

**Химическая связь**

**и**

**строение**

**молекул**

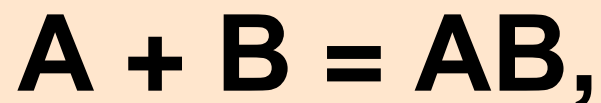
# План лекции

- Природа химической связи и её характеристики
- Типы химических связей
- Основные теории хим. связи
- ковалентная связь, метод ВС
- гибридизация АО
- метод МО
- ионная связь

**Химическая связь**—электрическое взаимодействие, связывающее атомы в ионы, молекулы, кристаллы

**При этом происходит** понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов

**То есть:**



$$E_{AB} < E_A + E_B$$

# Характеристики связи

☉ **Длина химической связи**  
**( $l$  св) - расстояние между**  
**ядрами атомов в соедин-ях**

☉ **В однотопных соедин-ях**  
**длина связи закономерно**  
**изменяется:**

**HF – HCl – HBr – HI**



**длина связи возрастает**

⊕ **Энергия связи ( $E_{\text{св}}$ )** – это энергия, выделяющаяся при образовании хим. связи или расходуемая на её разрыв

⊕ **Взаимосвязь  $E_{\text{св}}$  и  $l_{\text{св}}$ :**

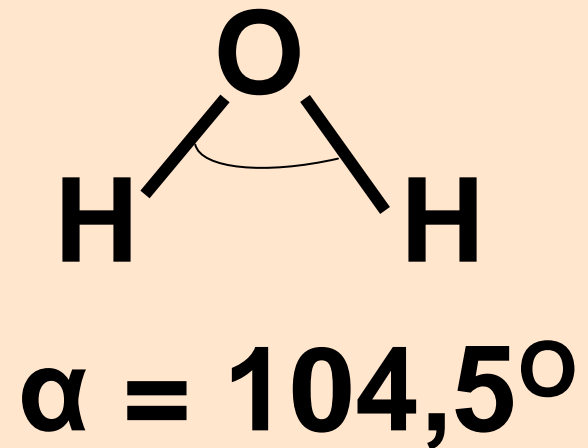
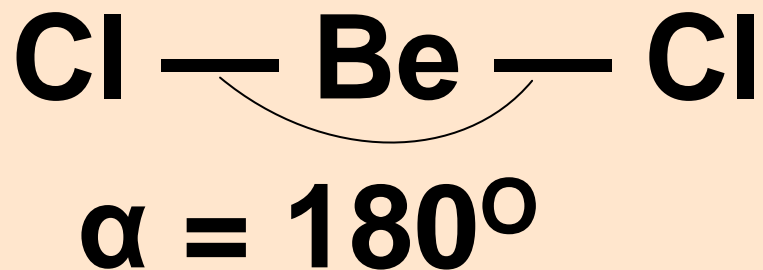
Молекула	HF	HCl	HBr	HI
$l_{\text{св}}$ , нм	0,092	0,128	0,142	0,162
$E_{\text{св}}$	566	432	366	298
кДж/моль				

**$E_{\text{св}}$  коррелирует с  $1/l_{\text{св}}$**

# Энергия связи



**✚ Валентный угол** образован  
воображаемыми линиями,  
соединяющими центры  
взаимодействующих атомов





⊕ **Дипольный момент** – количественная характеристика полярности связи

$$\mu = \bar{q}_{\text{эфф}} \cdot l_{\text{дип}} [\text{Кл} \cdot \text{м}]$$

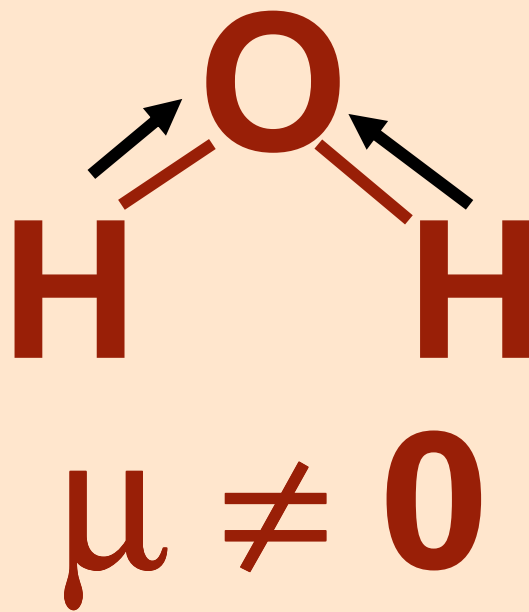
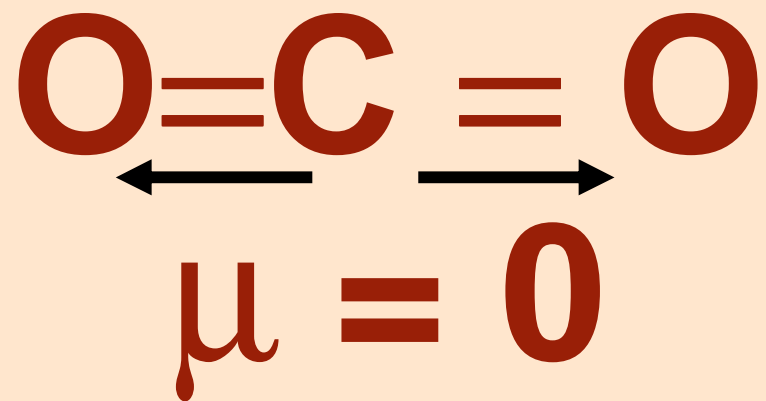
$q_{\text{эфф}}$  – эффект. заряд,  $l_{\text{дип}}$  – длина диполя

⊕ **Дебай (D):**  $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

⊕ **Дипольный момент** – векторная величина, направленная от (+) к (-)

⊕ **Различают дип. моменты хим. связи и молекул**

$$\mu_{\text{мол.}} = \sum \mu_{\text{св}}$$



# Типы химических связей

■ Распределение **электронной плотности** и **ЭО ( $\Delta X$ )** между взаимодействующими атомами определяет тип **химической связи**:

■ **ковалентная**

■ **ионная**

■ **металлическая**



**A : A**

$$\Delta X = 0$$

**Ковалентная  
неполярная связь**

**A : B**

$$\Delta X \neq 0$$

**Ковалентная  
полярная связь**

**A<sup>-</sup> : C<sup>+</sup>**

$$\Delta X \geq 1,9$$

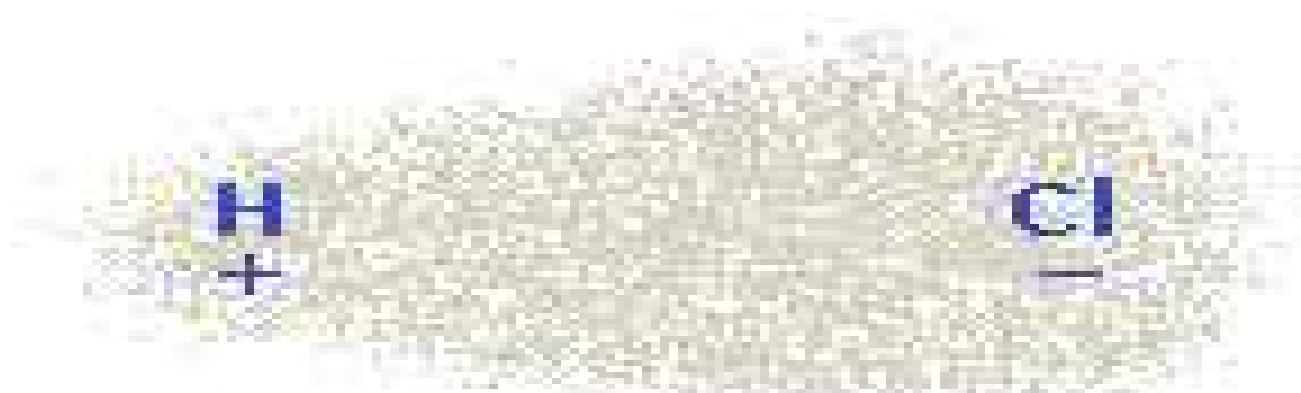
**Ионная связь**

**e<sub>вал</sub> общие для всех атомов -**

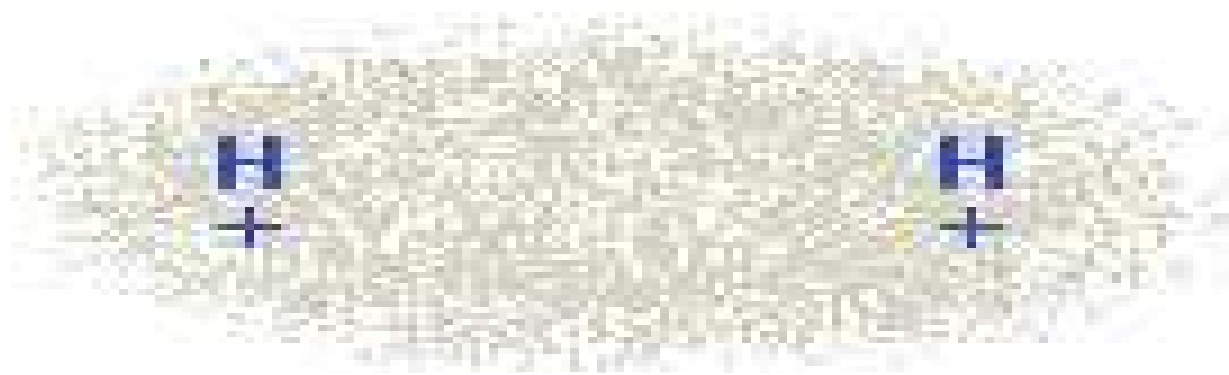
**Металлическая связь**

**Во многих веществах реализуются  
одновременно несколько типов  
химической связи**

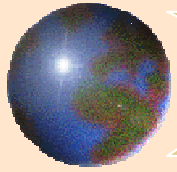
# Полярная и неполярная ковалентная связь



## Полярная ковалентная связь

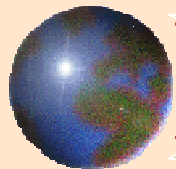


## Неполярная ковалентная связь



# Основные теории химической связи

- ✦ Гравитационная теория Бергмана – Бертолле
- ✦ Электрохимическая теория Берцелиуса (1810)
- ✦ Формалистическая теория типов Дюма - Жерара
- ✦ Учение о химическом строении вещества А.М. Бутлерова(1861)
- ✦ Ковалентная теория Льюиса (1914)
- ✦ Ионная теория Косселя (1916)
- ✦ Квантовомеханическая теория (Гайтлер и Лондон -1927)



# Ковалентная связь

- ✚ Для объяснения механизма образования ковалентной хим. связи разработано два основных метода:
- ✚ - метод валентных связей (ВС)
- ✚ - метод молекулярных орбиталей (МО)

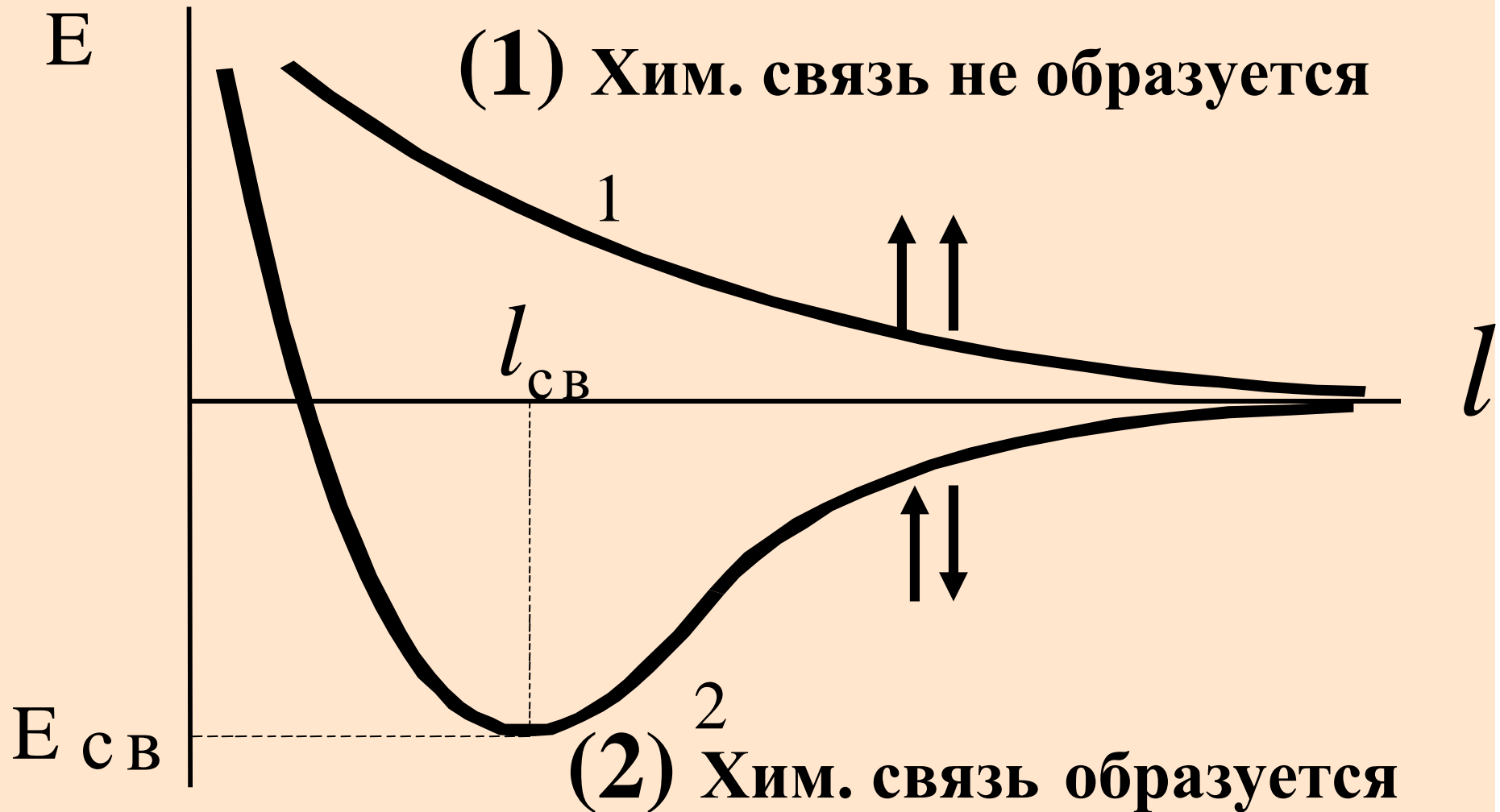
# Метод валентных связей (ВС)

- ✿ Атомы в молекуле удерживаются вместе при помощи **одной или нескольких общих электронных пар**
- ✿ Химическая связь между двумя атомами **локализована в месте перекрывания атомных орбиталей (локализованная двухцентровая связь)**



- ❖ Гипотеза образования ковалентной связи за счет обобществления электронной пары предложена **Льюисом**
- ❖ Научное объяснение гипотезы дано **В. Гейтлером и Ф. Лондоном (1927)** путем приближенного решения уравнения **Шредингера** для молекулы водорода
- ❖ Решение находят в виде **волновой функции ( $\Psi$ )**, соответствующей **минимуму  $E$**
- ❖ Это решение показывает, что образование молекулы происходит при сближении атомов, имеющих электроны с **противоположными спинами**

# Зависимость потенциальной энергии двух атомов Н от расстояния



При нахождении  $\psi_{\text{мол}}$  используется ЛКАО –  
линейная комбинация АО

- ☉ При этом находят двухцентровые (в методе ВС) или многоцентровые (в методе МО) волновые функции  $\psi_{\text{мол}}$  описывающие движение электронов в молекуле в виде суммы (комбинации) функций АО:

$$\psi_{\text{мол}} = c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2 + \dots + c_n \cdot \varphi_n$$

- ☉  $c_1, c_2, \dots, c_n$  - коэффициенты;
  - ☐ Лучшей – отвечает  $E_{\text{min}}$ .

# Основные положения метода ВС

- ❖ Ковалентную связь образуют два электрона с **противоположными** спинами, расположенные между **двумя** атомам
- ❖ Образование связи происходит в результате **перекрывания АО** соседних атомов и **увеличения** электронной плотности между ними, что приводит к **уменьшению** энергии
- ❖ В зависимости от направлений наибольшего перекрывания АО образуются связи с **различной симметрией**:  $\sigma$ - (аналог  $s$ ),  $\pi$ - (аналог  $p$ ) и  $\delta$ - (аналог  $d$ ) связи
- ❖ Имеется 3 основных механизма образования ковалентной связи: **обменный**, **донорно-акцепторный** и **дативный**

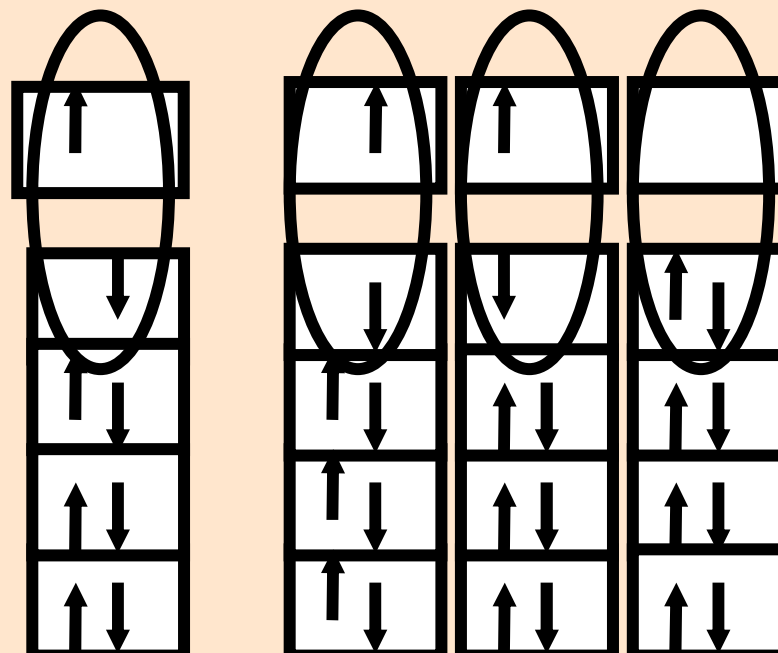
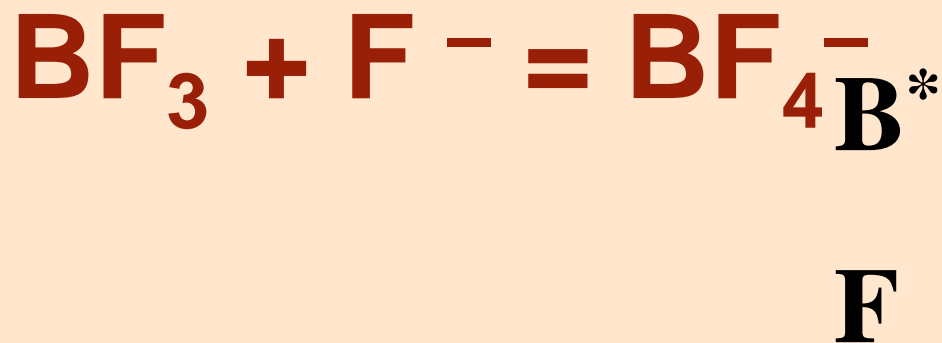
# Обменный механизм образования ковалентной связи

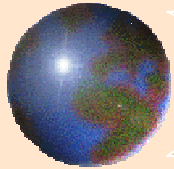
- ❖ Общие пары электронов образуются при **спаривании неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам**
- ❖ Число **неспаренных электронов** может **увеличиваться** за счет **распаривания** спаренных электронов, если на валентном уровне есть пустые ВАО
- ❖ (Это – процесс перехода атома в **возбужденное состояние – промотирование**)

# Донорно-акцепторный механизм образования связи

☀ связывающие электронные пары образуются объединением пары валентных электронов одного атома (*донора*) со свободной АО другого атома (*акцептора*)

☀ Пример:





# *Дативный механизм*

## **образования ковалентной связи**

- **Этот механизм реализуется как дополнение к донорно-акцепторному: если у донора имеются свободные орбитали, а у акцептора – электронные пары, происходит как бы обратный переход e-плотности с акцептора на донор**
- **Это имеет значение при образовании комплексов (см. в разделе «Комплексные соединения») и в других случаях – при наличии d-АО и/или электронных пар на ВАО d-типа (см. Cl<sub>2</sub>)**

# Валентность в методе ВС

❊ Обменная валентность определяется числом неспаренных электронов

❊ Пример:

атом H ( $1s^1$ ) - валентность равна 1

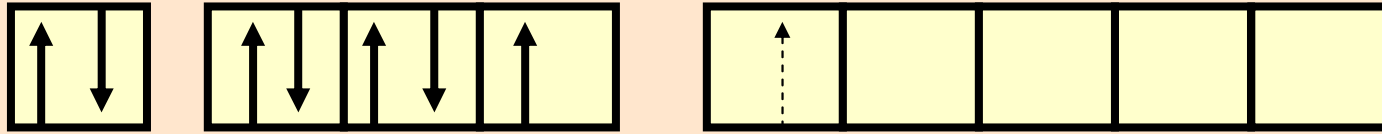
атом He ( $1s^2$ ) - валентность равна 0

❊ валентность может быть увеличена промотированием атома (см. сл.25)

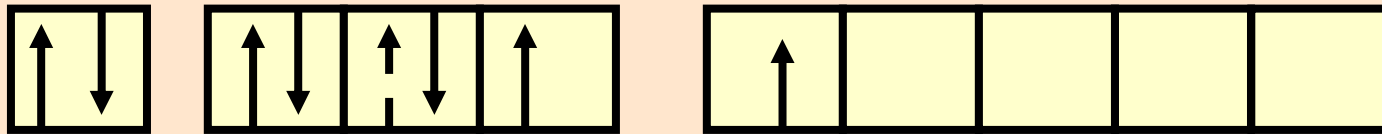
❊ Донорно-акцепторная валентность определяется числом электронных пар (для донора) или числом ВАО (для акцептора) – см. сл.22



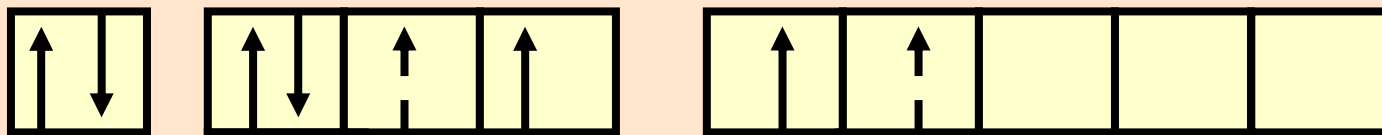
# C1



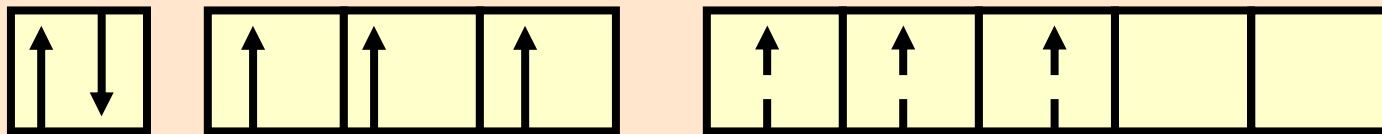
● B = 1



● B = 3



● B = 5



● B = 7

# **Свойства ковалентной связи**

## ☉ **Направленность хим. связи**

обусловлена перекрыванием  
электронных облаков

☉ **определяется направленностью в  
пространстве АО с  $l > 0$**

☉ **Атомные орбитали  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -  
расположены под углами  $90^\circ$**

☉  **$d$ - орбитали: лепестки образуют  
угол  $90^\circ$ , а между различными  $d$ -  
АО могут быть углы  $180^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $45^\circ$**


☉ **Насыщаемость** – ограниченность числа связей, определяемая общим числом валентных  $e$  и ВАО


☉ 1-й период - макс. валентность = 1

☉ 2-й период - макс. валентность = 4, т.к. валентные 4 АО (  $2s$ - и три  $2p$  )

☉ 3-й период - валентные 9 АО ( $3s$ , три  $3p$  и пять  $3d$ ), но максимальная  $V \leq 6$  - из-за стерических затруднений

# Типы перекрывания атомных АО

  **$\sigma$ -взаимодействие** возникает при перекрывании орбиталей  **$s - s$ ,  $s - p$ ,  $p - p$ ,  $d - d$** , вдоль линии связи

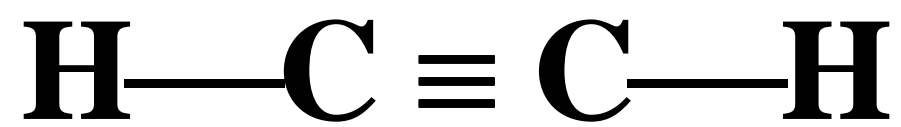
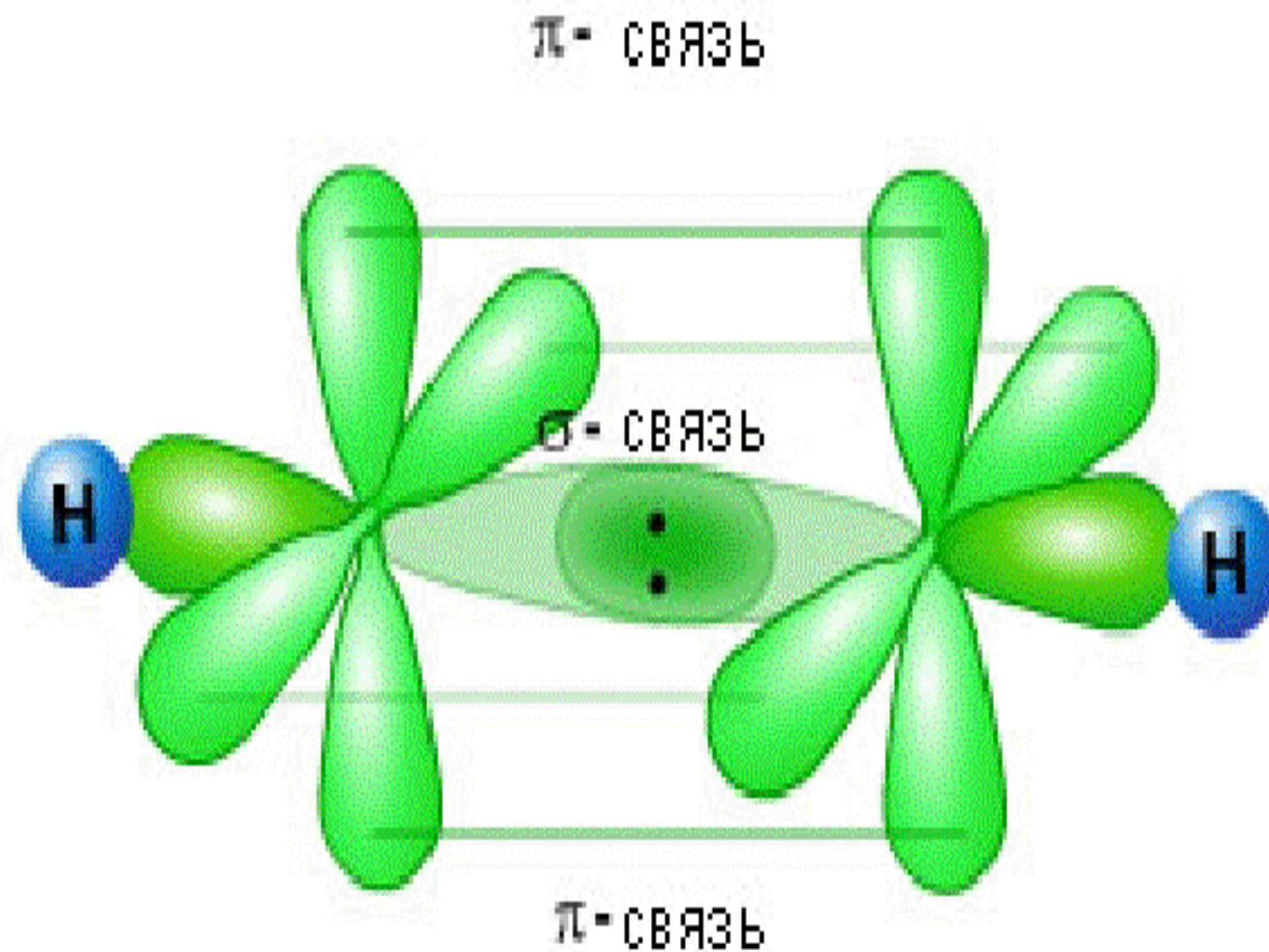
  **$\pi$ - взаимодействие** – перекрывание с двух сторон от линии связи (угол  $120^\circ$ )  
(Например, в молекуле  $N_2$  - тройная связь (1  $\sigma$ - и 2  $\pi$ -))

☉  $\delta$  - (*дельта*) взаимодействие, -  
перекрываются *d*-орбитали  
четырьмя лепестками (угол  $90^\circ$ )

☉ По прочности химического  
взаимодействия связи  
располагаются в следующей ряд:

$$\sigma > \pi > \delta$$

☉  $\pi$  и  $\delta$  – взаимодействия  
возникают как дополнительные  
к  $\sigma$ - взаимодействию



☉ **Кратность хим. связи** - число общих электронных пар, реализующих связь между двумя атомами

☉ **Кратность обусловлена характером перекрывания АО**

☉ **Чем выше кратность связи, тем она прочнее ( для атомов 1...3 периодов кратности  $> 3$  не бывает)**

<b>Молекула</b>	<b>F<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>
<b>Кратность связи</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>E св, кДж/моль</b>	<b>159</b>	<b>494</b>	<b>945</b>



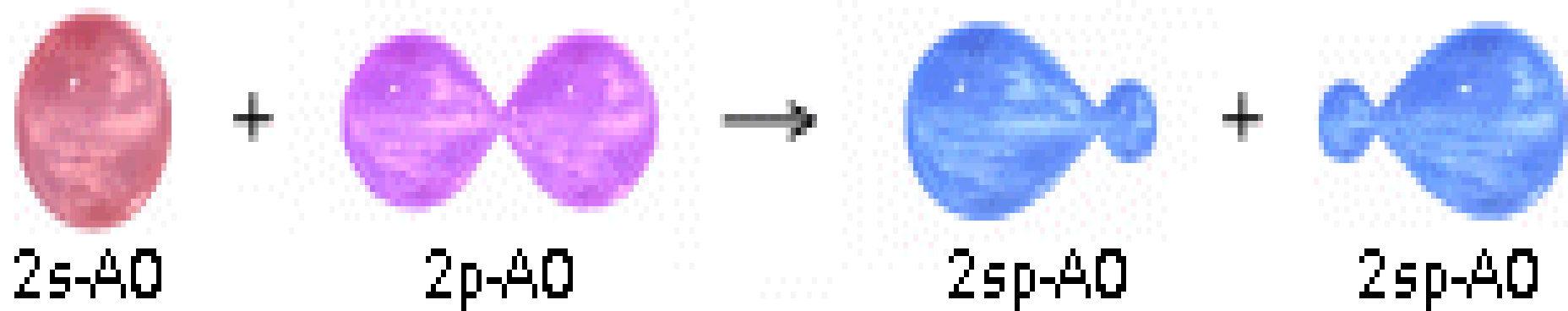
# Гибридизация АО

- ❖ Это математический прием отыскания новых волновых функций (сложение исходных АО, умноженных на коэффициенты)
- ❖ При этом гибридные АО выравниваются по геометрии и прочности, а энергия молекулы понижается

# Основные положения теории гибридизации

- ❖ Гибридируются только орбитали центрального атома
- ❖ Степень гибридизации тем больше, чем ближе АО по энергии, и чем больше их геометрическое перекрывание (наибольшее перекрывание – с участием s-АО)
- ❖ Число гибридных орбиталей равно суммарному числу исходных орбиталей

- ❖ **Гибридные орбитали более вытянуты в пространстве и обеспечивают более полное перекрывание с АО соседних атомов**
- ❖ **Гибридные орбитали участвуют в образовании только  $\sigma$ -связей**
- ❖ **Теория гибридизации объясняет направленность ковалентной связи и геометрическое строение молекул и кристаллов**

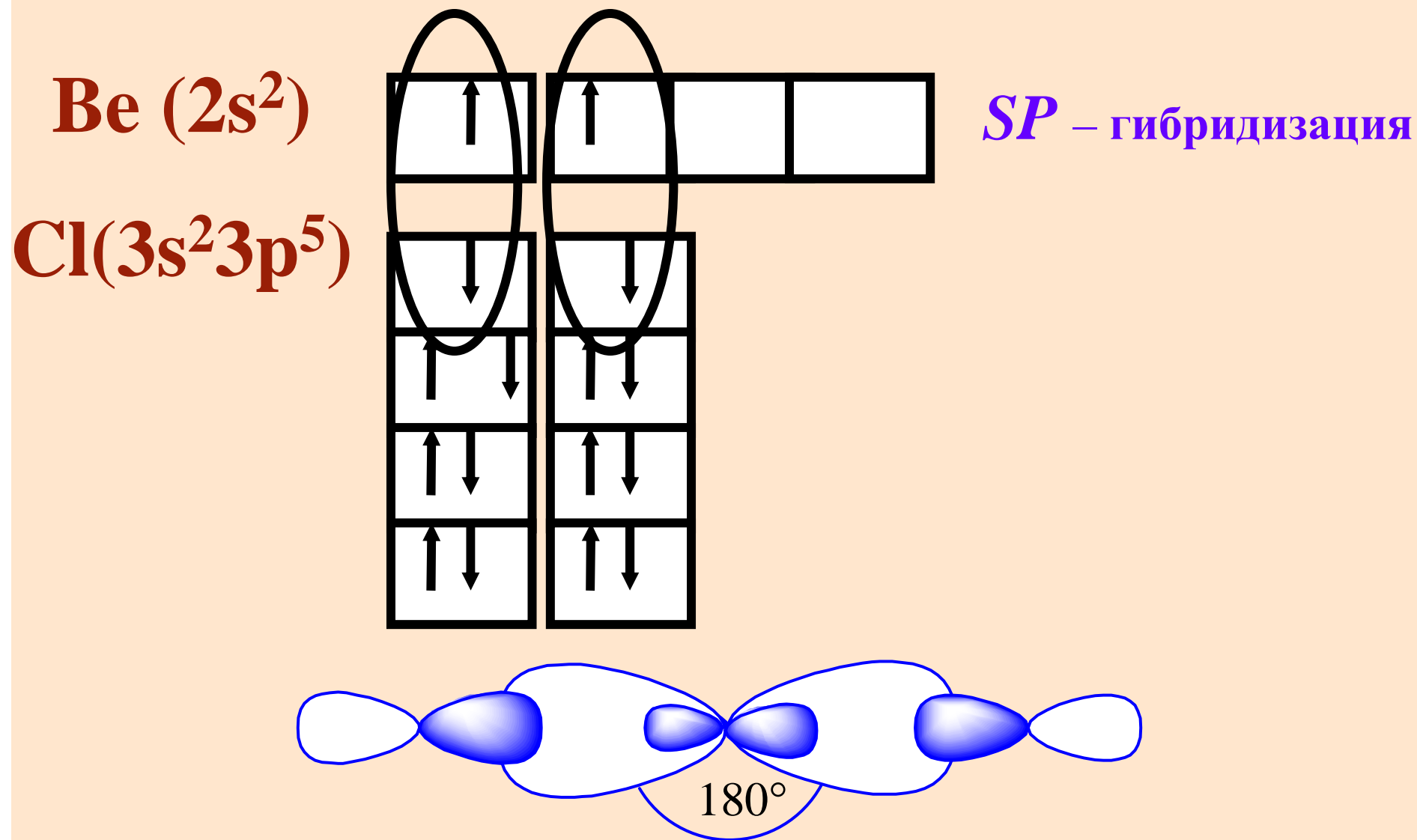


**С участием  $s$ ,  $p$  и  $d$ -АО известно  
11 типов гибридизации**

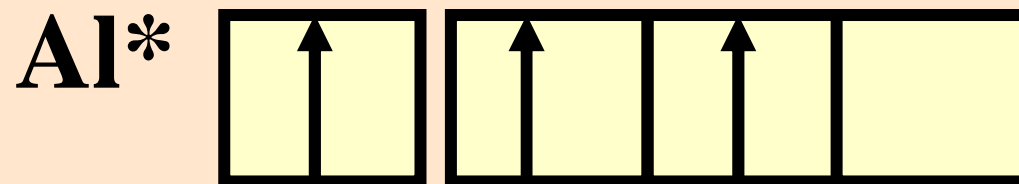
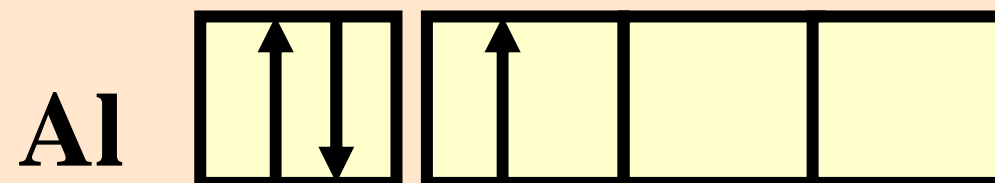
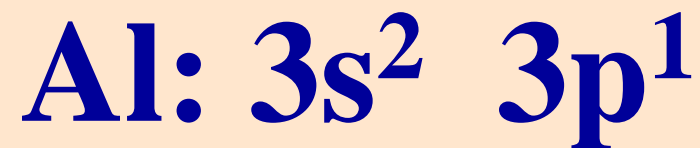
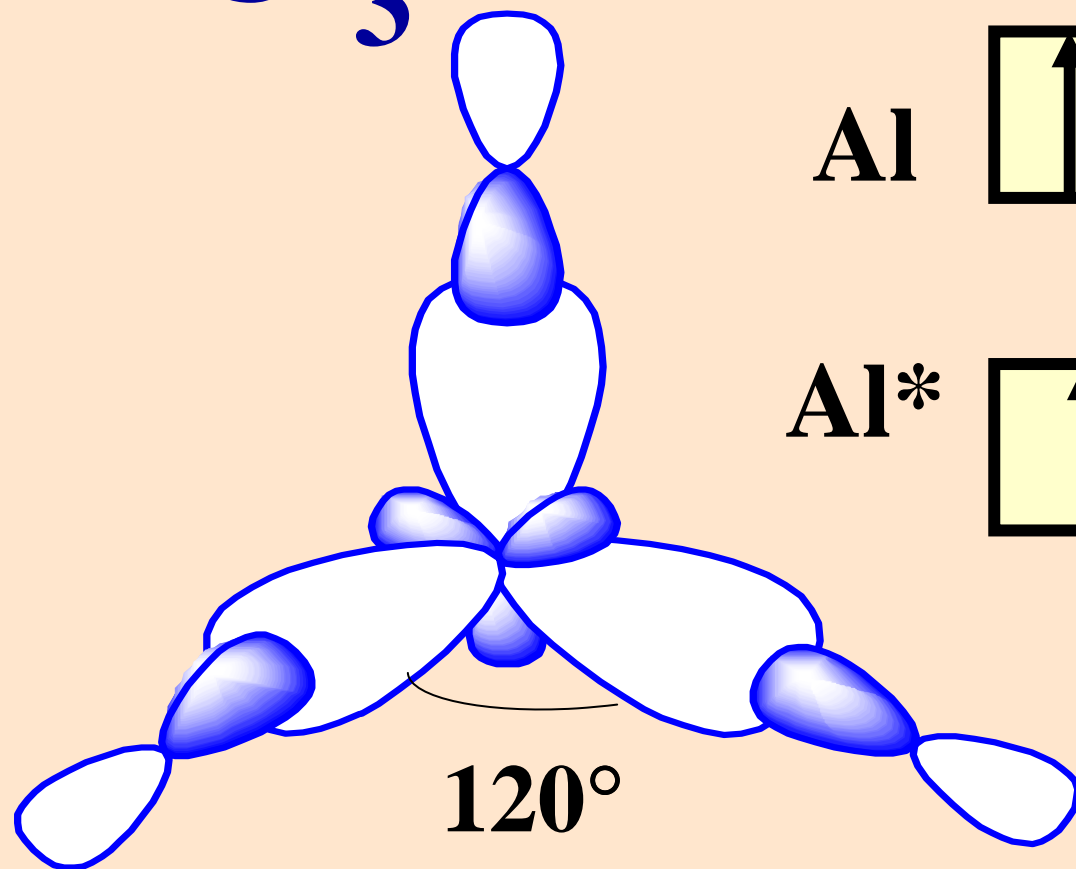
**Чаще встречается 4 типа:**

**$sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$**

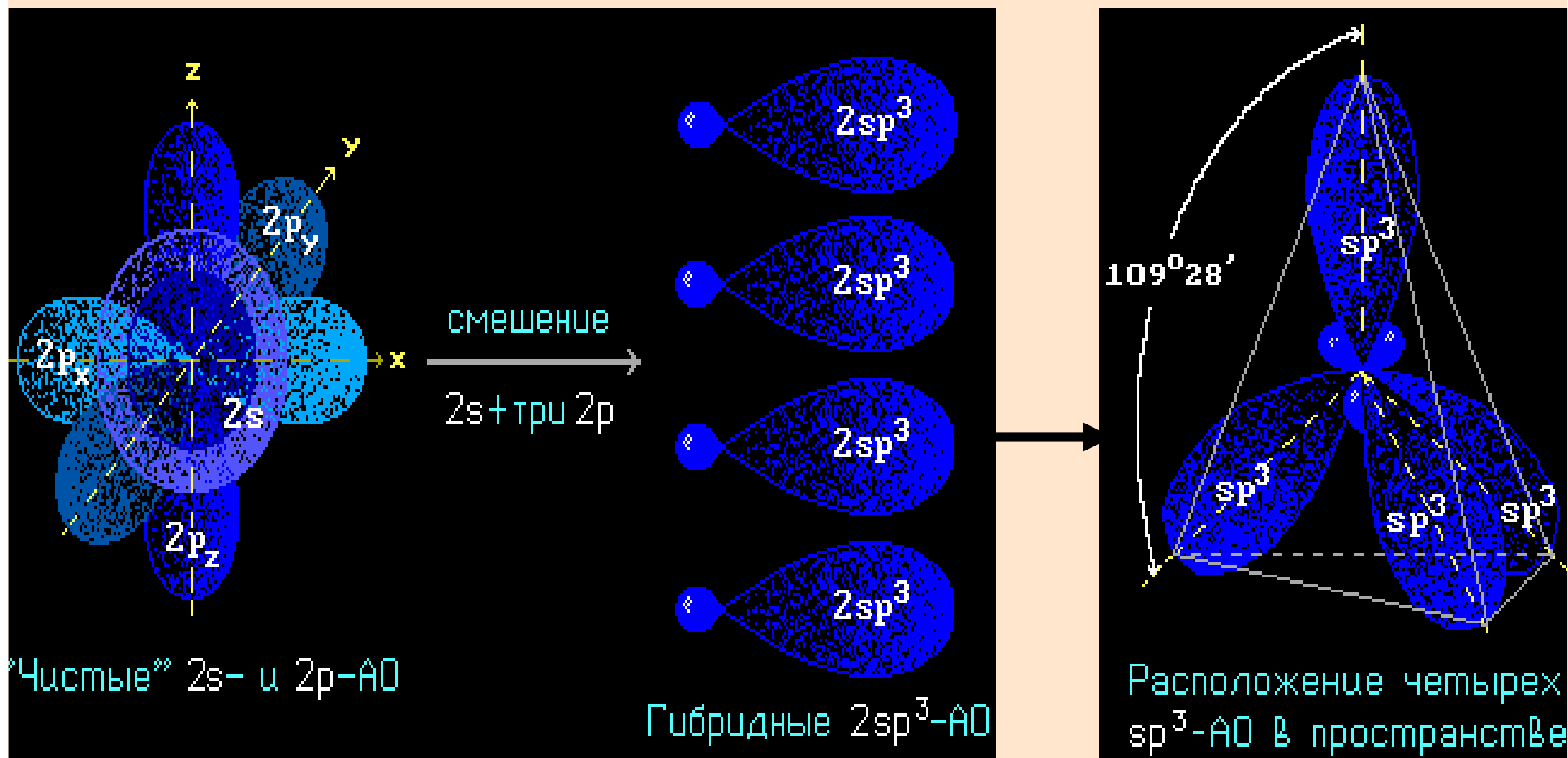
При образовании молекулы  $\text{BeCl}_2$  происходит гибридизация АО Be



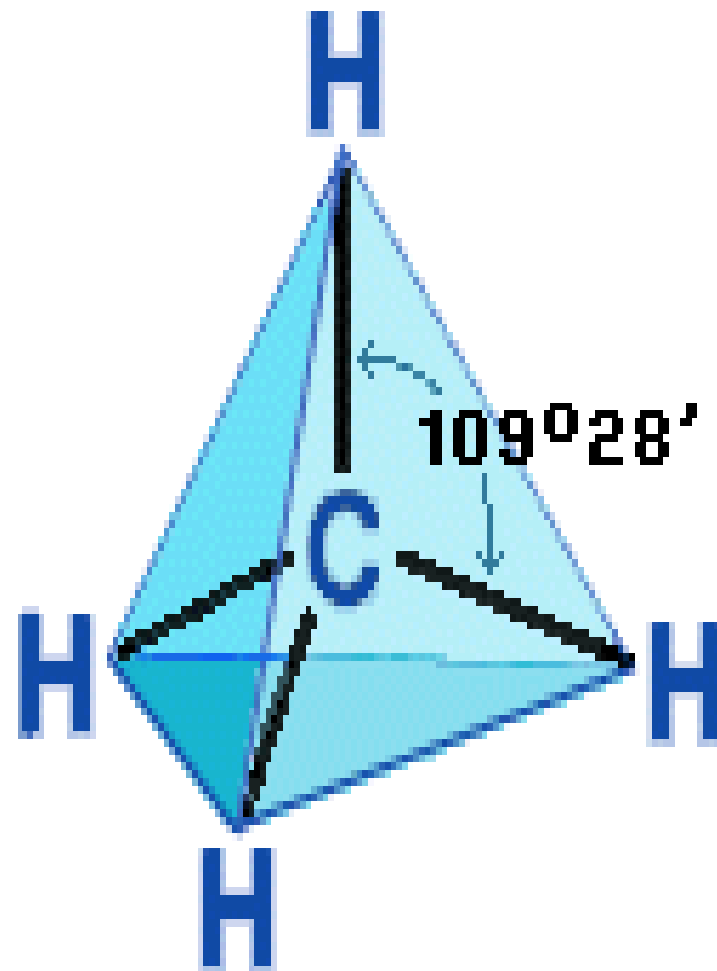
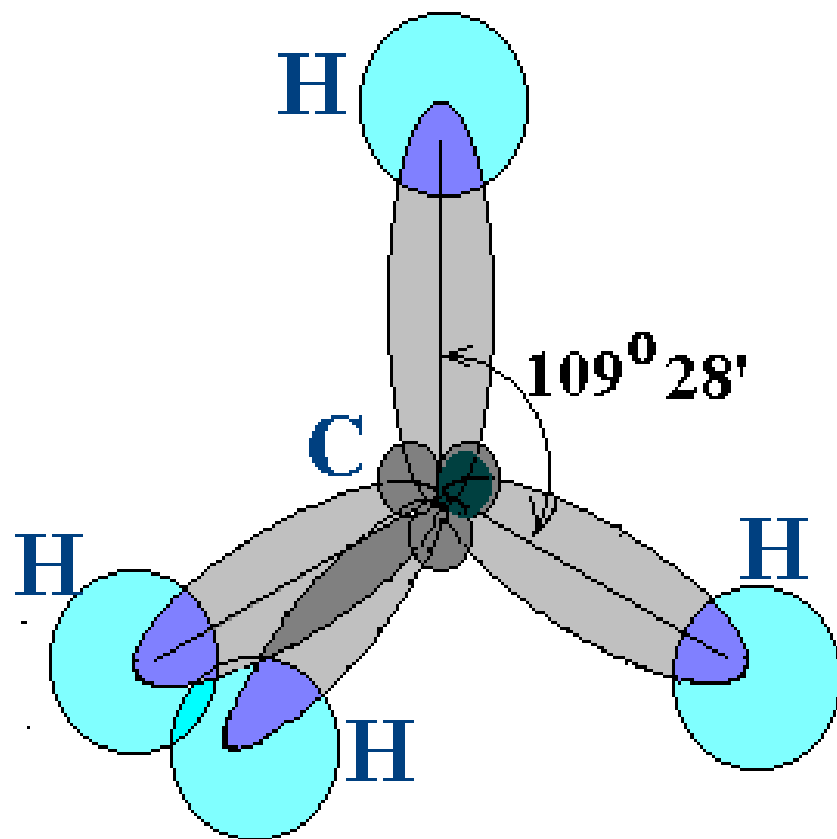
# $sp^2$ - гибридизация



# $sp^3$ - гибридизация АО атома углерода в $CH_4$

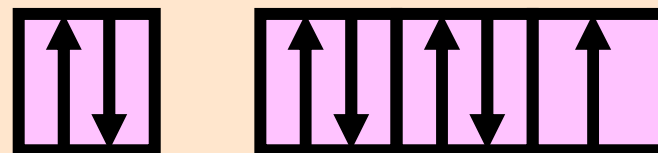
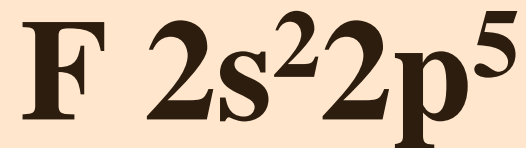
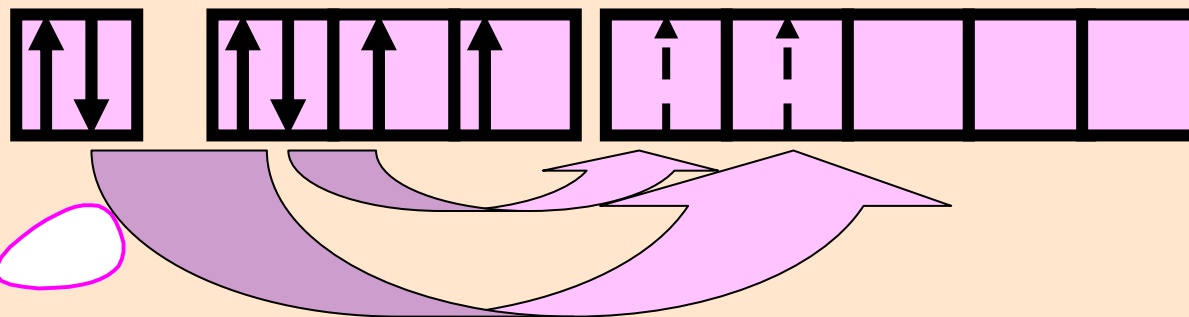
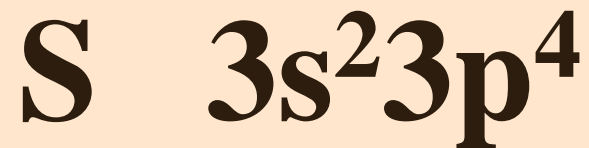
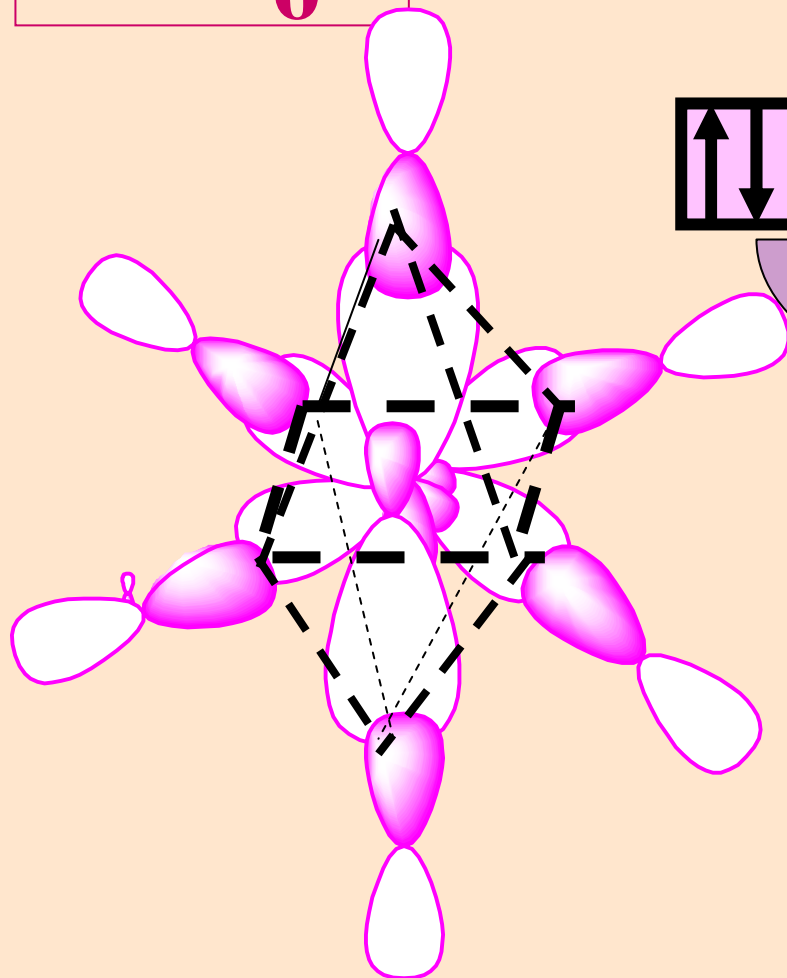


# Скелетная и пространственная модели молекулы метана





# $sp^3d^2$ – гибридизация



# В гибридизации могут участвовать:

- ❖ Орбитали, занятые **1** электроном
- ❖ Орбитали с **2-мя** спаренными электронами
- ❖ Орбитали **без** электронов

## ❖ Геометрия молекул:

наиболее симметрична, **валентные углы** зависят от числа орбиталей:

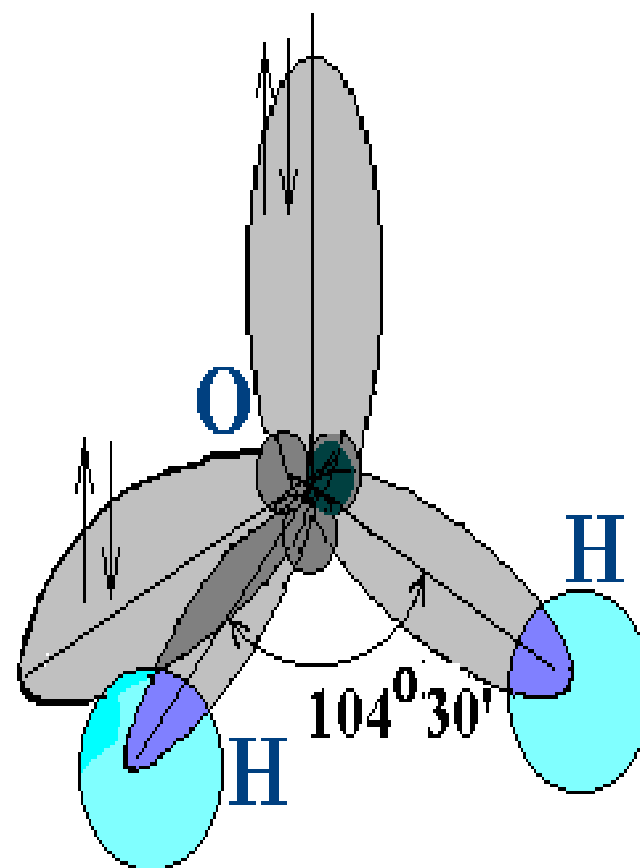
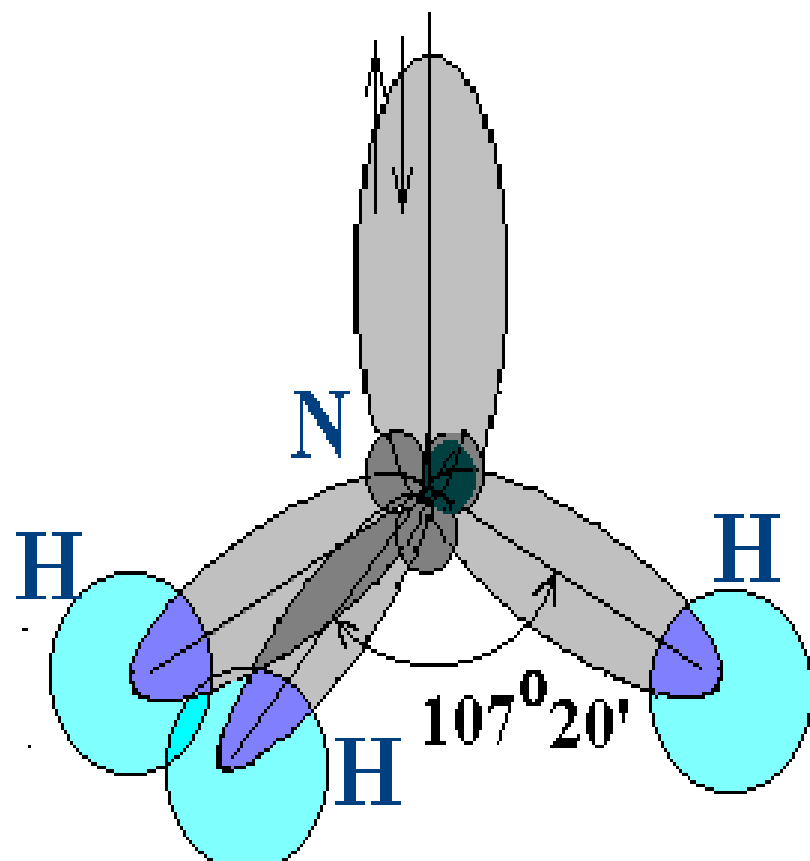
- ❖ 2 АО – линейная,  **$180^{\circ}$**
- ❖ 3 АО – плоская треугольная,  **$120^{\circ}$**
- ❖ 4 АО – тетраэдрическая.  **$109^{\circ} 28'$**
- ❖ 5 АО – треугольно-пирамидальная,  **$120^{\circ}$  и  $90^{\circ}$**
- ❖ 6 АО – октаэдрическая,  **$90^{\circ}$  и т.д.**

✚ Орбитали и электроны, участвующие в образовании хим. связи называются **связывающими**

✚ Орбитали и электроны, не участвующие в образовании хим. связи называются **несвязывающими** (электронные пары при этом называют **неподелёнными**)

$\text{NH}_3$

$\text{H}_2\text{O}$



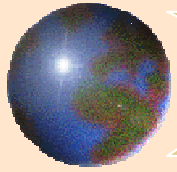
$sp^3$  - гибридикация

# Метод ОЭПВО (метод Гиллеспи)

(отталкивание электронных пар валентной оболочки)

✚ Основан на методе ВС и рассмотрении электростатического взаимодействия валентных электронных пар

✚ Объясняет геометрическое строение молекул с различными валентными электронами: связывающими и несвязывающими, одиночными и кратными



# Основные положения метода ОЭПВО

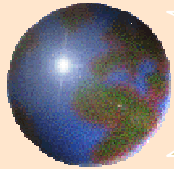
- 1) Связывающие валентные ЭП (или одиночные Э) – **несжимаемые шары одинакового** размера (тип X)
- 2) Несвязывающие ЭП имеют **большой** размер и **сильнее** отталкиваются, чем связывающие (- E)
- 3) Кратные связи представляются в виде **одиночных шаров**, но **большого** размера
- 4) ВЭП располагаются вокруг ЦА так, чтобы энергия отталкивания была **наименьшей**, поэтому при одинаковых ВЭП образуются молекулы с **правильной** геометрией
- 5) Наличие кратных связей и E-пар приводит к **искажению** или **изменению** правильной геометрии

# Процедуры метода ОЭПВО

- Задача состоит в том, чтобы расположить атомы вокруг центра молекулы. Она делится на шаги:
- 1. Найти **методом ВС** число электронных пар (или неспаренных электронов), которые нужно учесть;
- 2. Классифицировать их на типы: **X, E и кратные**
- 3. Расположить электронные пары на сфере ЦА так, чтобы отталкивание было **наименьшим**, то есть – как можно **дальше** друг от друга; при этом образуется **геометрия ЭП**
- 4. Расположить боковые атомы в молекуле на **X-парах и кратных связях**; при этом образуется **геометрия молекулы**

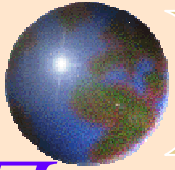
$\text{H}_2\text{O}$	$n_{\text{v.e.}} = 6 + 2 = 8$ $n_{\text{pair}} = 8/2 = 4$ $n_{\text{bonding}} = 2$ $n_{\text{unshared}} = 2$ $n_{\text{dir}} = 4$	
$\text{NH}_3$	$n_{\text{v.e.}} = 5 + 3 = 8$ $n_{\text{pair}} = 8/2 = 4$ $n_{\text{bonding}} = 3$ $n_{\text{unshared}} = 1$ $n_{\text{dir}} = 4$	
$\text{CH}_4$	$n_{\text{v.e.}} = 4 + 4 = 8$ $n_{\text{pair}} = 8/2 = 4$ $n_{\text{bonding}} = 4$ $n_{\text{unshared}} = 0$ $n_{\text{dir}} = 4$	



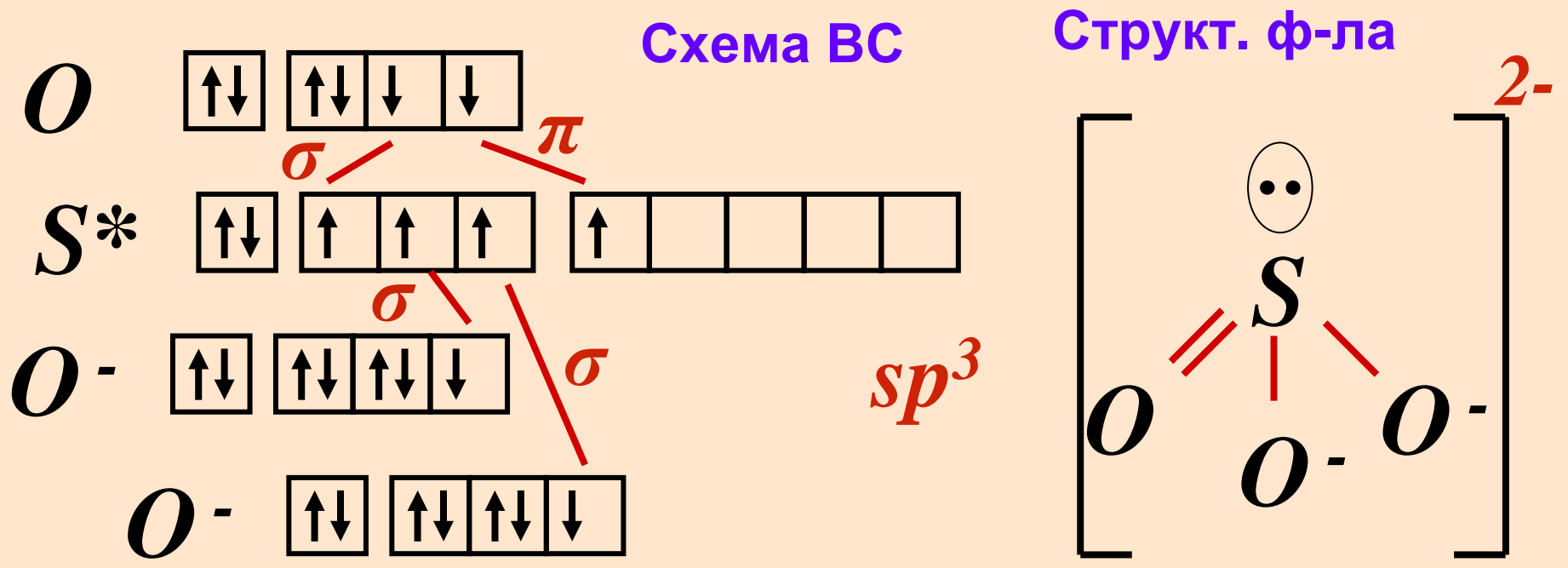
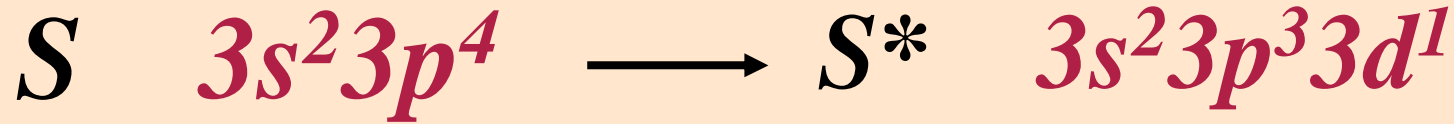
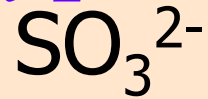


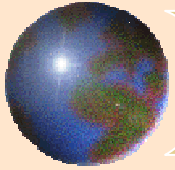
# Электронные схемы валентных связей

- *Порядок изображения СВС и СФ*
  1. Графические формулы атомов с учётом необходимого **промотирования**
  2. Нанесение линий, изображающих **связи с указанием их типа**
  3. Определение типа **гибридизации и углов**
  4. Процедура **делокализации**
  5. Изображение **СФ по СВС**

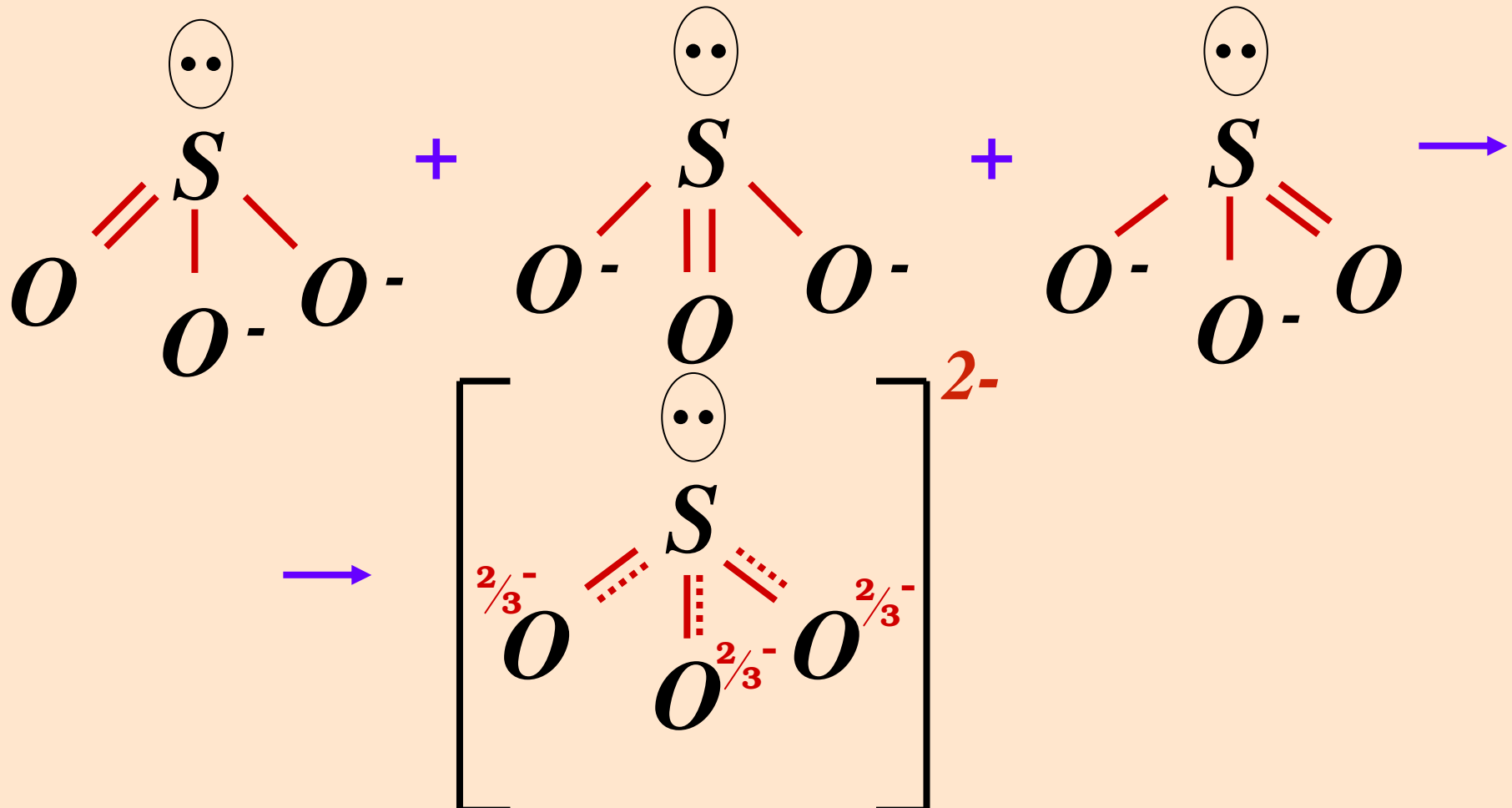
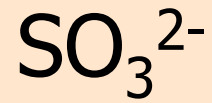


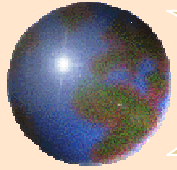
# Пример процедуры делокализации





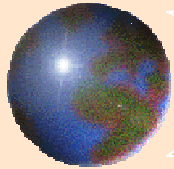
# Пример процедуры делокализации





# *Использование ионизации при построении СВС*





# *Использование метода ОЭПВО при построении СФ*



# Недостатки метода ВС

- 1. Не объясняет существование молекул с двумя неспаренными электронами ( $O_2$ )**
- 2. Переоценка локализации; необходимы дополнительные процедуры для объяснения делокализованных связей**

# Метод молекулярных орбиталей

# Основные положения метода МО

**Молекула – совокупность ядер и электронов всех атомов**

**Хим.связь – совокупность одноэлектронных делокализованных, многоцентровых МО**

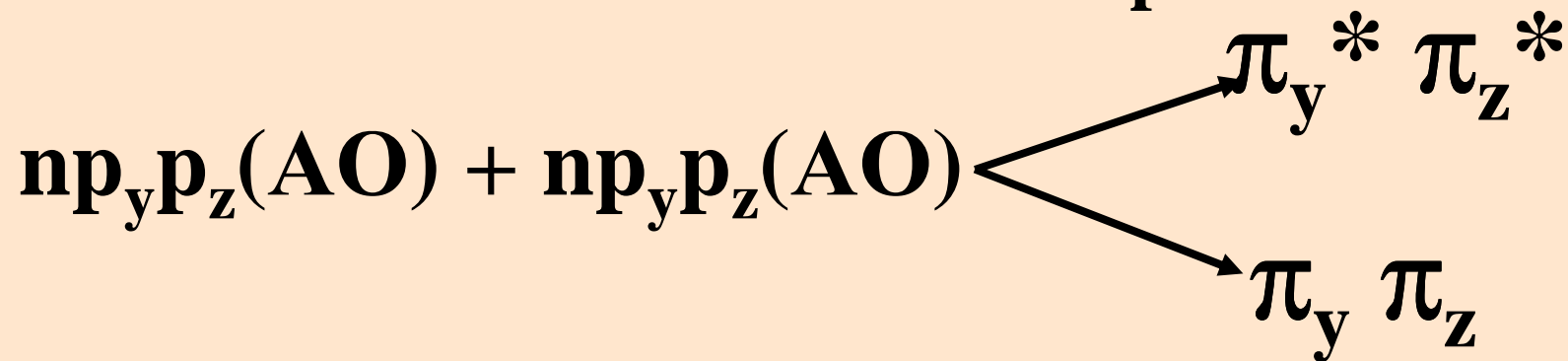
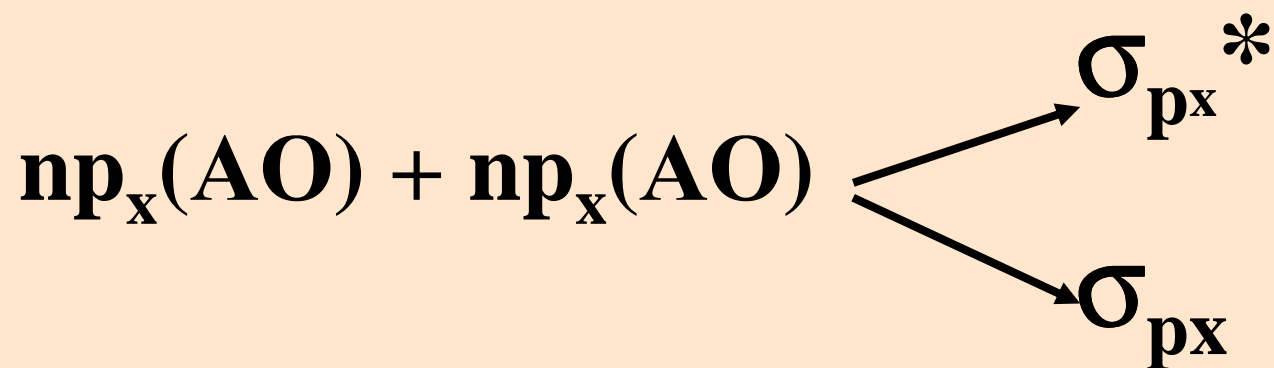
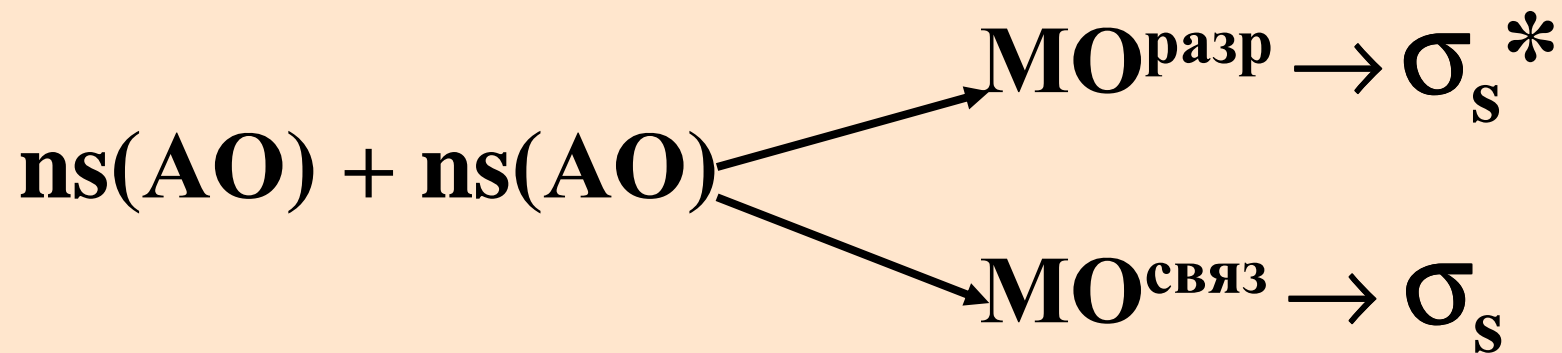
**Состояние электронов в молекулах подчиняется принципам наименьшей энергии Паули, правилам Гунда – аналогично АО**

**Для построения МО используется ЛКАО и т.д. ЭТОМ:**



1. АО должны быть **близкими по энергии**

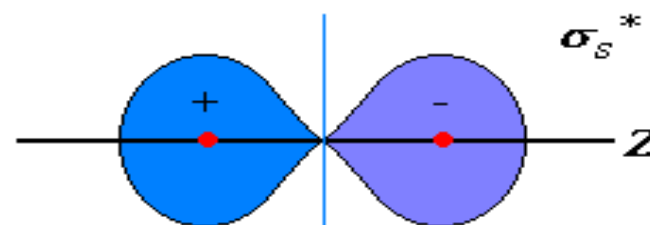
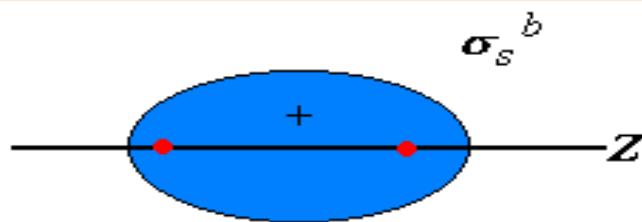
2. Из  **$n$  АО** образуется  **$n$  МО**



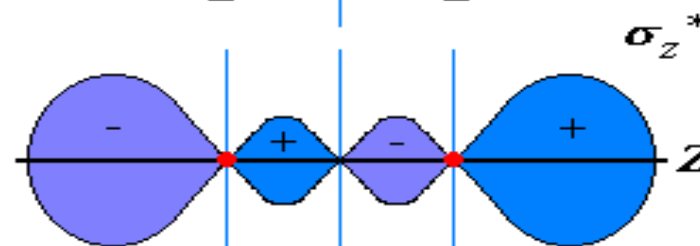
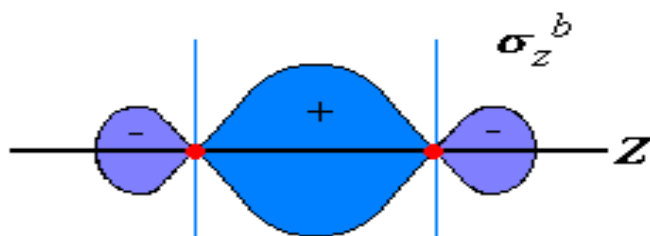
# Схема образования $\sigma$ и $\pi$

связывающих и разрыхляющих  
МО

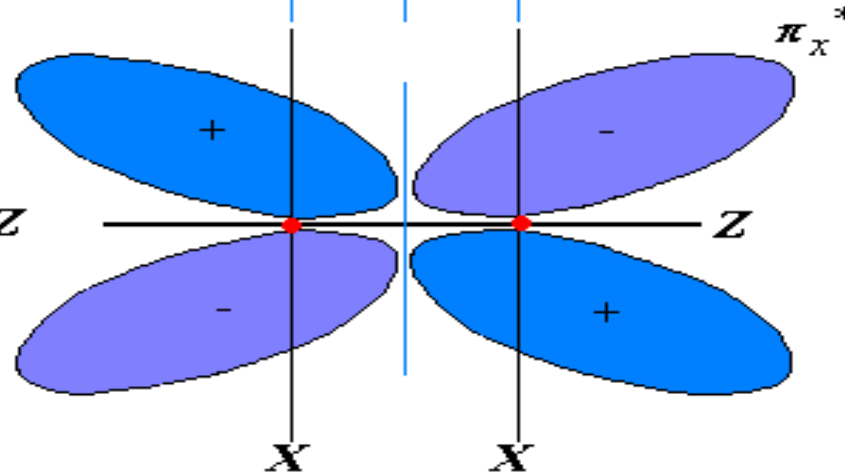
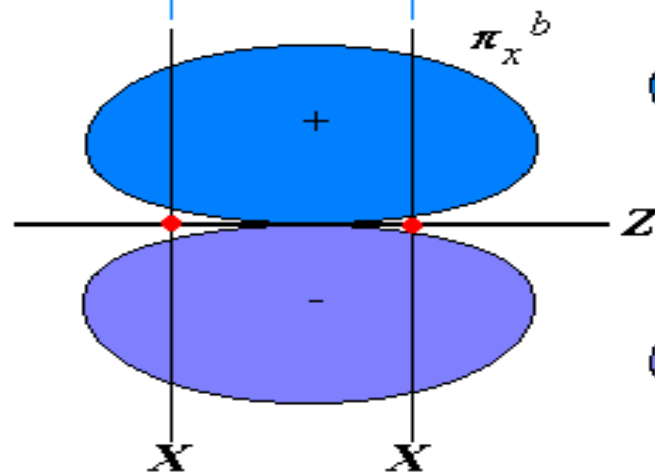
S и S



$p_z$  и  $p_z$



$p_x$  и  $p_x$



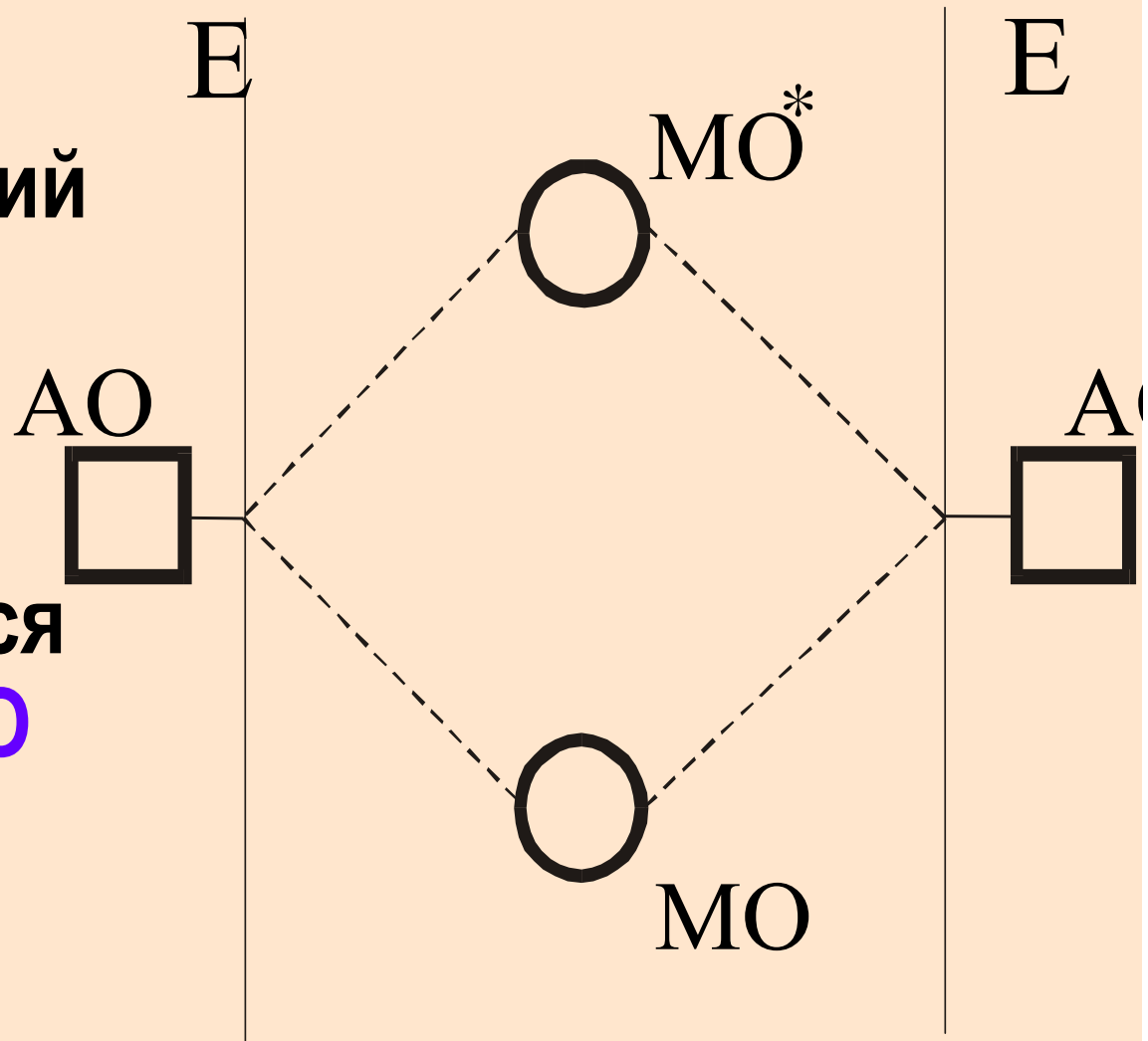
# Связывающие и разрыхляющие МО

✚ Для нахождения волновых функций МО используют метод **ЛКАО**

✚ Из двух перекрывающихся **АО** обр-ся две **МО**

$MO^{CB} - \min E$

$MO^P - \max E$

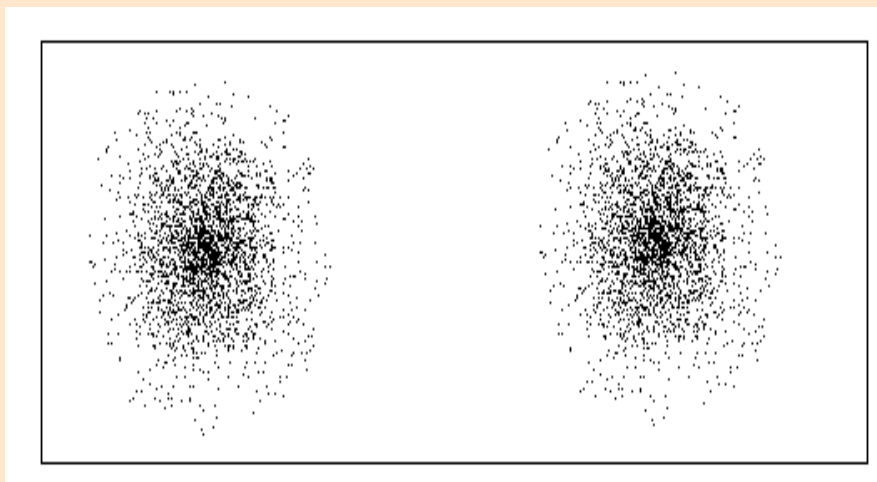


# Модель образования $\sigma^{CB}$ и $\sigma^p$ МО

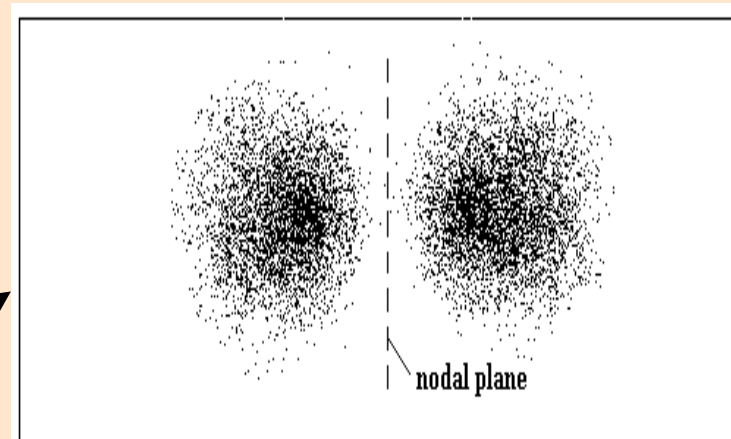
$$\Psi_{AB} = C_1\varphi_A \pm C_2\varphi_B$$

s AO

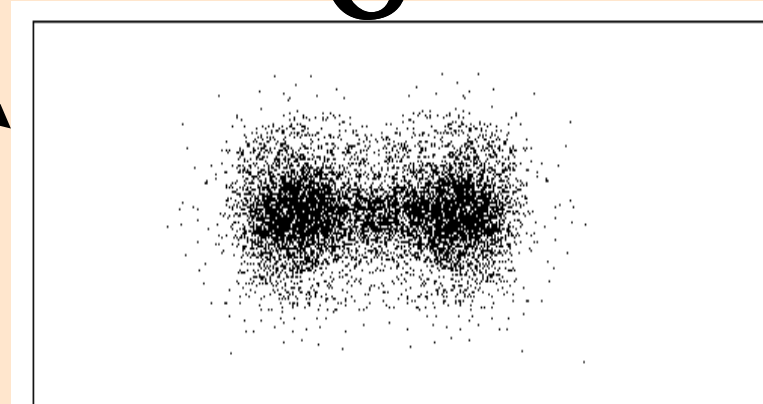
s AO



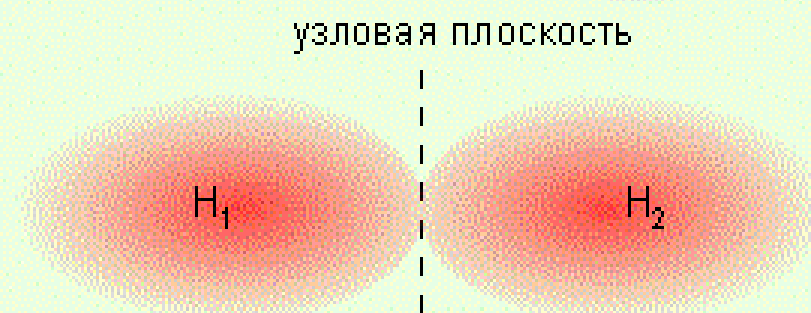
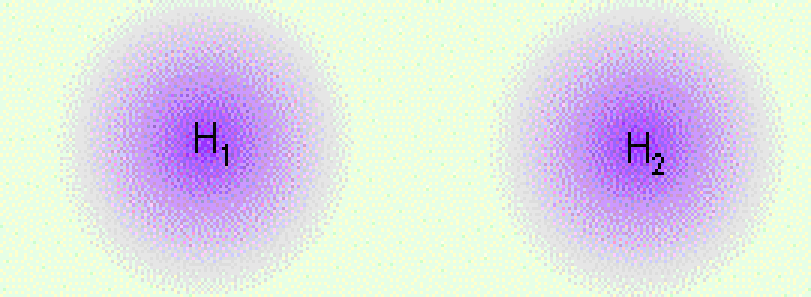
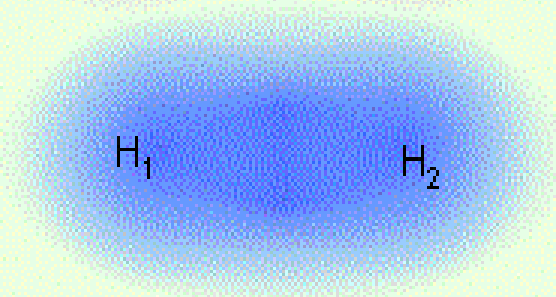
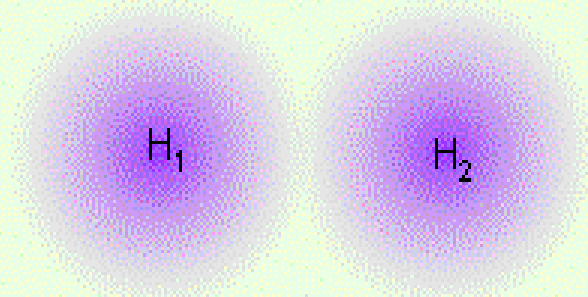
$\sigma^p$  MO



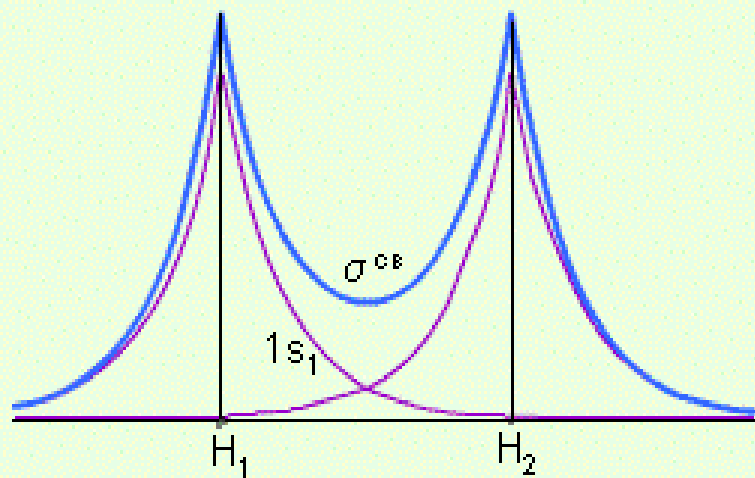
$\sigma^{CB}$



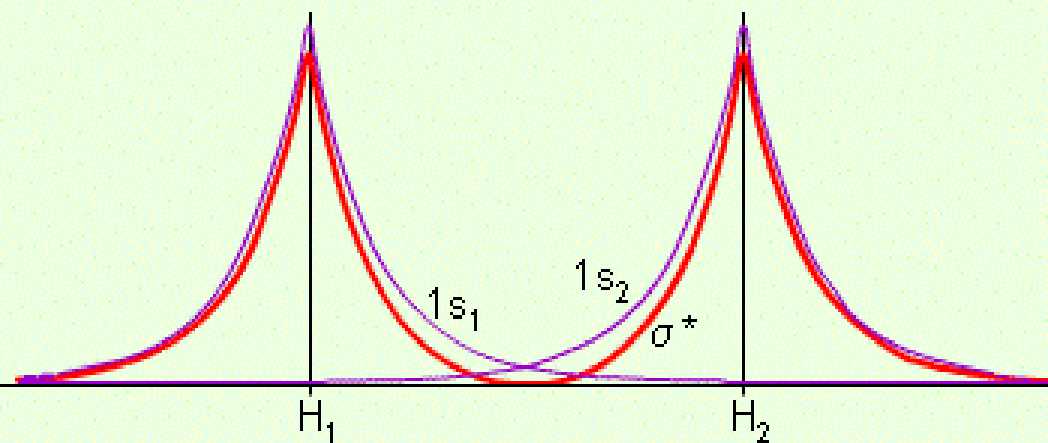
# Комбинация волновых функций для $H_2$



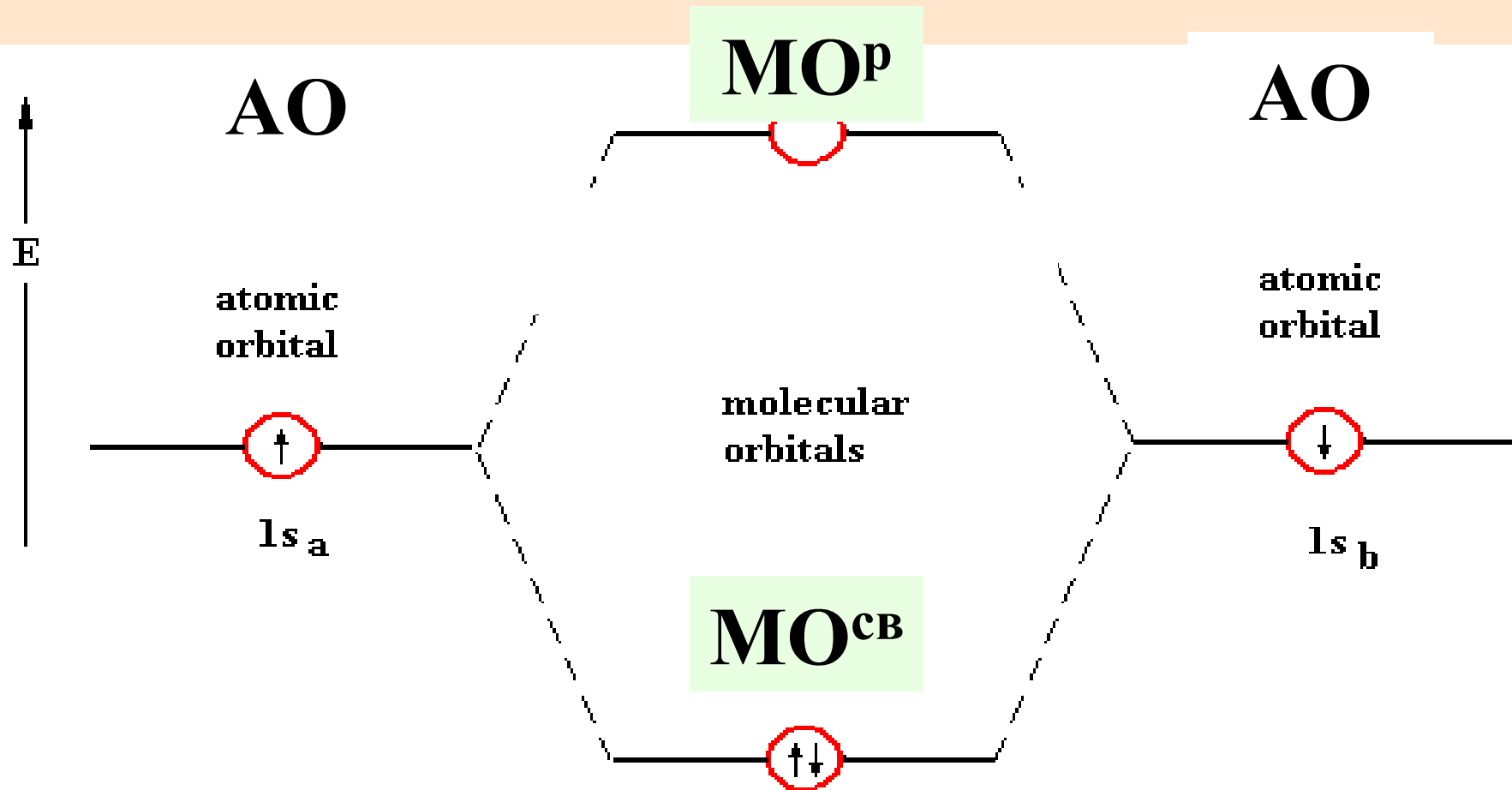
$$MO_+ = 1s_1 + 1s_2 = \sigma^{orb}$$



$$MO_- = 1s_1 - 1s_2 = \sigma^*$$



# Распределение электронов по МО в H<sub>2</sub>



# Энергетическая диаграмма позволяет определить:

☉ Магнитные свойства молекул

☉ Порядок (**кратность**) связи в  
молекуле

$$\text{Порядок связи} = \frac{\Sigma e_{\text{связ}} - \Sigma e_{\text{разр}}}{2}$$

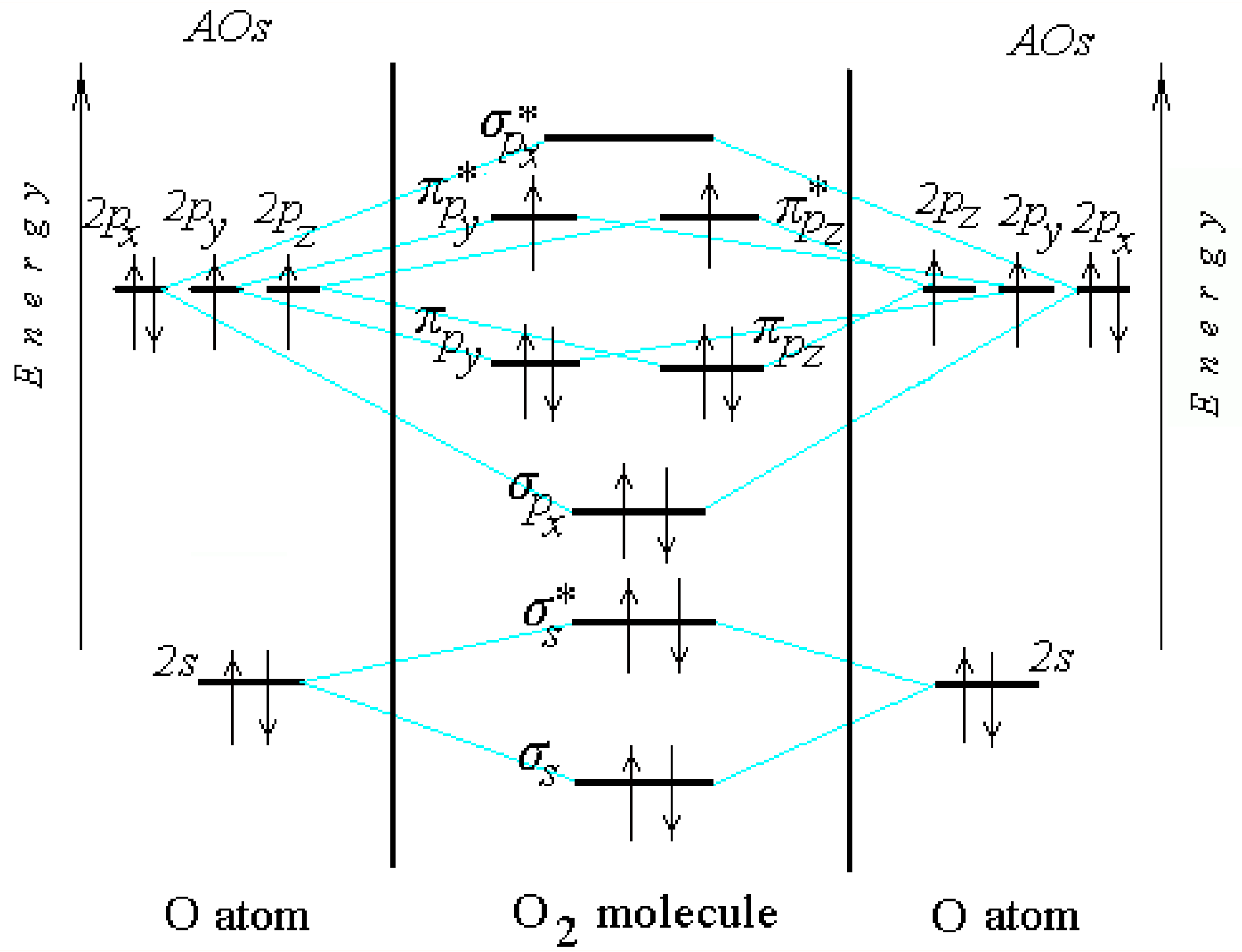
☉ Типы и полярности (**σ, π**)

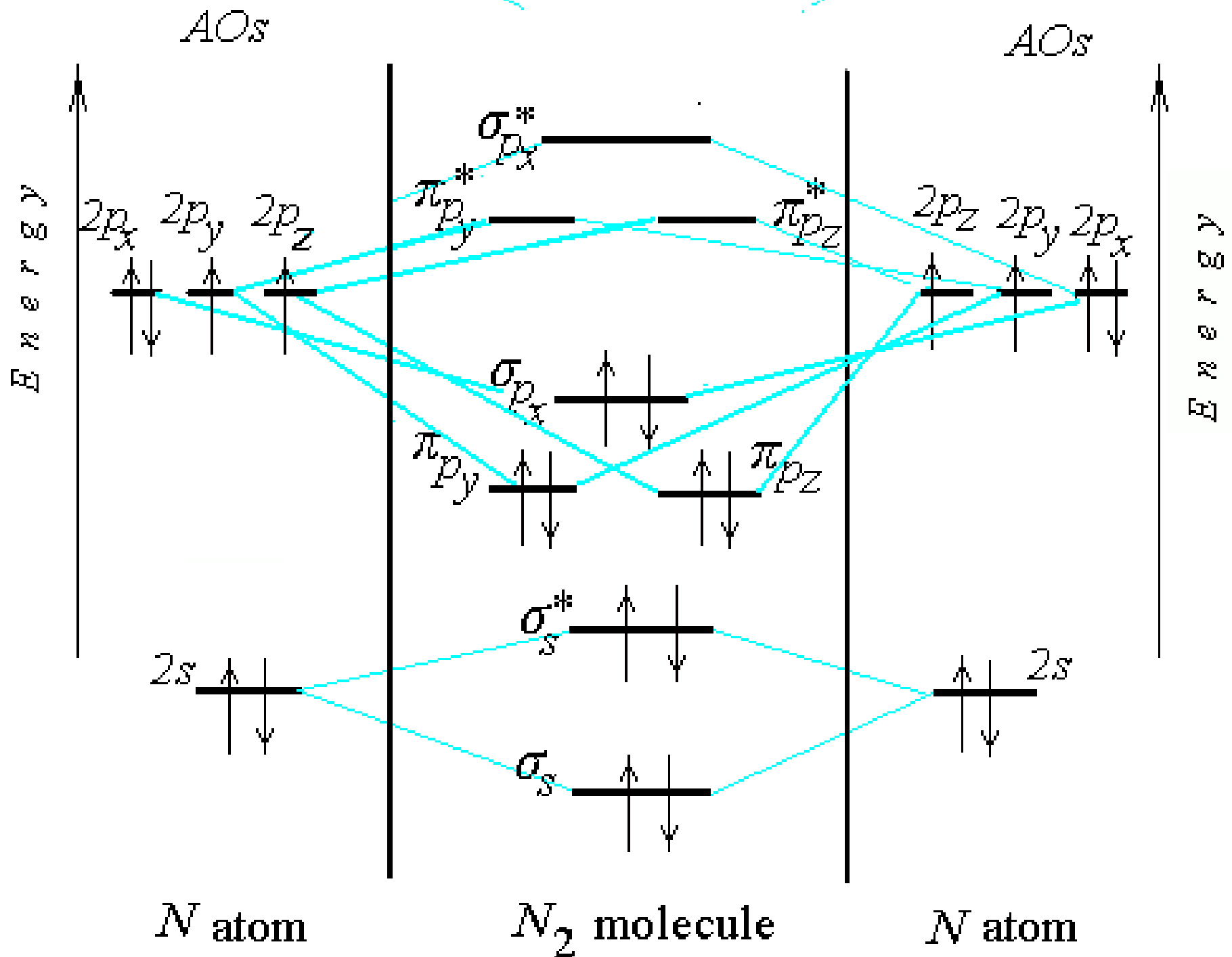
# Изоэлектронные частицы



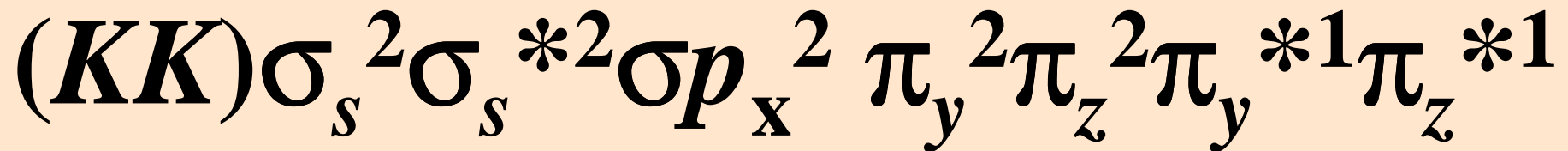
имеют **одинаковый** набор МО,  
**одинаков. энергетическую**  
**последовательность и**  
**заселенность** электронами,  
**одинаковый порядок** связи



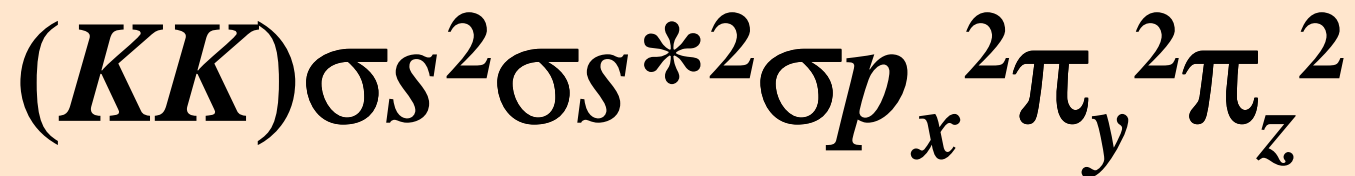


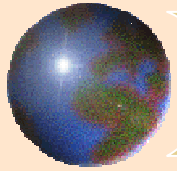


# Электронная формула молекулы



Обозначение *(KK)* относится к  
внутренним электронам в атомах





# *Недостатки теории МО*

1) Переоценка эффекта

делокализации

2) Слабая связь с

химической традицией

# Лекция 11



# Ионная связь

✿ Это предельный случай полярной ковалентной связи, когда степень ионности  $> 50\%$  или  $\Delta\text{ЭО} > 1,9$

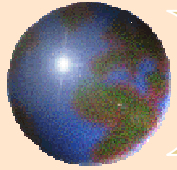
✿ Примеры:

✿ MgO- связь ионная

$\text{ЭО}_{\text{Mg}}=1,2$ ;  $\text{ЭО}_{\text{O}}=3,5$ ;  $\Delta\text{ЭО} = 2,3$ ;  $i=65\%$

✿ HCl- - ионно-ковалентная

$\text{ЭО}_{\text{H}} = 2,1$ ;  $\text{ЭО}_{\text{Cl}} = 3,0$ ;  $\Delta\text{ЭО} = 0,9$ ;  $i=20\%$



# Эффективный заряд иона

- это **реальный заряд** иона в кристаллической структуре

**Степень ионности связи** определяется как **отношение** величины **эффективного** заряда иона к его **формальному** заряду:

$$i = q_{\text{эфф}}/\omega$$

$\omega$  – **степень окисления атома** (формальный заряд иона)

# Энергия ионной связи

определяется электростатическим  
(кулоновским) взаимодействием

$q$  – заряды,  $R_0$  – расстояние между К и А,

$\rho$  – коэффициент, учитывающий **отталкивание**  
ядер и электронов

$$E_{\text{кул}} = - \frac{q_K \cdot q_A}{R_0} \left( 1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$



## ❖ Ионные кристаллы

- ❖ В соединениях с **большой** долей ионности связи возникают не молекулы, а твердые тела с ионным кристаллическим строением – это следствие **ненасыщаемости** связи.
- ❖ Взаимодействие иона со всеми другими учитывается постоянной **Маделунга** –  $\alpha_M$ , зависящей от кристаллической структуры

$$E_{\text{Кул}} = - \frac{\alpha_M \cdot q_K \cdot q_A}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

## Энергия кристаллической решетки ( $U_{\text{реш}}$ )

включает, кроме  $E_{\text{кул}}$ , энергии образования  $K$  и  $A$  из **простых веществ**: (например, энергию испарения  $K$  и энергию диссоциации молекул  $A_2$ ):

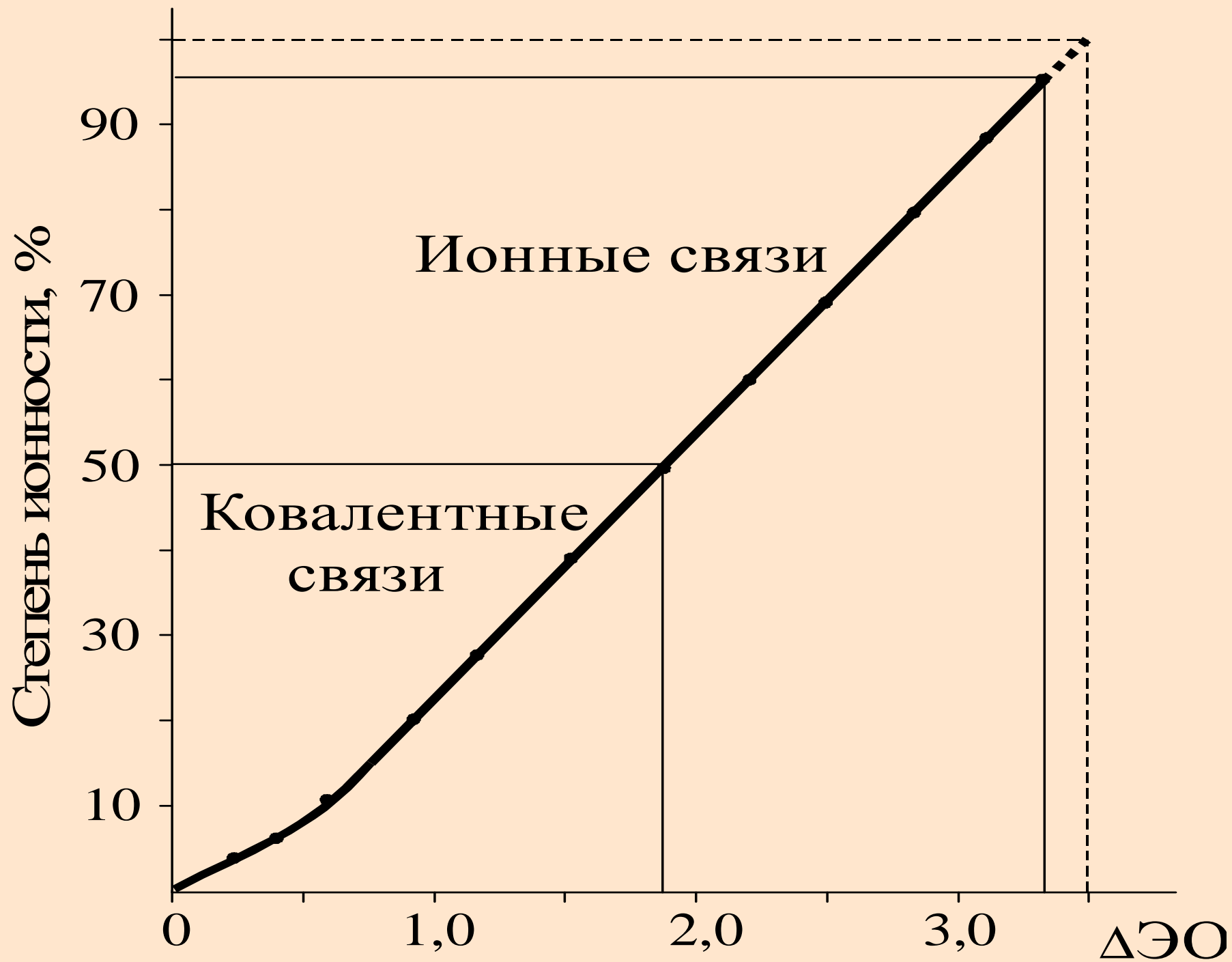
$$U_{\text{реш}} = E_{\text{Кул}} + E_{\text{срод}}(A) - E_{\text{ион}}(K) - E_{\text{исп}}(K) - E_{\text{дисс}}(A_2)$$

☀ **Уреш** **возрастает** с увеличением заряда ионов и **уменьшением** их радиусов,

☀ **Уреш** - такого же порядка величина, что и энергия **ковалентной связи** ; это объясняет **прочность** многих ионных кристаллов, их **высокие** температуры плавления и кипения

# Уреш, Тпл, Ткип ионных кристаллов

Кристалл	Уреш.	Тпл.	Ткип.
LiF	1024	1120	1954
NaCl	774	1073	1738
KCl	730	1043	1680
KBr	678	1013	1656
CsCl	646	918	1573
MgF <sub>2</sub>	2920	1536	2500
CaF <sub>2</sub>	2620	1691	2780
CaCl <sub>2</sub>	2240	1055	1900
BaF <sub>2</sub>	2315	1593	1247



☀ **Структура ионных молекул и кристаллов определяется зарядами ионов и их размерами**

☀ **Ионные молекулы могут быть только 2-х видов  $AB$  и  $AB_2$ , т.к. степень ионности уменьшается с увеличением  $n$  ( $AB_n$ )**

# Координационное число

- ❖ Структура ионных кристаллов зависит от координационных чисел (К.ч.), которые зависят от **относительных размеров ионов**
- ❖ ( $r_{\kappa}/r_a$  - числа **Магнуса**)

$$K .ч. = f \left( \frac{r_{\kappa}}{r_a} \right)$$

# Числа Магнуса и координационные числа в ионных кристаллах

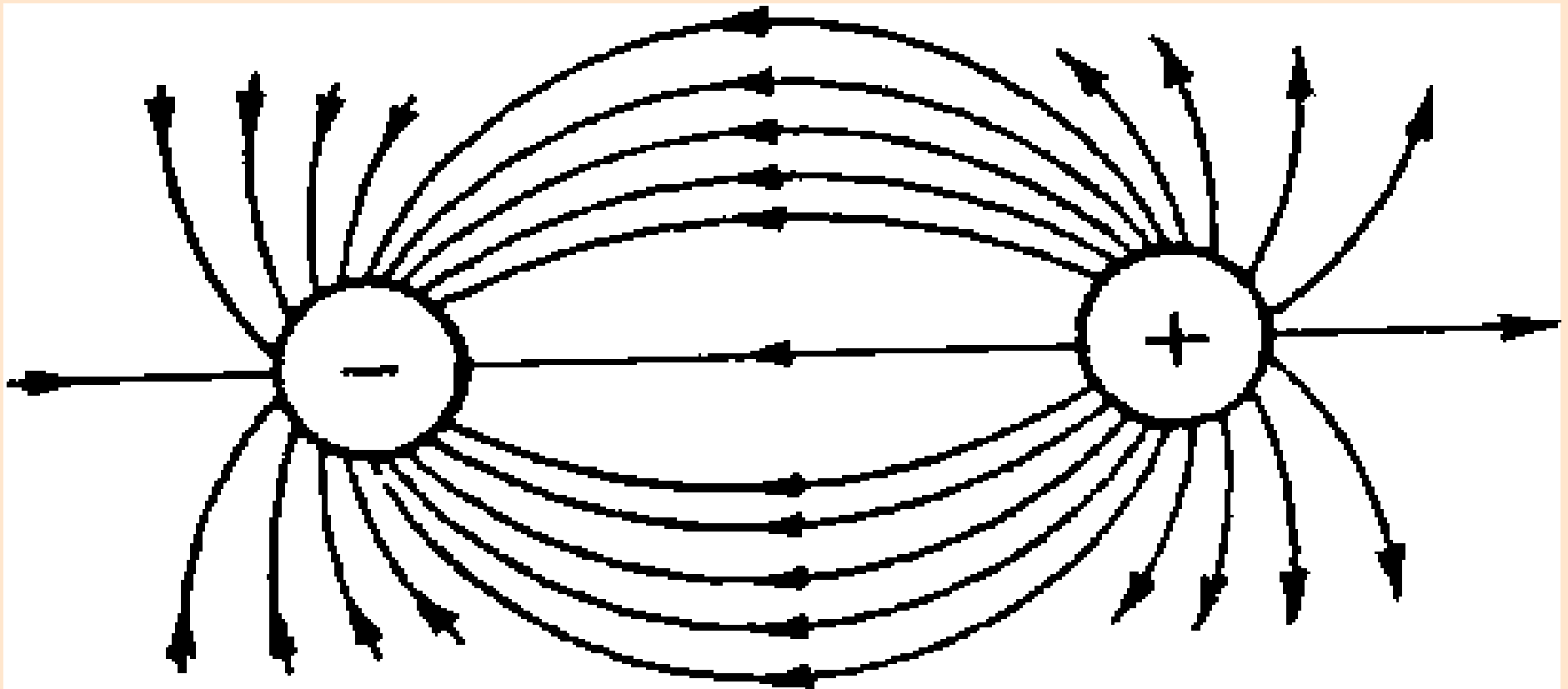
$r_k/r_a$	К.ч. $K^+$
$< 0,155$	2
$0,155 \div 0,225$	3
$0,225 \div 0,415$	4
$0,415 \div 0,732$	6
$0,732 \div 1,00$	9
1,00	12



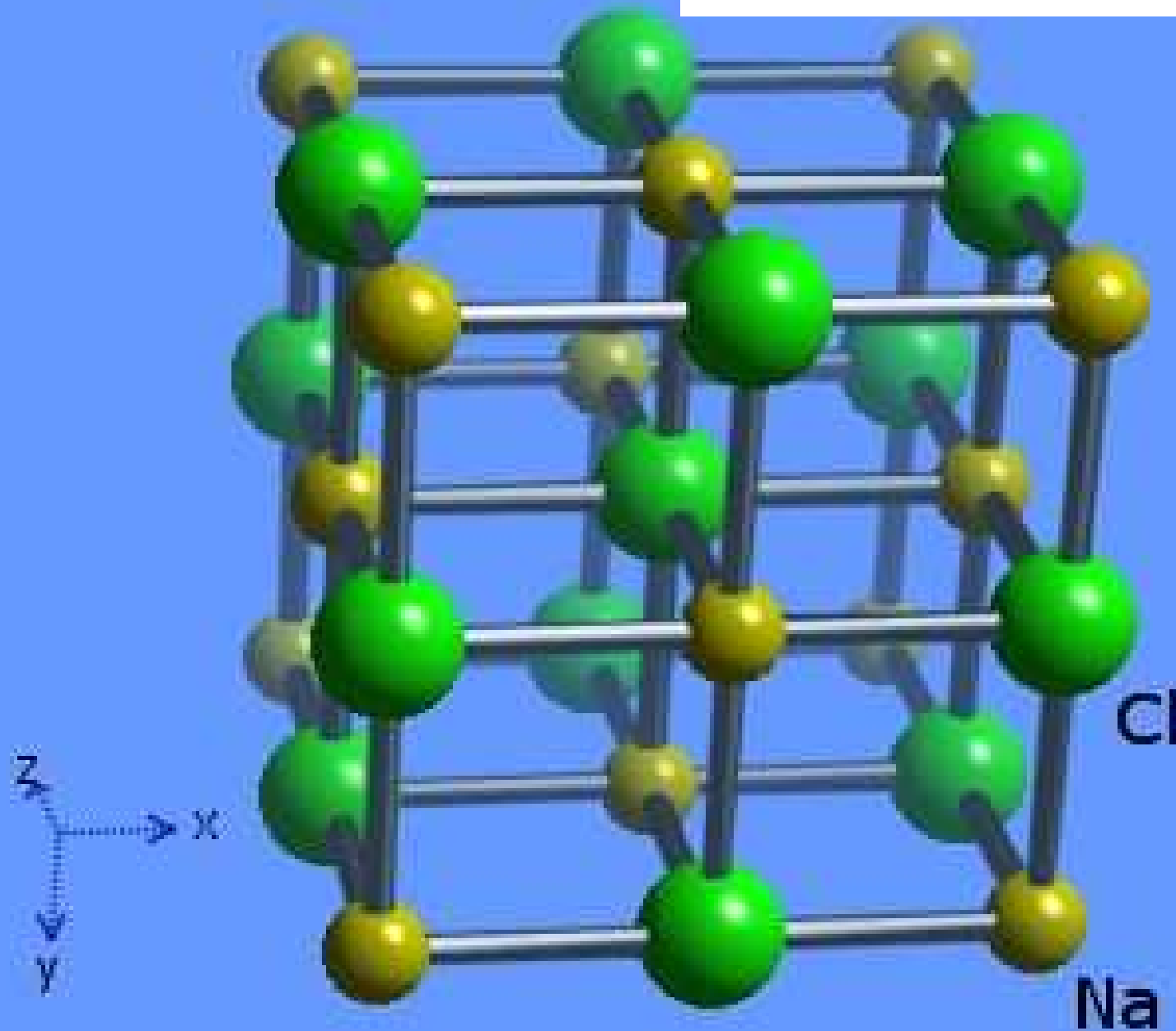
# **Свойства ионной связи**

# Ненаправленность и ненасыщаемость

- ❖ **Ненаправленность** (**одинаковое** действие во всех направлениях) - свойство сил **электростатического** взаимодействия
- ❖ **Ненасыщаемость** – следствие ненаправленности и слабого экранирования ЭП; энергия взаимодействия зависит только от **расстояний** между ионами и их **зарядов**
- ❖ **Координационное число** – количество **ближайших** соседей – ограничивается только их размерами и зарядами (см. числа Магнуса)



# NaCl



☀ **Ионные соединения при обычных условиях – твердые и прочные, но хрупкие вещества**

☀ **При плавлении и растворении в воде они распадаются на ионы (электролитическая диссоциация) и проводят электрический ток, т.е. являются электролитами**

# Поляризация

- ❖ Это влияние друг на друга ионов, которое приводит к деформации электронных оболочек
- ❖ Причина - действие электрического поля, создаваемого соседними противоположно заряженными ионами
- ❖ В результате электронная оболочка смещается в сторону соседнего иона и деформируется

**□ Поляризуемость -**  
**деформация электронного**  
**облака в электрическом поле**

**□ Поляризующая способность -**  
**деформирующее влияние на**  
**другие ионы**

**Поляризуемость иона**  
**возрастает с увеличением**  
**размеров иона**

**Li<sup>+</sup> – Na<sup>+</sup> – K<sup>+</sup> – Rb<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup>**

**F<sup>-</sup> – Cl<sup>-</sup> – Br<sup>-</sup> – I<sup>-</sup>**

радиус **увеличивается**  
поляризуемость **возрастает**

**$r_{\text{кат}} < r_{\text{ат}} < r_{\text{ан}}$**

**поэтому поляризуемость анионов**  
**выше** поляризуемости катионов



# Поляризуемая способность и поляризация ионов

☼ зависит от заряда, размера и  
типа иона – в соответствии с

## Правилами Фаянса

☼ 1. Чем  $>$  заряд иона, тем  $>$  его  
поляризующее действие и  $<$   
поляризация

☼ 2. При одном и том же заряде  
поляризующее действие иона  
тем  $>$ , чем  $<$  его размеры;  
поляризация тем  $>$ , чем  $>$  размер

✚ **3. Катионы *d*-эл-тов** обладают (при одном и том же заряде и близком радиусе) **большей** поляризующей способностью и **больше** поляризуются, чем катионы *s*- и *p*-элементов

✚ Поляризуемость коррелирует с **размером** иона ( $\sim r^3$ ), а поляризующая способность (действие) – с отношением  **$q/r$**  (**обобщённый потенциал иона**)

# Влияние поляризации на свойства соединений

## Пример 1

### Влияние *на окраску*

- ☉ Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  имеют близкие размеры и **бесцветны**; ион  $\text{I}^-$  **бесцветен**
- ☉ Соединение  $\text{CaI}_2$  **бесцветно**, а  $\text{HgI}_2$  – **окрашено** (в оранжевый цвет)
- ☉ Причина -  $\text{Hg}^{2+}$  обладает **большей** поляризующей способностью (3-е правило Фаянса) – более ковалентная связь, электроны смещены к катиону

## Пример 2

❖  $\text{AgCl}$  **хуже** растворим в воде, чем  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$

## Причина

❖ более **сильное поляризующее** действие  $\text{Ag}^+$  (3-е правило **Фаянса**) на  $\text{Cl}^-$ ; в результате становятся более **ковалентными** связи, что **ухудшает** условия для диссоциации и растворимость в воде **уменьшается**

## Пример 3

- ❖ Оксокислоты **менее устойчивы** при нагревании, чем их соли
- ❖ **Причина** – более **сильное**, чем у других катионов **поляризующее** действие  $H^+$ . Внедряясь в анион, протон **снижает** его заряд, **ослабляет** в нем хим. связи, поэтому кислоты легко разлагаются на воду и оксид

# Металлическая связь

- ✿ образуется в металлах и их сплавах  
Осуществляется между ионами атомов металлов и **делокализованными** электронами в кристаллич. решетке
- ✿ **Причина:** невысокие  $E_{\text{иониз}}$  металлов, наличие пустых (**электродефицитность**) ВАО делает возможным перемещение электронов по **всему объему** кристалла
- ✿ **Свойства:** **ненасыщаемость** и **ненаправленность** связей ( $\rightarrow$  кристаллы с **плотнейшей** упаковкой) и **пластичность**, **высокая** тепло- и электропроводность

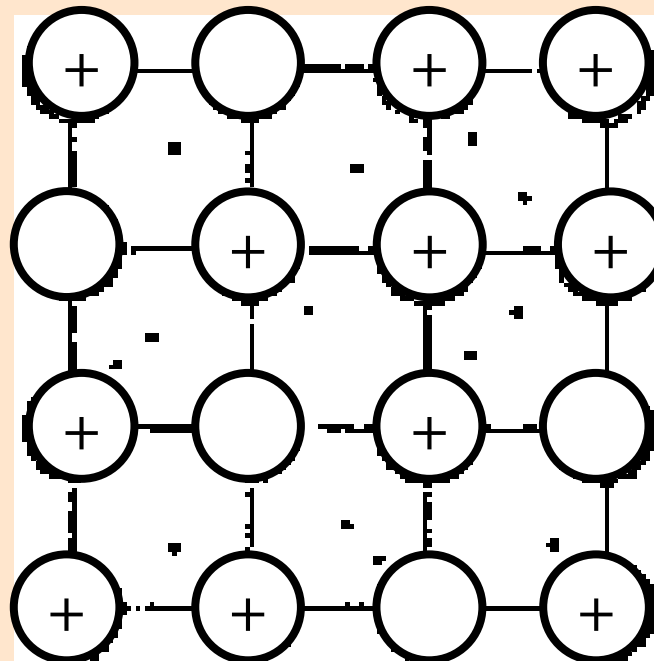
☼ **Природа металлической связи**  
**связана с обобществлением**  
**(делокализацией) валентных**  
**электронов; делокализация**  
**заряда приводит к понижению  $E$**

☼ **валентные электроны могут**  
**переходить с одной орбитали на**  
**другую вследствие**  
**электронодефицитности ВАО**

# Теория электронного газа

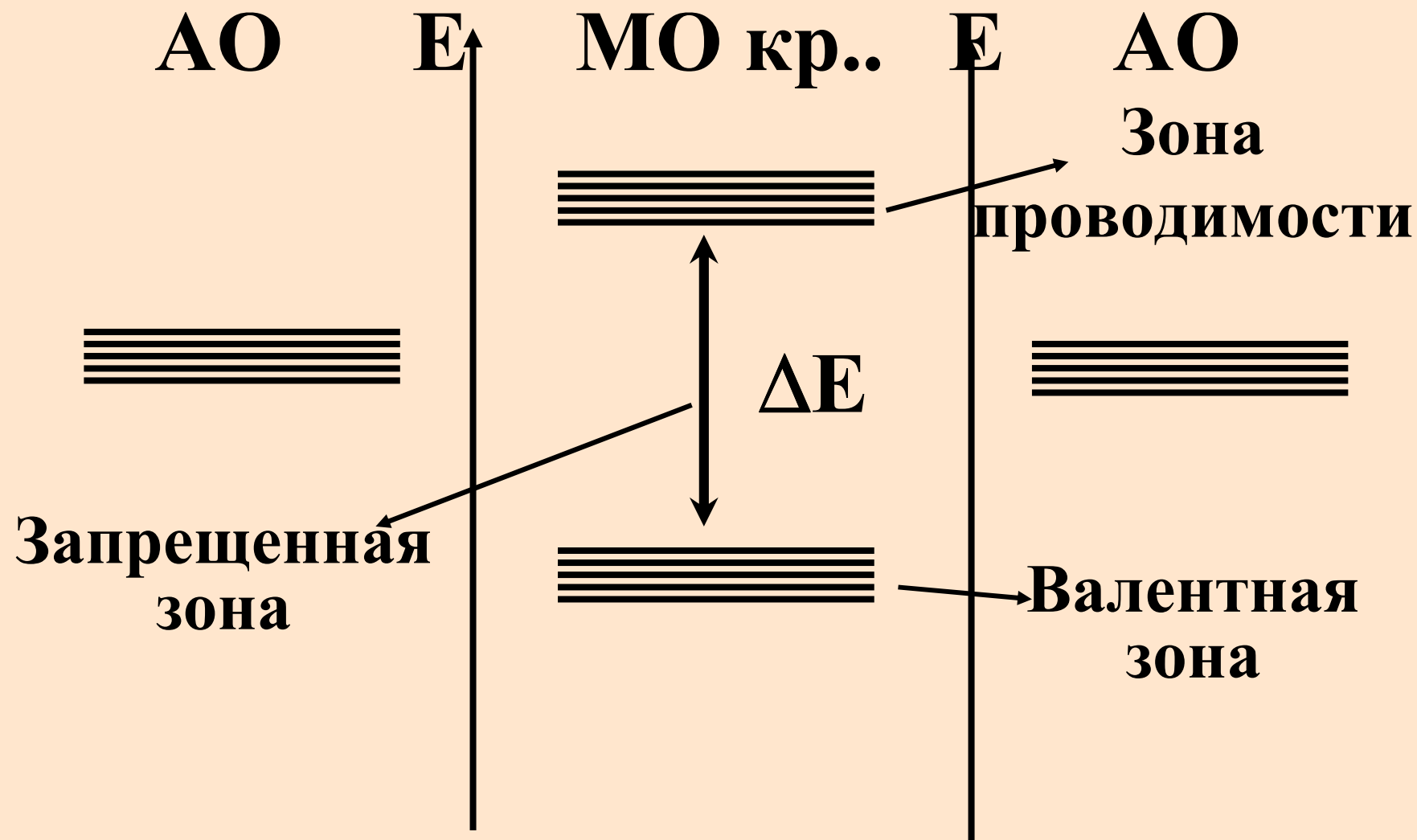
## Основные положения

- Все ВЭ **свободны** (электронный газ)
- Ионы  $M(+)$  образуют **кристаллическую решетку**
- Между электронным газом и «+»-ионами действуют **силы притяжения**





# Метод МО – Зонная теория



$\Delta E$  – ширина запрещенной зоны

☉  $\Delta E = 0$  – для металлов

☉  $\Delta E \geq 4,0$  эВ – для неметаллов

☉  $\Delta E$  от 0 до 4,0 эВ – для  
полупроводников

☉ В случае d и f -металлов имеет место дополнительное ковалентное d-d и f-f взаимодействие → увеличение  $E_{св}$ , увеличение  $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$  и прочности

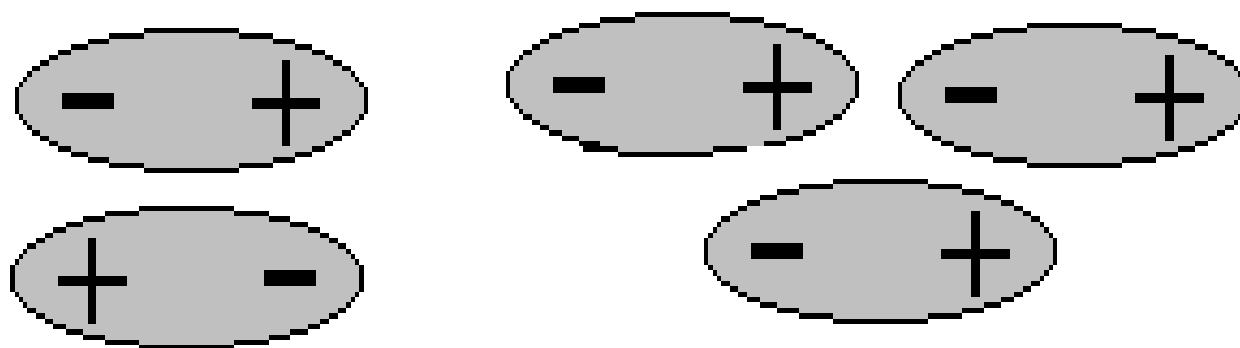
# Межмолекулярные взаимодействия

(силы Ван дер Ваальса)

- Для молекул с замкнутыми электронными оболочками; они обусловлены электростатическим притяжением и отталкиванием ядер и электронов (3 типа).
- Определяют основные физ свойства молекулярных твёрдых веществ :  $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$ , твердость, плотность.

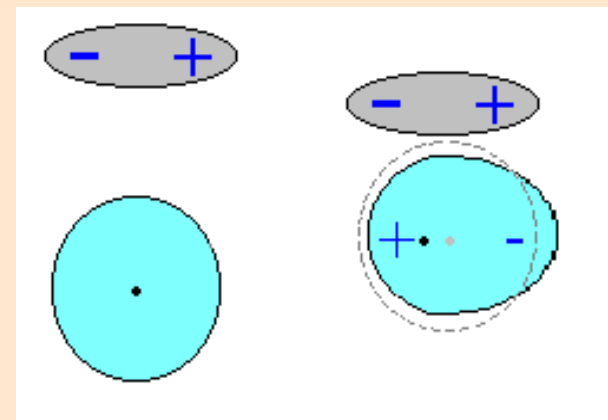
# 1. Ориентационные силы (ОС)

- ОС действуют между близкорасположенными полярными молекулами, противоположно заряженные полюса которых **притягиваются** друг к другу
- Энергия ОС тем  $>$ , чем  $>$  дипольные моменты молекул



❖ **2. Индукционные силы (ИС) возникают между полярной и неполярной молекулами благодаря *поляризуемости* неполярных молекул**

❖ **Электроны и ядра неполярной молекулы смещаются в *противоположных* направлениях под действием электрического поля *полярной* молекулы, образуя *наведённый диполь***



### 3. Дисперсионные силы (ДС)

- ✿ В любых атомах и молекулах возникают **мгновенные диполи** электрон - ядро
- ✿ Мгновенные диполи соседних молекул ориентируются относительно друг друга и **притягиваются**
- ✿ Энергия ДС тем **>**, чем **>**  $M$  ( $n e$ )

# Водородная связь (ВРС)

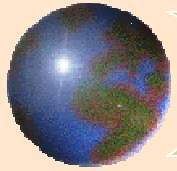
☉ Природа ВРС:

☉ 1) обобщённый потенциал  $H^+ = q/r$  – **самый большой** → доп. поляризация аниона;

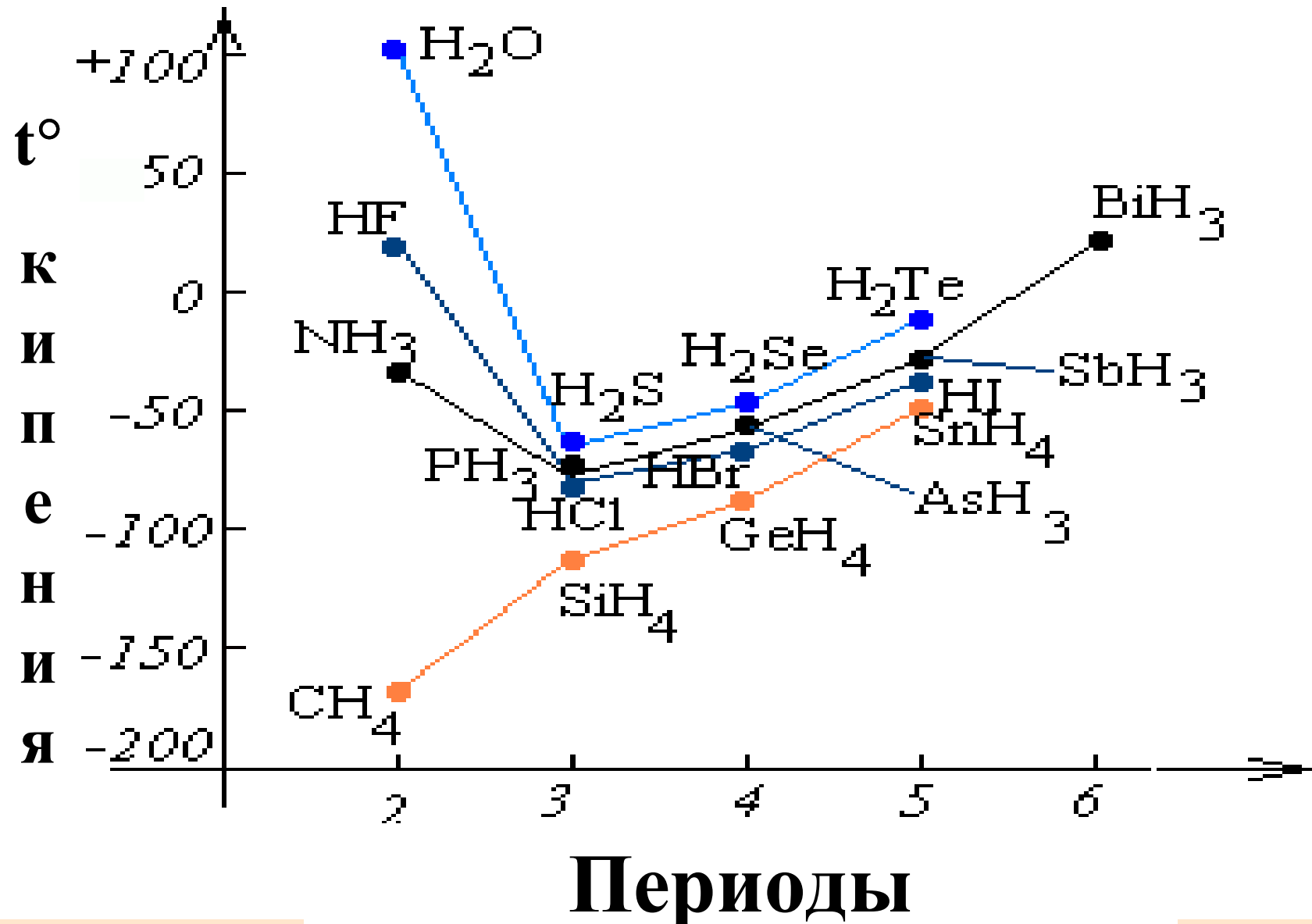
☉ 2) небольшой размер  $H^+$  → с эл.ст. точки зрения **выгодно** образование **линейной** структуры  $\text{Э}^- - \text{H}^+ - \text{Э}^-$

☉ 3) МО → **трёхцентровая** связь Э-Н-Э;

☉ Водородную связь обнаружили по зависимостям  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  от  $Z$

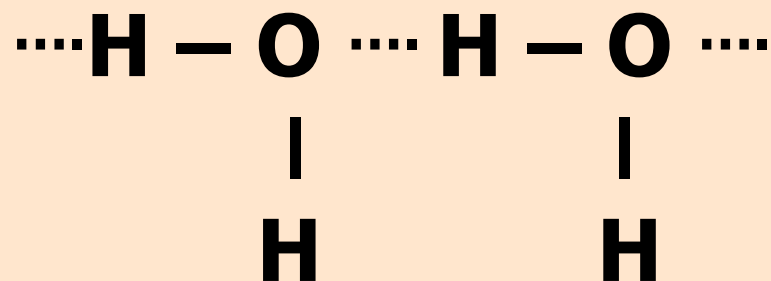


# Водородная связь



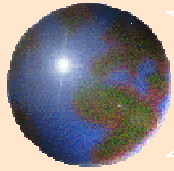


*Схема образования водородной  
СВЯЗИ между молекулами  
в HF и H<sub>2</sub>O*



## Свойства водородной связи

- ✚ **Направленность и насыщаемость:**  
угол Э-Н-Э =  $180^\circ$ , к.ч. = 2
- ✚ **Энергия водородной связи (5...40 кДж/моль) примерно на порядок ниже энергии хим.связи и в несколько раз выше энергии межмолекулярного взаимодействия**



# *Виды водородной связи*

- ☉ Межмолекулярная ВРС – в HF, H<sub>2</sub>O, их смеси, в растворах кислородсодержащих кислот и др. – **повышает** T<sub>ф.п.</sub>
- ☉ Внутримолекулярная ВРС в некоторых органических соединениях, например, в орто-нитрофеноле – между атомами кислорода нитрогруппы и гидроксила, что **понижает** T<sub>пл</sub> до 46<sup>0</sup>C (от 115<sup>0</sup> у пара-нитрофенола с межмолекулярными ВРС )