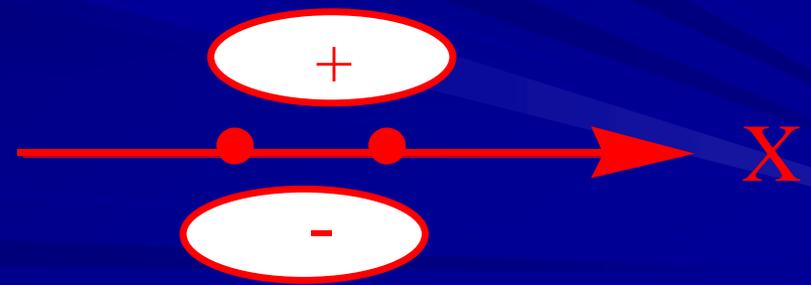
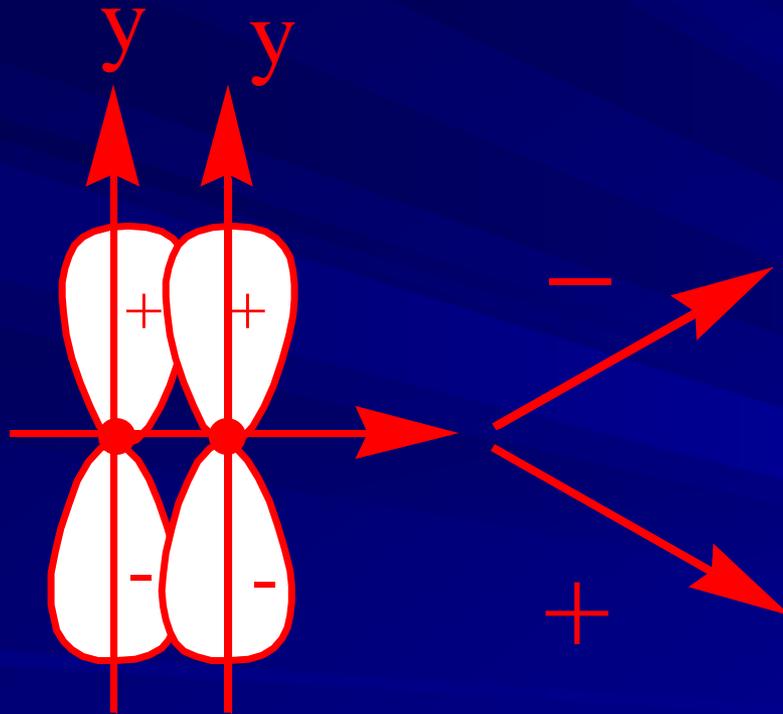
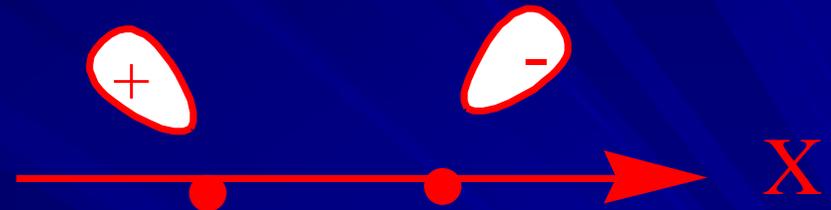
Симметрия МО



6. Метод молекулярных орбиталей

Симметрия МО

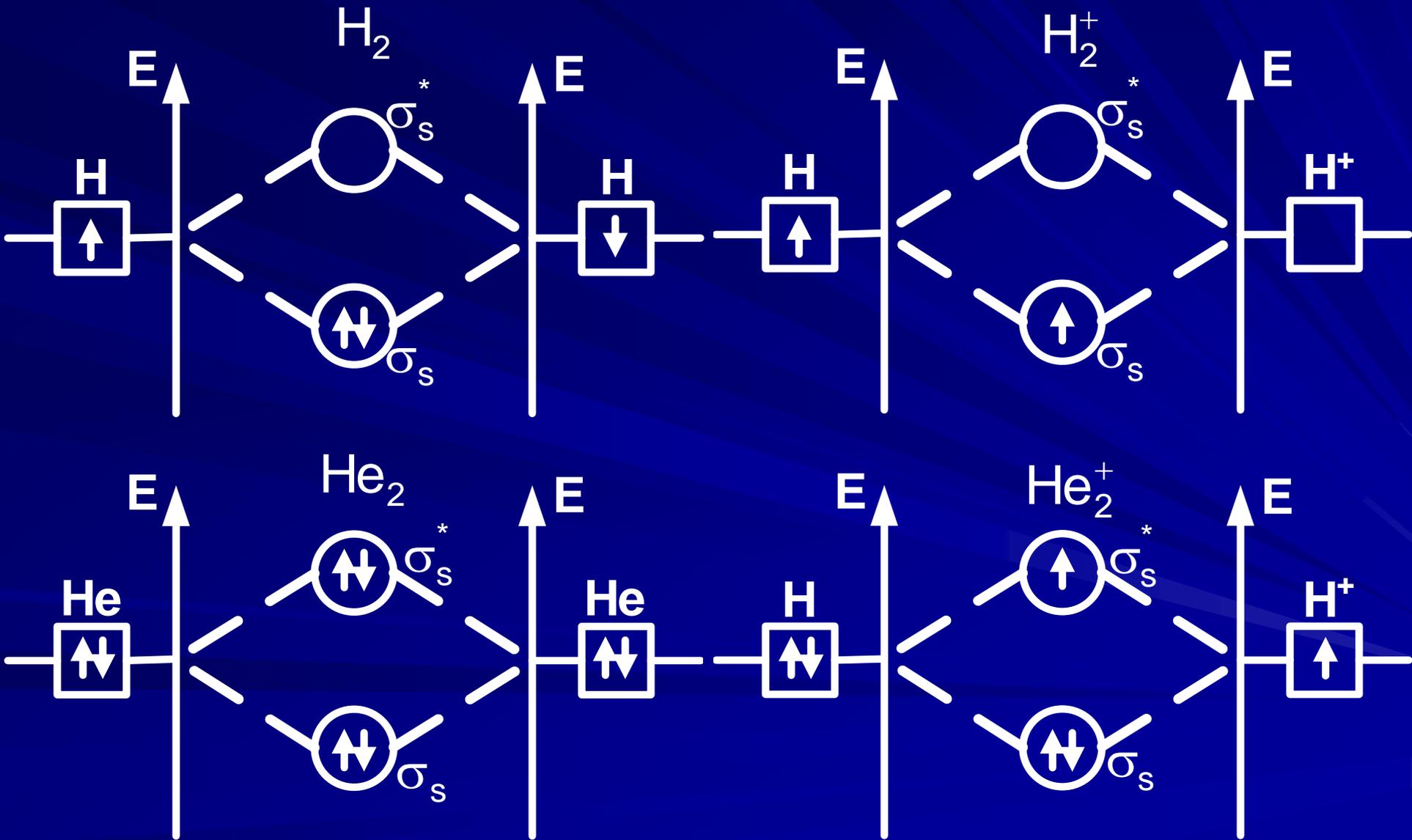
π -разрыхляющая



π -связывающая

6. Метод молекулярных орбиталей

Диаграммы МО для I периода



6. Метод молекулярных орбиталей

Выводы из диаграммы МО

- Порядок связи:

$$КС = \frac{n_e(\text{на связывающих МО}) - n_e(\text{на разрыхляющих МО})}{2}$$

- Магнитные свойства:

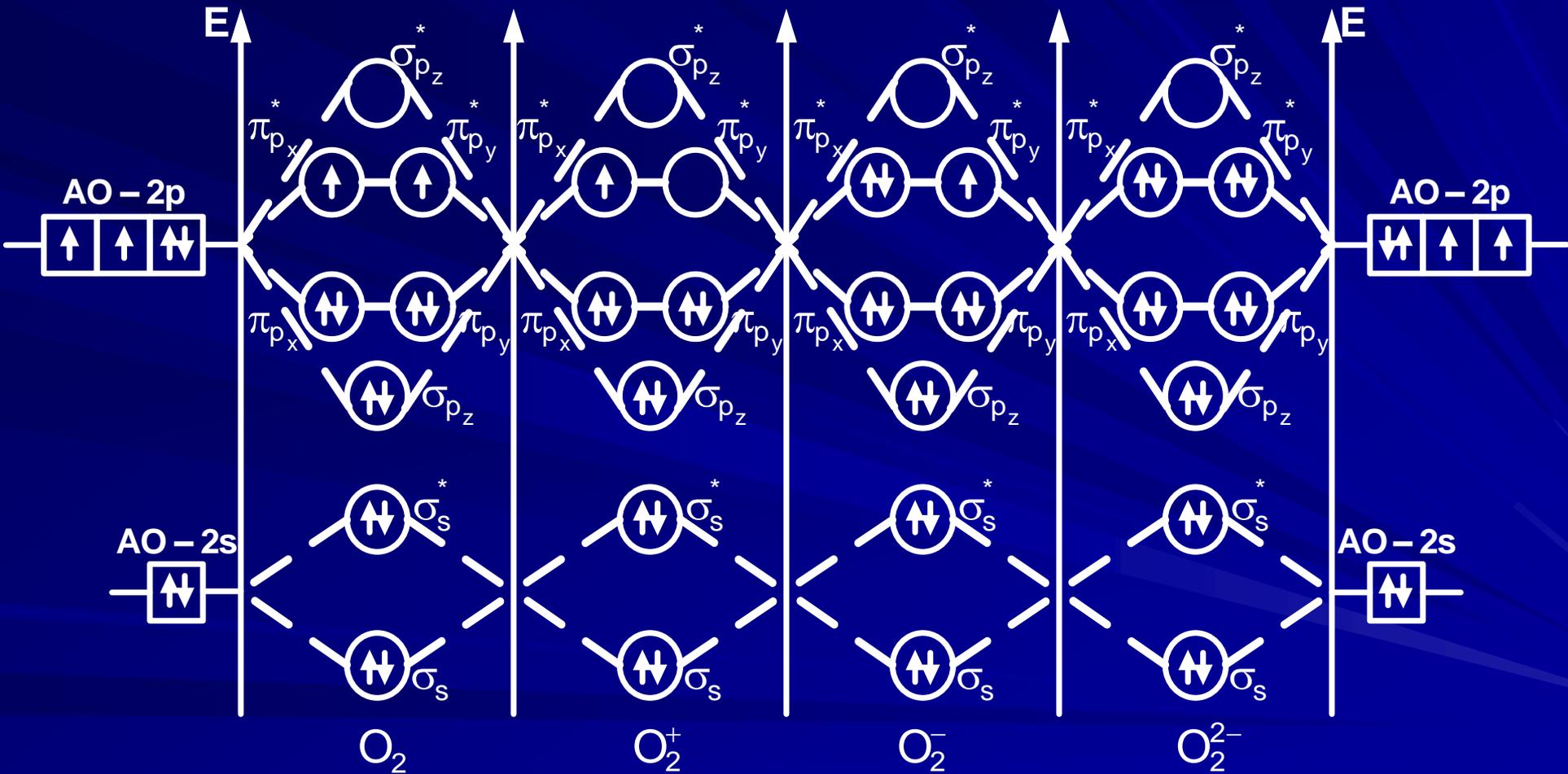
парамагнитны молекулы, имеющие **неспаренные электроны** на МО;

в **диамагнитных** молекулах **неспаренные электроны отсутствуют**.

- **Энергия ионизации** атомов и молекулы.

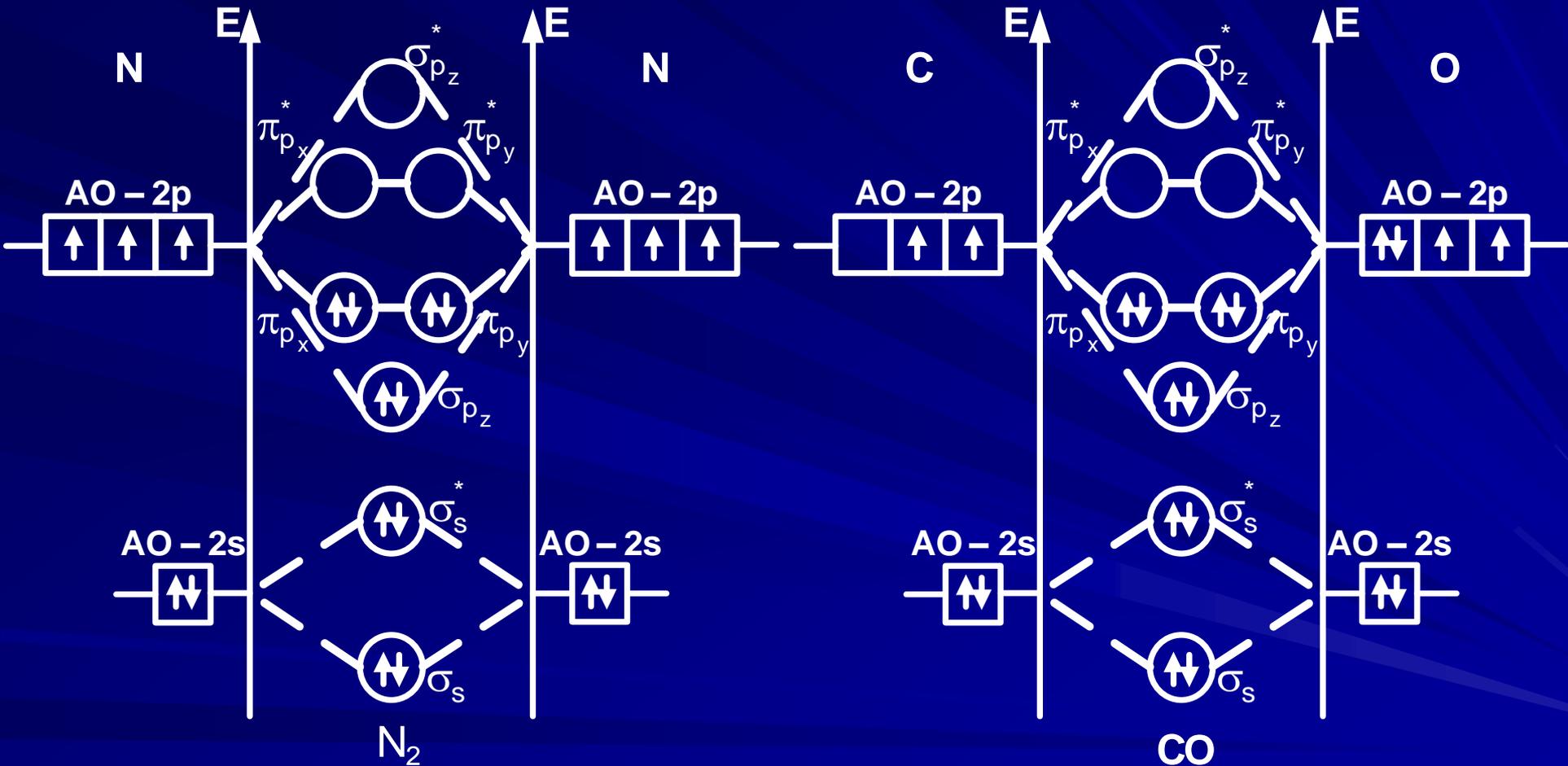
6. Метод молекулярных орбиталей

Диаграммы МО для I периода

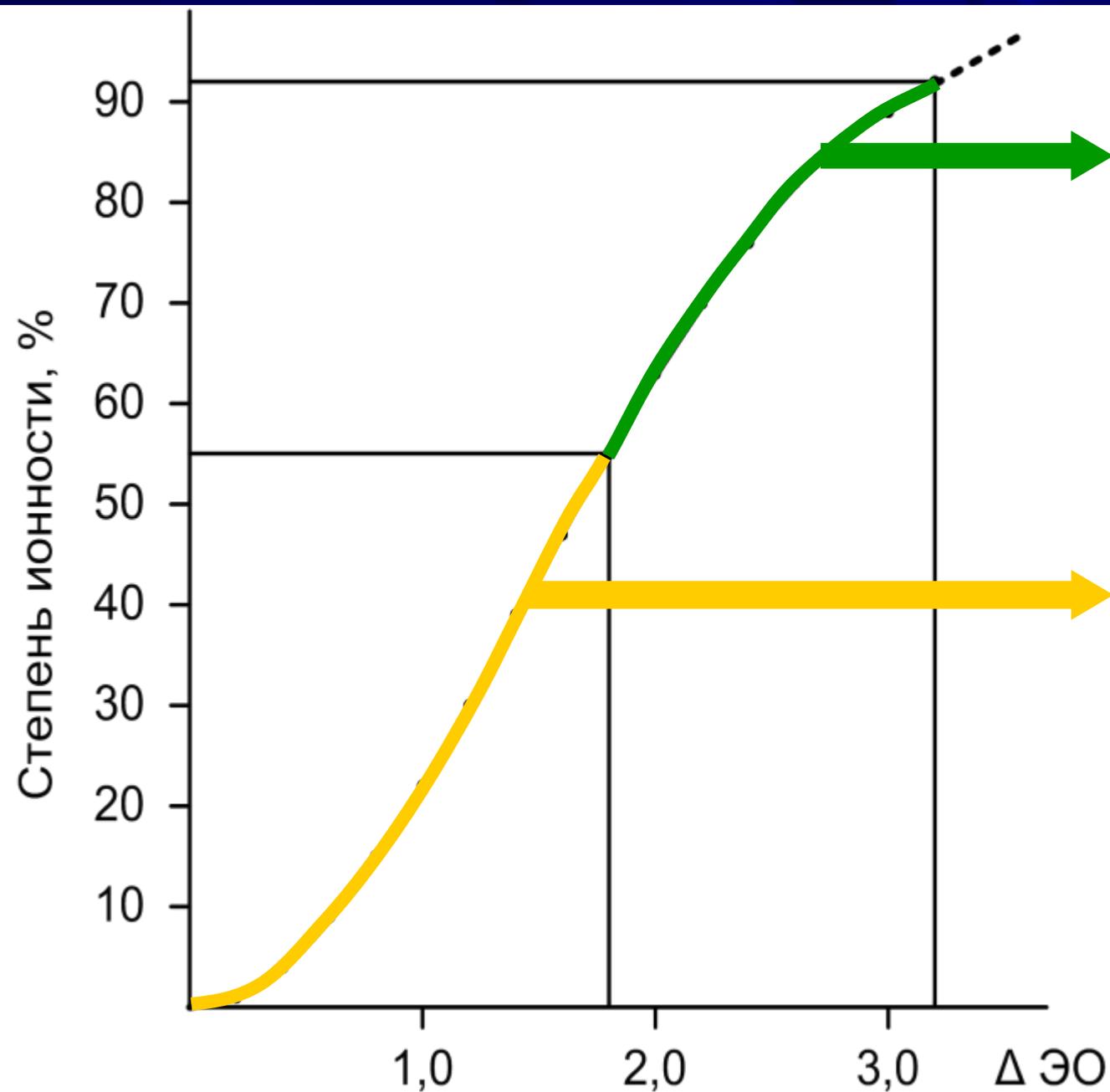


6. Метод молекулярных орбиталей

Диаграммы МО для II периода



7. Ионная связь



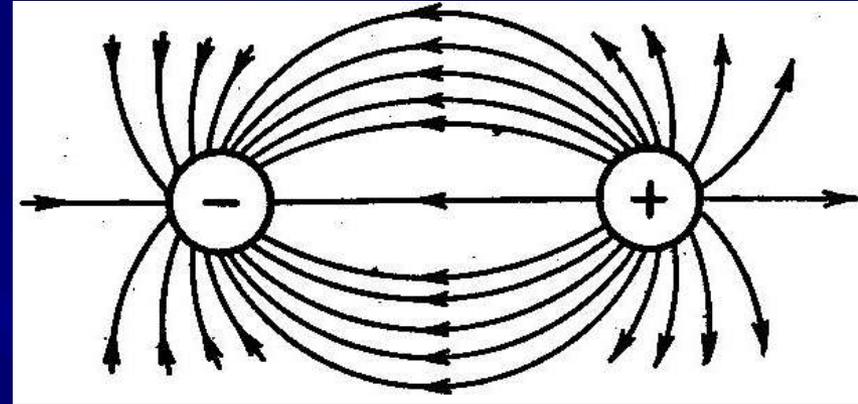
$\Delta ЭО > 1,7$
 $СИ > 50 \%$
СВЯЗЬ
ИОННАЯ

$\Delta ЭО < 1,7$
 $СИ < 50 \%$
СВЯЗЬ
КОВАЛЕНТНАЯ
ПОЛЯРНАЯ

7. Ионная связь

Основные положения

образуется за счёт электростатического взаимодействия между ионами противоположного знака.



В отличие от ковалентной связи ионная связь **ненаправлена** и **ненасыщаема**.

Ненаправленность ионной связи связана с тем, что электростатическое поле иона обладает **сферической симметрией** и способно притягивать ионы противоположного знака в любом направлении.

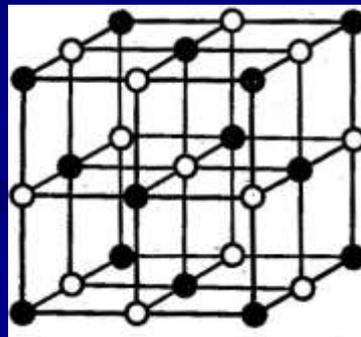
7. Ионная связь

Основные положения

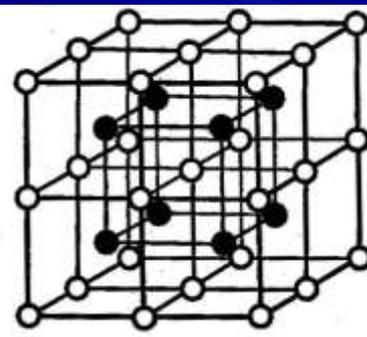
Ненасыщаемость ионной связи – это способность иона данного знака притягивать к себе переменное число ионов противоположного знака.

Эти свойства приводят к тому, что соединения с ионной связью имеют **трёхмерные кристаллические решетки**, в узлах которых находятся ионы.

Весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов:



NaCl

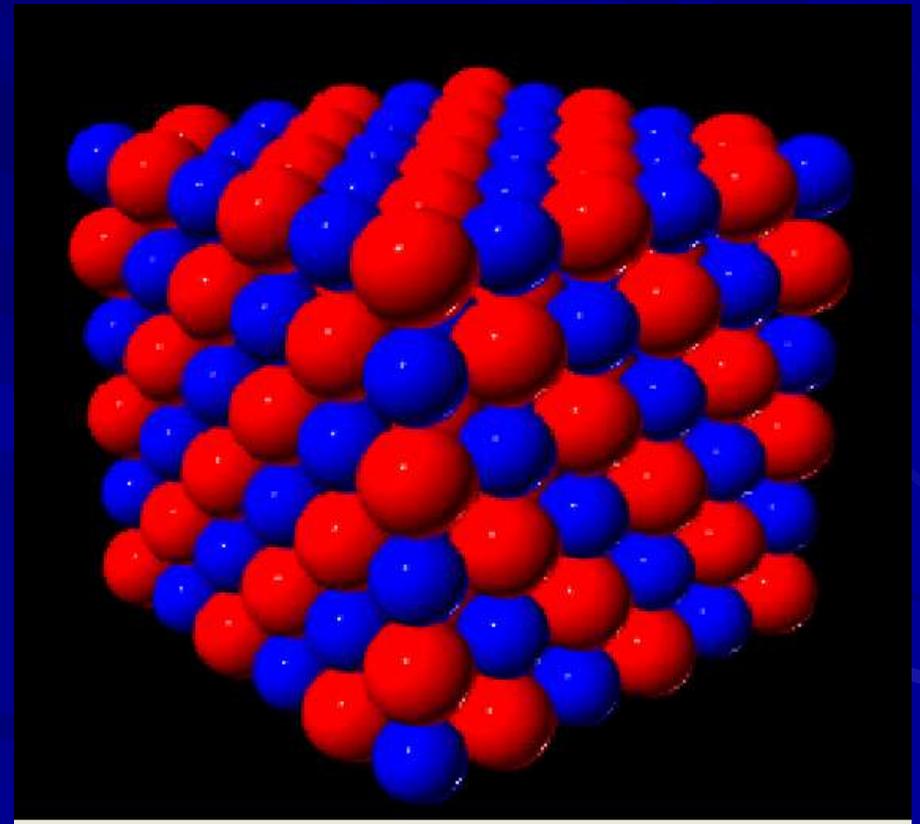


CsCl

7. Ионная связь

Свойства соединений с ионной связью

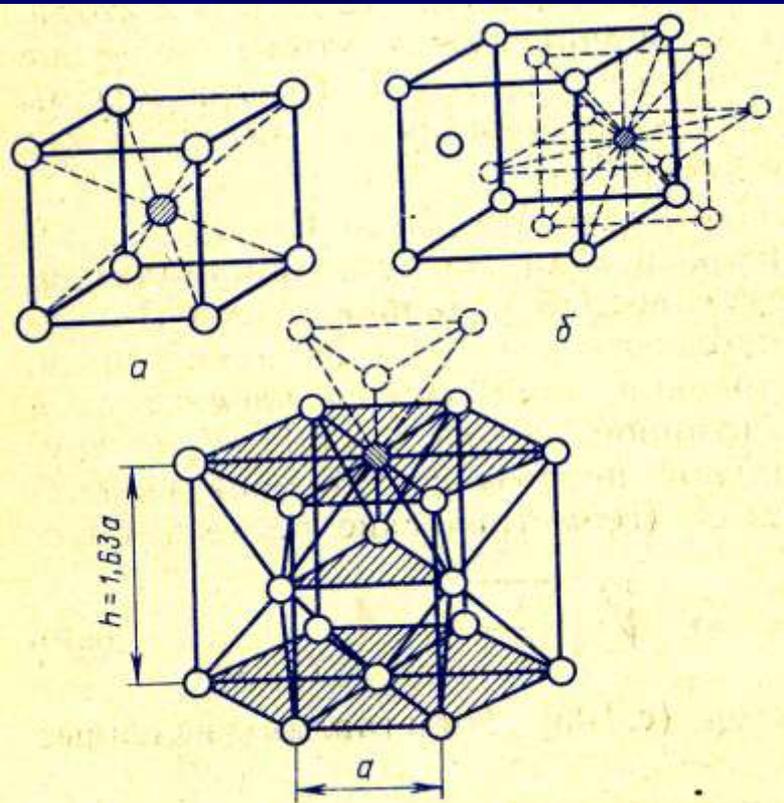
- при обычной температуре - твердые, хрупкие вещества
- имеют высокие температуры плавления и кипения
- хорошо растворимы в воде, а их растворы электропроводны



8. Металлическая связь

Характерные свойства металлов

- электро- и теплопроводность
- пластичность
- металлический блеск



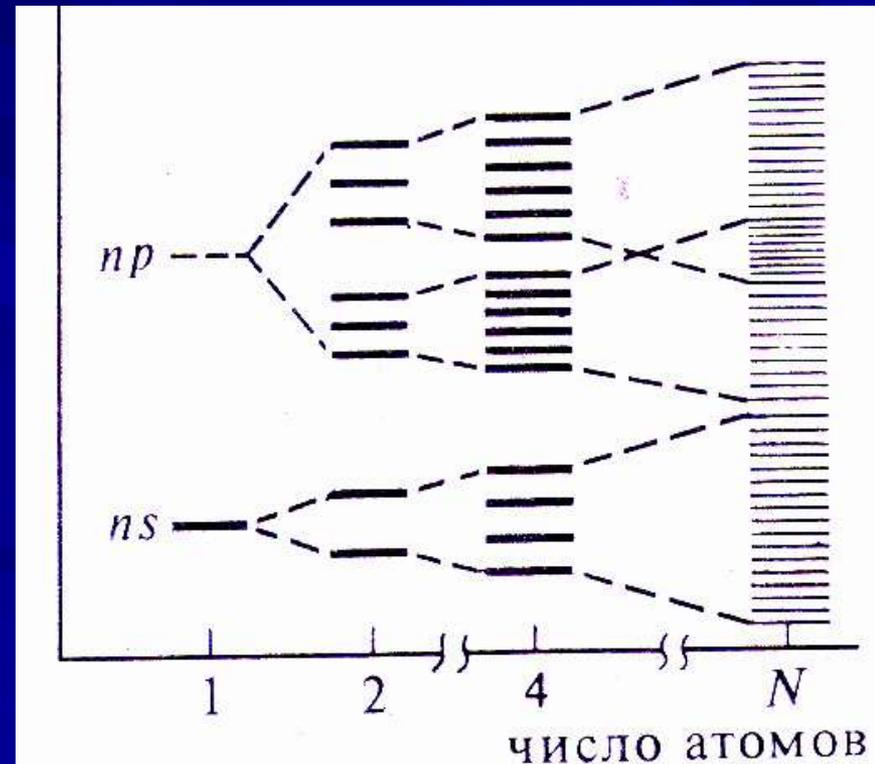
- КОВКОСТЬ
- образование кристаллических структур с ВЫСОКИМИ координационными числами (8-12)

8. Металлическая связь

Зонная теория

Химическую связь и свойства металлов хорошо объясняет метод МО:

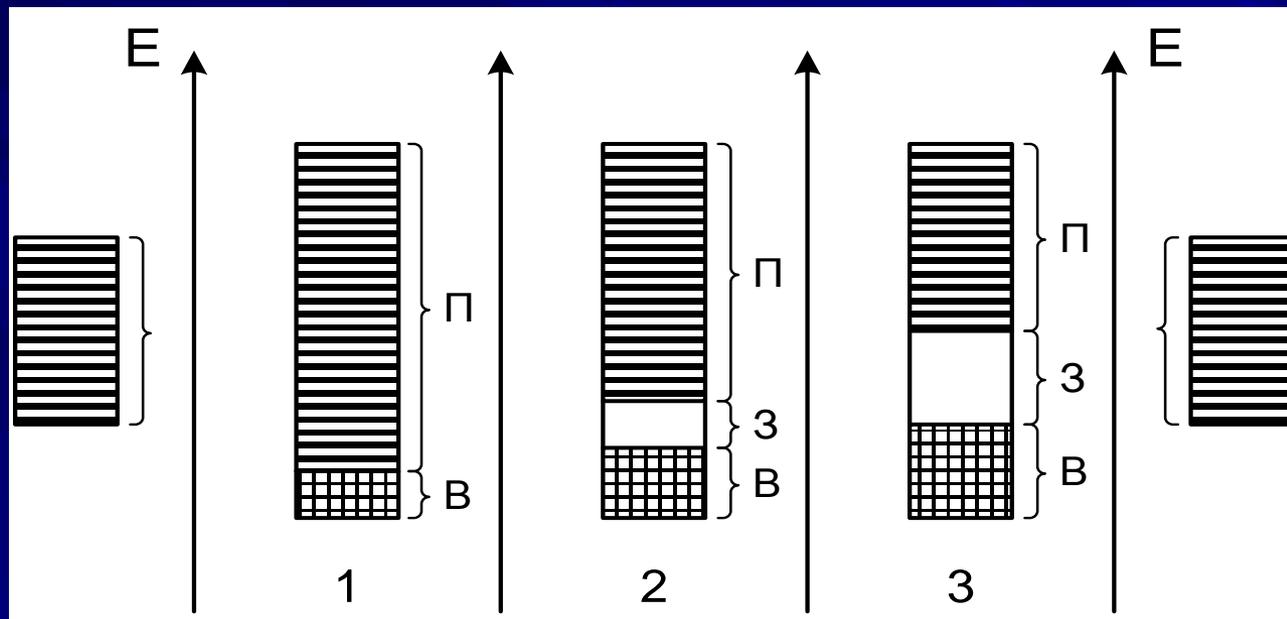
- При образовании химической связи образуются МО, охватывающие всю структуру металла.
- В кристалле, как в многоатомной частице, число МО равно общему числу АО отдельных атомов.
- Разность в энергии МО очень мала из-за большого числа МО.



8. Металлическая связь

Зонная теория

Зона заполненная электронами называется **валентной**. Зона свободная от электронов называется **зоной проводимости**.



B – валентная зона; **Z** – запрещённая зона;

P – зона проводимости

1 – металл ($\Delta E = 0$ эВ); **2** – полупроводник

($0 < \Delta E < 3$ эВ); **3** – изолятор ($\Delta E > 3$ эВ)

8. Металлическая связь

Объяснение свойств металлов

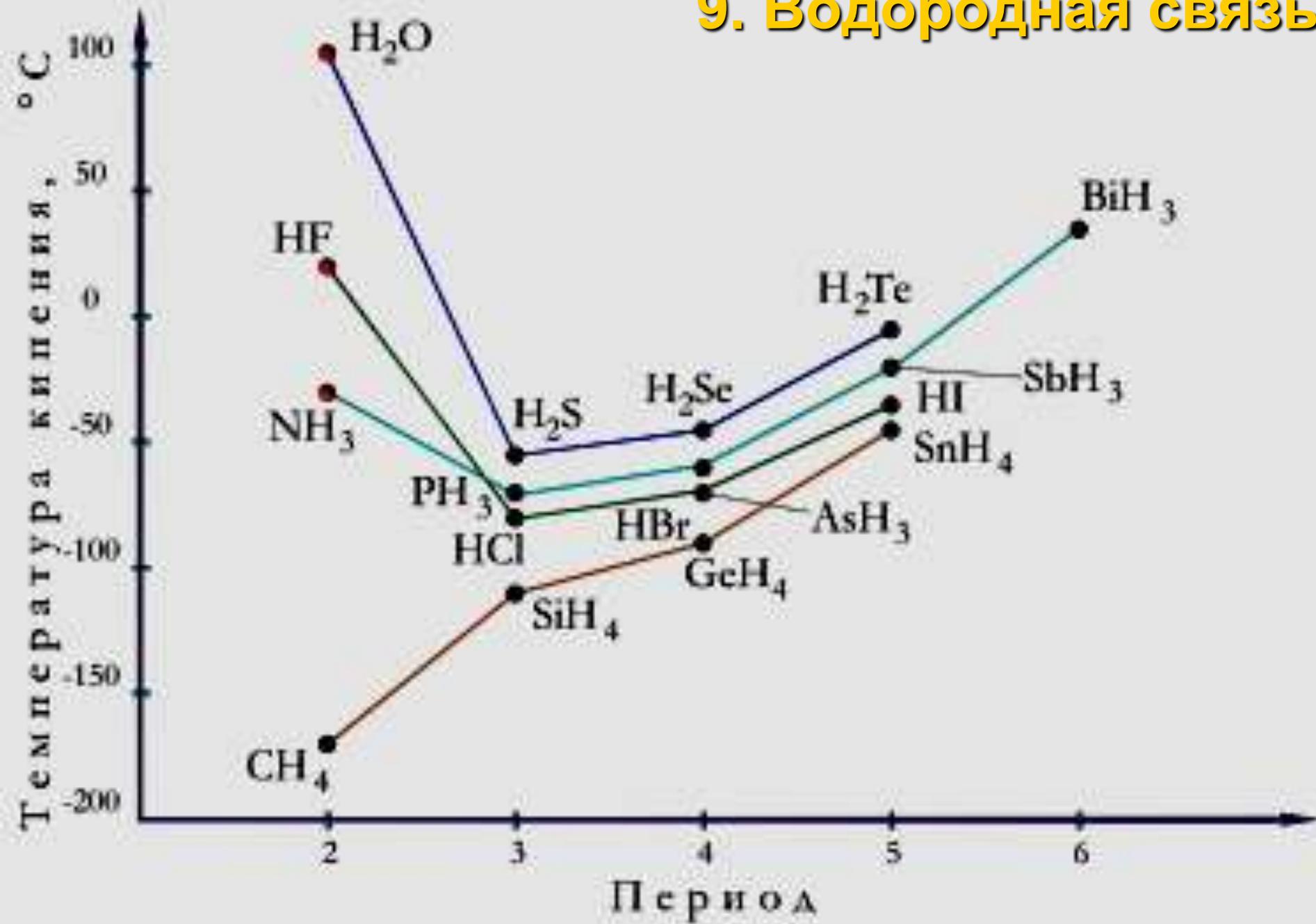
1. Электро- и теплопроводность.

У металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются. Энергии МО близки, поэтому при небольшом возбуждении электроны легко переходят с одной МО на другую.

2. Уменьшение электропроводности при повышении температуры.

С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. Вследствие этого, увеличивается частота столкновений электронов проводимости с атомами, из-за чего длина свободного пробега электронов падает и, соответственно, уменьшается их подвижность.

9. Водородная связь

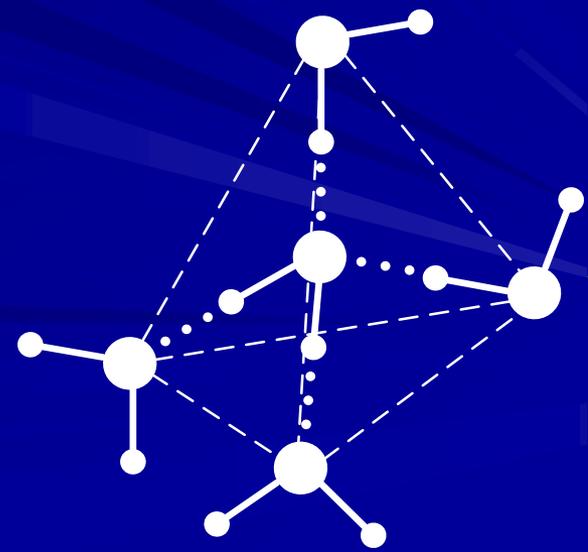
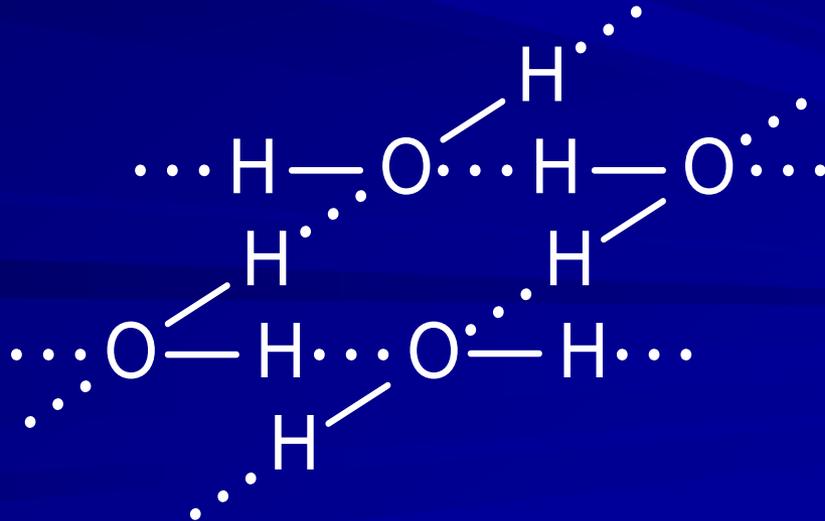
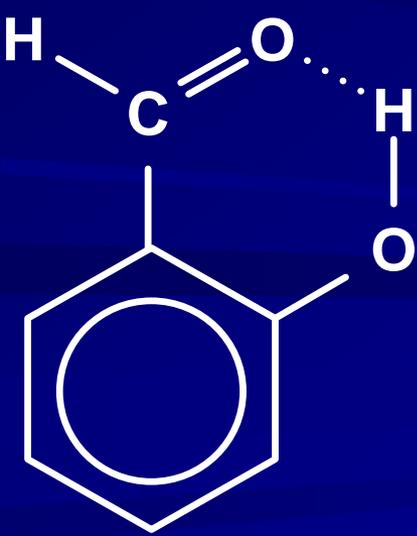


9. Водородная связь

возникает в молекулах или между молекулами, в состав которых входит **атом водорода** и один из наиболее электроотрицательных атомов: **F, O, N**



Энергия водородной связи 8–40 кДж/моль.



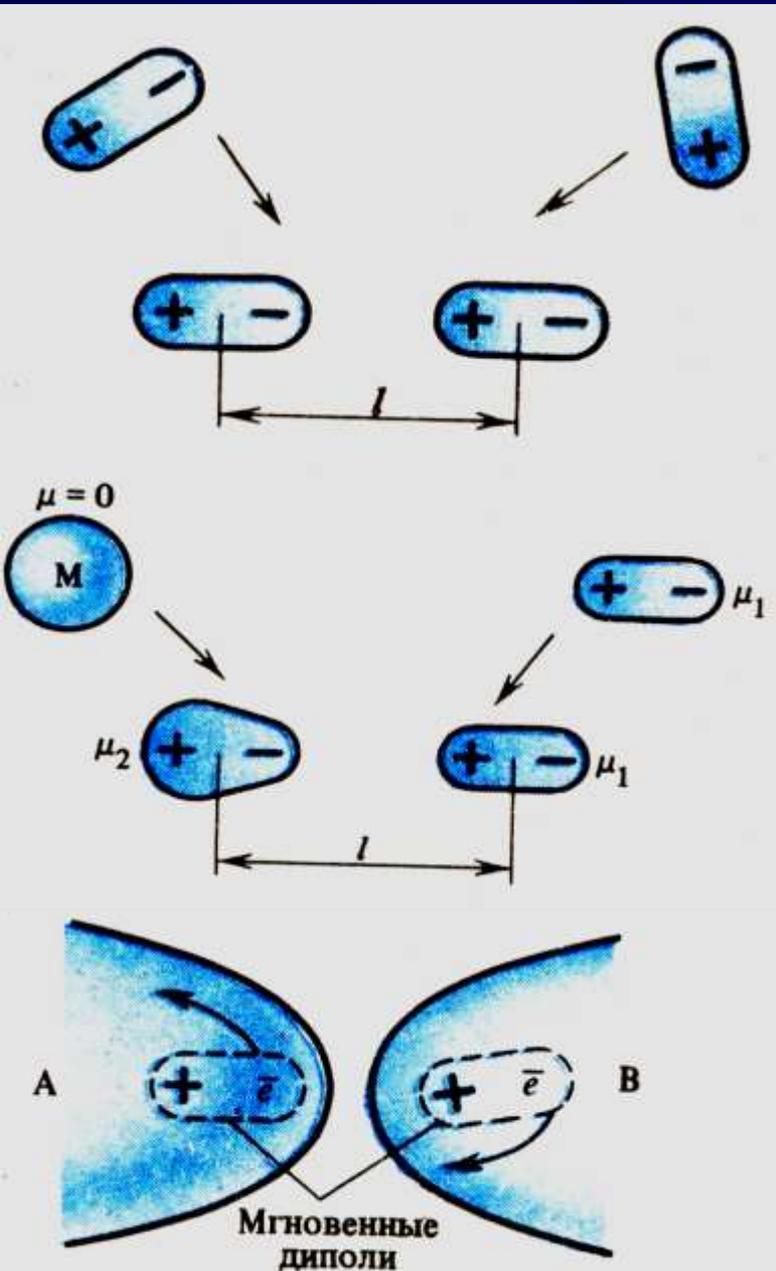
10. Силы Ван-дер-Ваальса

связи между молекулами, обусловленные электростатическим взаимодействием:

➤ **Ориентационное** возникает между полярными молекулами.

➤ **Индукционное** возникает между полярными и неполярными молекулами.

➤ **Дисперсионное** возникает между неполярными молекулами.



10. Силы Ван-дер-Ваальса

Влияние на свойства веществ

- Способность всех газов при соответствующих условиях **конденсироваться**.
- Закономерное изменение **температуры кипения** газообразных однотипных веществ:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
-269	-246	-186	-153	-108	-62

- Усиление **агрегации** веществ:

F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
газ	газ	жид.	ТВ.

10. Силы Ван-дер-Ваальса

Уравнение состояния реального газа

Учитывая силы межмолекулярного взаимодействия, Ван-дер-Ваальс предложил ввести поправочные коэффициенты в уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$(p + a/V^2) \cdot (V - b) = RT,$$

где:

a/V^2 – поправочный коэффициент, учитывающий силы Ван-дер-Ваальса или внутреннее давление газа;

b – собственный объём молекул газа.

ПРИМЕРЫ

1. Укажите соединения

1) NH_3 2) H_2O 3) H_2S 4) CH_4

молекулы которых имеют:

- а) наиболее полярные химические связи;
- б) наибольший валентный угол.

2. Укажите соединения

1) CO_2 2) O_2 3) CH_4 4) Na_2SO_4

химическая связь в которых:

- а) ковалентная неполярная;
- б) ионная.

3. Укажите вещества

1) хлорид калия 2) кислород 3) азот 4) аргон

в которых химическая связь:

- а) обусловлена образованием общих электронных пар;
- б) имеет кратность, равную трем.

ПРИМЕРЫ

4. В катионе аммония NH_4^+ имеется химическая связь, образующаяся по донорно-акцепторному механизму.

Укажите:

- а) атомный номер элемента-донора;
- б) его электронную валентность.

5. Укажите соединения

- 1) CO_2 2) H_2O 3) NH_3 4) CCl_4 5) SiF_4

молекулы которых имеют:

- а) линейное строение;
- б) sp^3 -гибридное состояние АО центрального атома.

6. Укажите молекулу

- 1) NH_3 2) BF_3 3) CO_2 4) H_2S 5) SF_6

в которой:

- а) имеются sp^2 -гибридные орбитали;
- б) общий дипольный момент равен нулю (неполярные).

ПРИМЕРЫ

7. Укажите вещества

- | | | |
|-------------------|-----------|-----------------|
| 1) фтороводород | 4) вода | 7) кислород |
| 2) сероводород | 5) азот | 8) хлороводород |
| 3) углекислый газ | 6) аммиак | 9) хлор |

которые переходят в жидкое состояние вследствие:

- а) межмолекулярного дисперсионного взаимодействия;
- б) межмолекулярного ориентационного взаимодействия;
- в) водородных связей между молекулами.

8. Укажите вещество

- | | | |
|------------|-----------------------|--------------|
| 1) кремний | 5) углекислый газ | 9) никель |
| 2) йод | 6) оксид кремния (IV) | 10) кислород |
| 3) висмут | 7) хлорид калия | 11) алмаз |
| 4) вода | 8) поваренная соль | 12) бензол |

кристаллическая решётка которого:

- | | |
|-----------------|------------------|
| а) атомная | в) ионная |
| б) молекулярная | г) металлическая |

ПРИМЕРЫ

9. Укажите молекулы

1) H_2O 2) HF 3) C_2H_2 4) C_6H_6 5) HCl

которые: а) образуют между собой водородную связь;
б) содержат неполярные химические связи.

10. Установите соответствие между свойствами веществ и типом кристаллической решетки:

- 1) твердость, хрупкость, высокие температуры плавления и кипения, в воде не растворяются;
- 2) твердость, хрупкость, высокие температуры плавления и кипения, растворимость в воде, водные растворы проводят электрический ток;
- 3) низкая прочность, плавление или возгонка (летучесть) при низких температурах, водные растворы не проводят электрический ток;
- 4) пластичность, высокая электропроводность и теплопроводность, отрицательный температурный коэффициент электропроводности.