

**Продолжение
лекции
«Химическая
связь»**

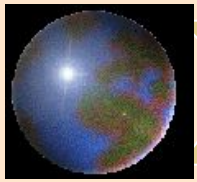
- **Дипольный момент** –
количественная характеристика
полярности связи [Кл·м]

$$\mu = q_{\text{эфф}} \cdot l_{\text{дип}}$$

$q_{\text{эфф}}$ – эффект. заряд,

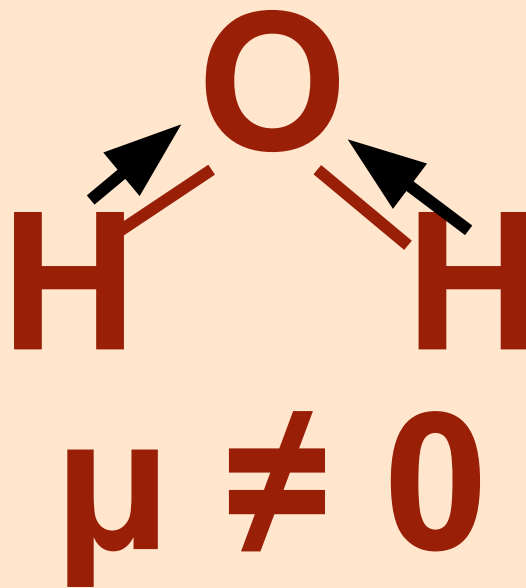
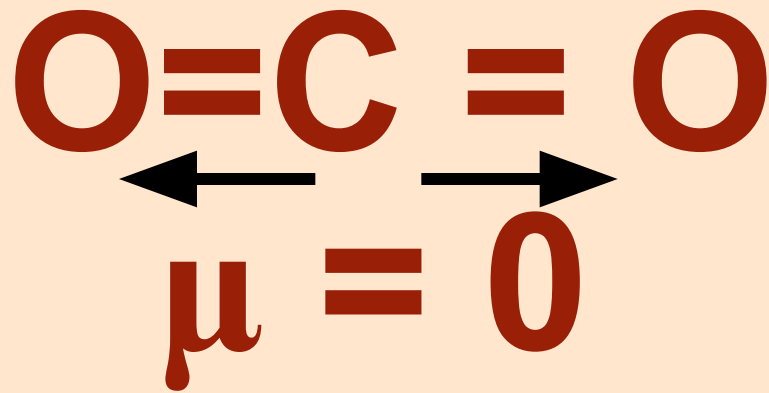
$l_{\text{дип}}$ – длина диполя

- 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**

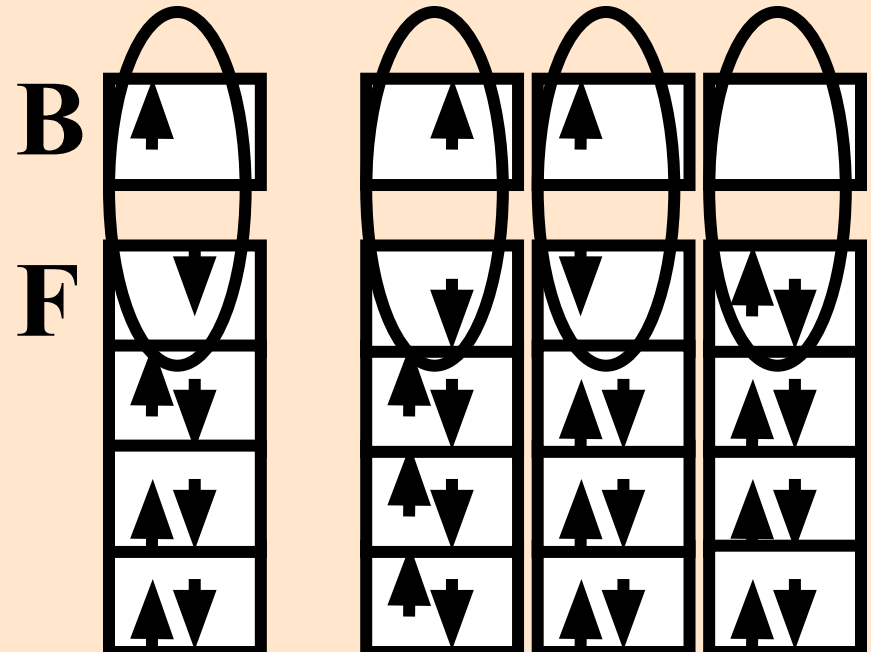
$$\mu_{\text{мол.}} = \sum \mu_{\text{св}}$$



Донорно-акцепторный механизм образования связи

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

- Пример:



- **Кратность хим. связи** - число общих электронных пар, реализующих связь между двумя атомами
- Чем выше кратность связи, тем она прочнее (кратности > 3 не бывает)
- Кратность обусловлена характером перекрывания АО

Молекула	F_2	O_2	N_2
Кратность связи	1	2	3
Е св, кДж/моль	159	494	945

Гибридизация АО

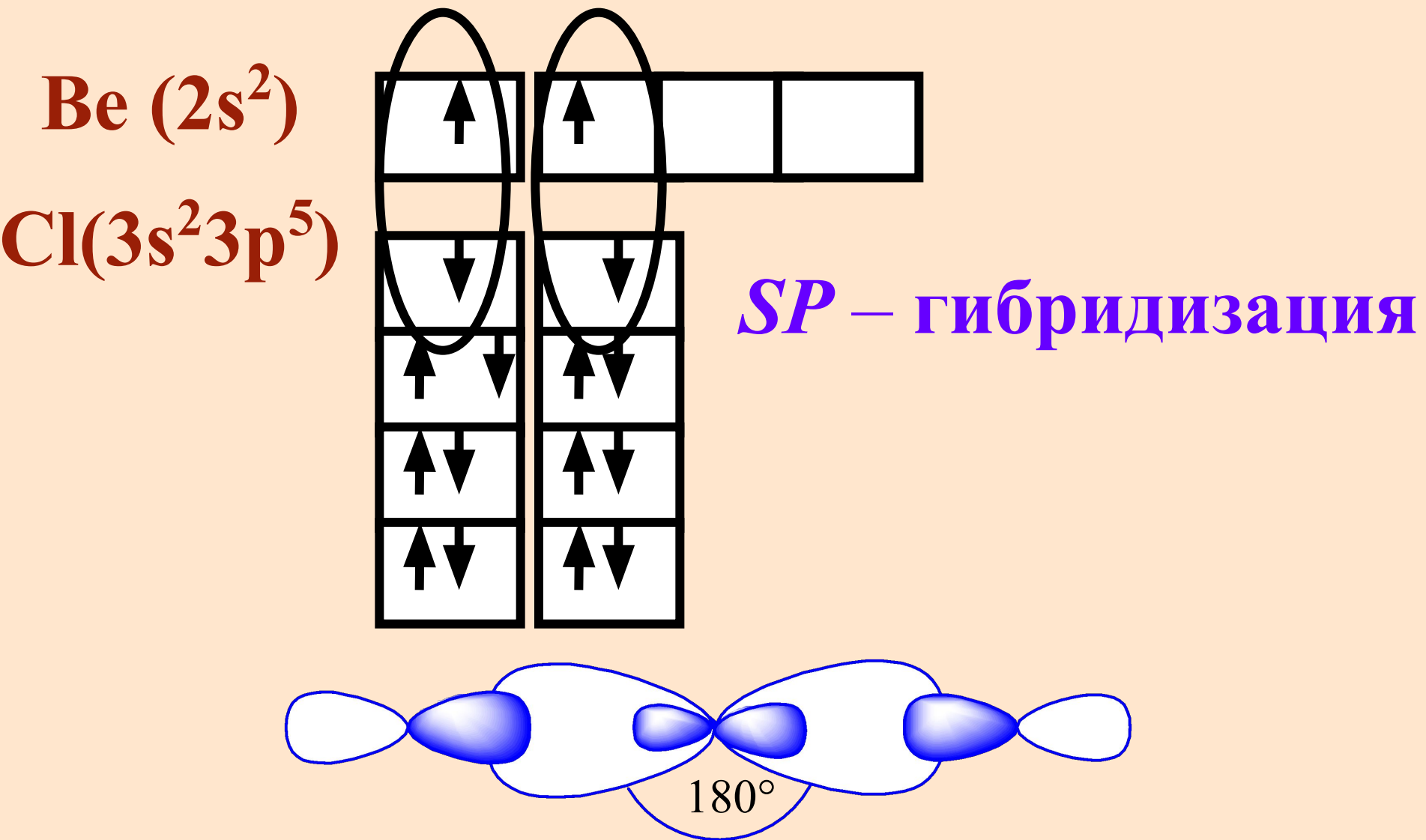
- Это математический прием отыскания новых волновых функций, удовлетворяющих условию равнопрочности образуемых связей и уменьшению энергии

Основные положения гибридизации

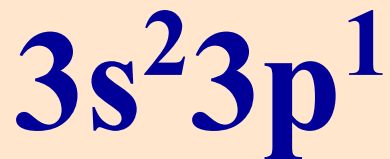
- Гибридизуются только орбитали центрального атома**
- Гибридизуются АО с близкой энергией**
- Число гибридных орбиталей равно суммарному числу исходных орбиталей**

- Гибридные орбитали более вытянуты в пространстве и обеспечивают более полное перекрывание с соседними атомами
- Гибридные орбитали участвуют только в образовании **σ** -связей
- Теория гибридизации объясняет направленность ковалентной связи и геометрическое строение молекул и кристаллов

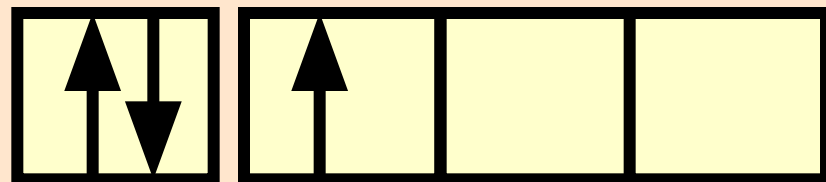
При образовании молекулы BeCl_2 происходит гибридизация АО Be^2



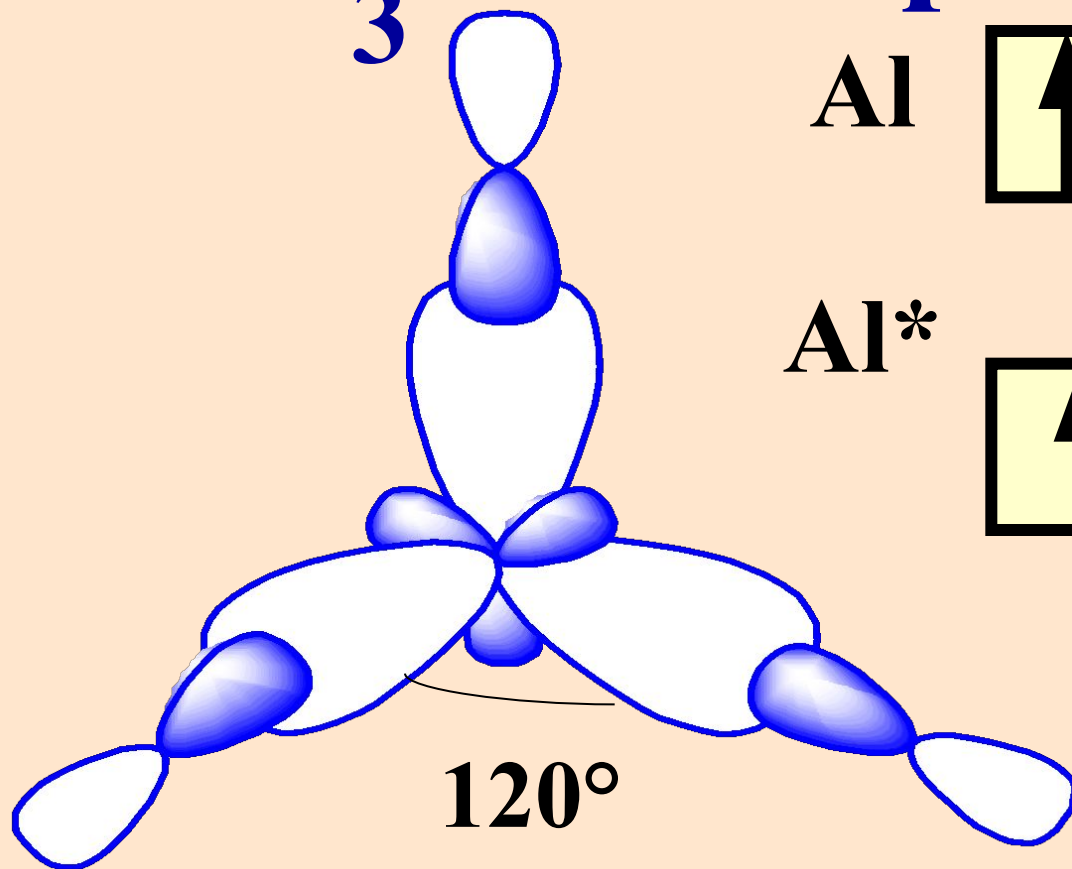
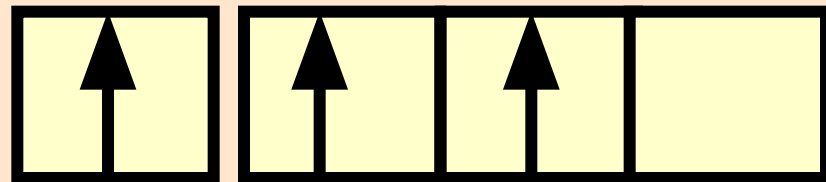
sp^2 - гибридизация



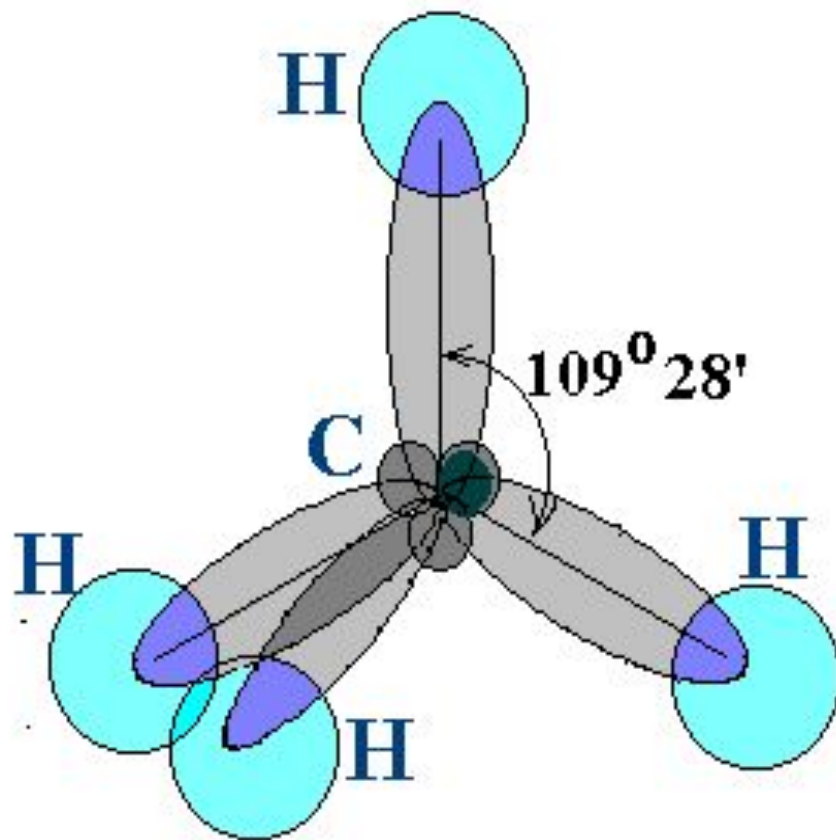
Al



Al^*

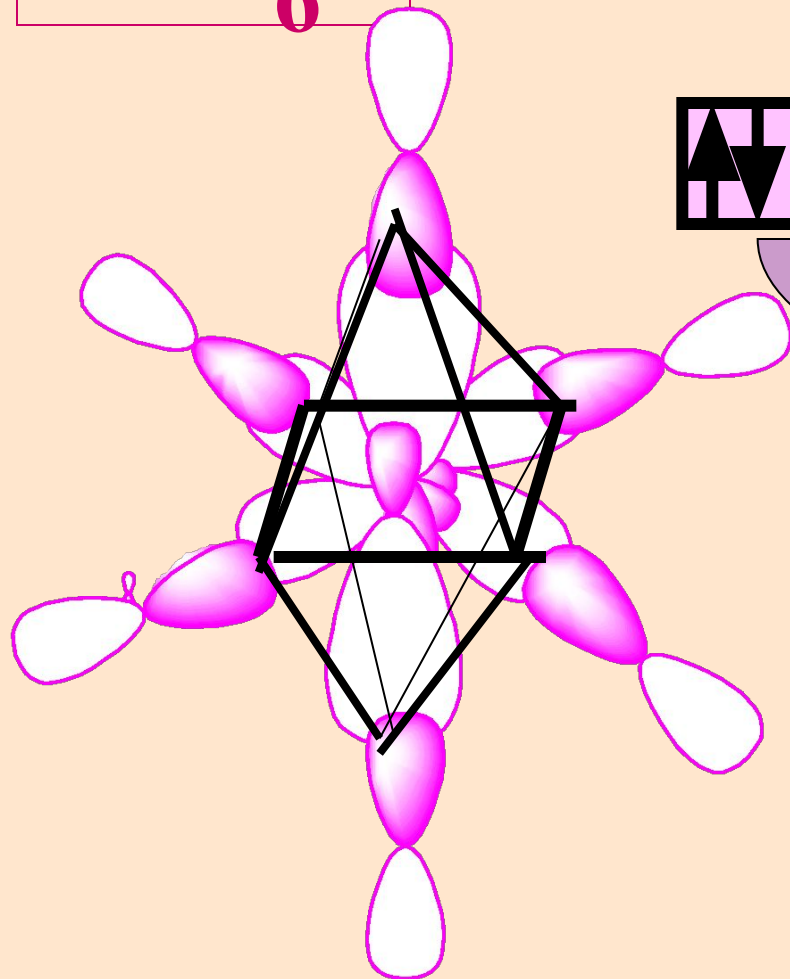


Скелетная и пространственная модели молекулы метана

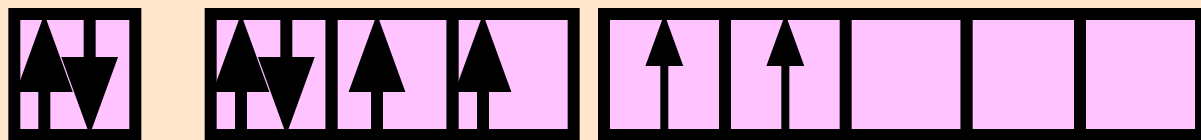


sp^3d^2 – гибридизация

SF_6



S $3s^2 3p^4$



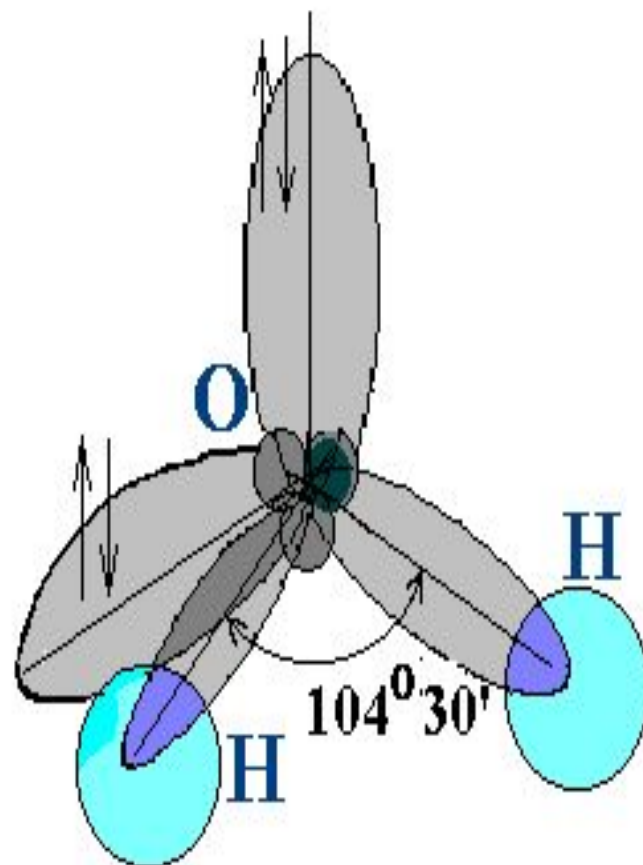
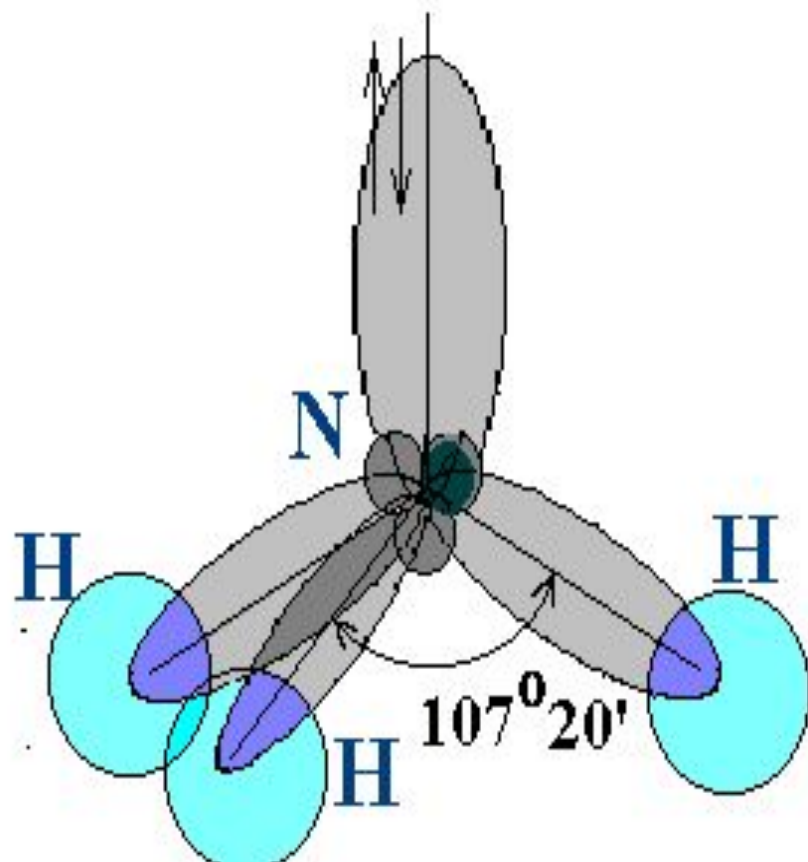
F $2s^2 2p^5$



В гибридизации могут участвовать:

- Одноэлектронные орбитали**
- Орбитали со спаренными электронами**
- Орбитали без электронов**
- Геометрия молекул и валентные углы зависят от типа орбиталей**

- **Орбитали, участвующие в образовании хим. связи наз-ся связывающими**
- **Орбитали, не участвующие в образовании хим. связи наз-ся несвязывающими**



sp^3 - гибридизация

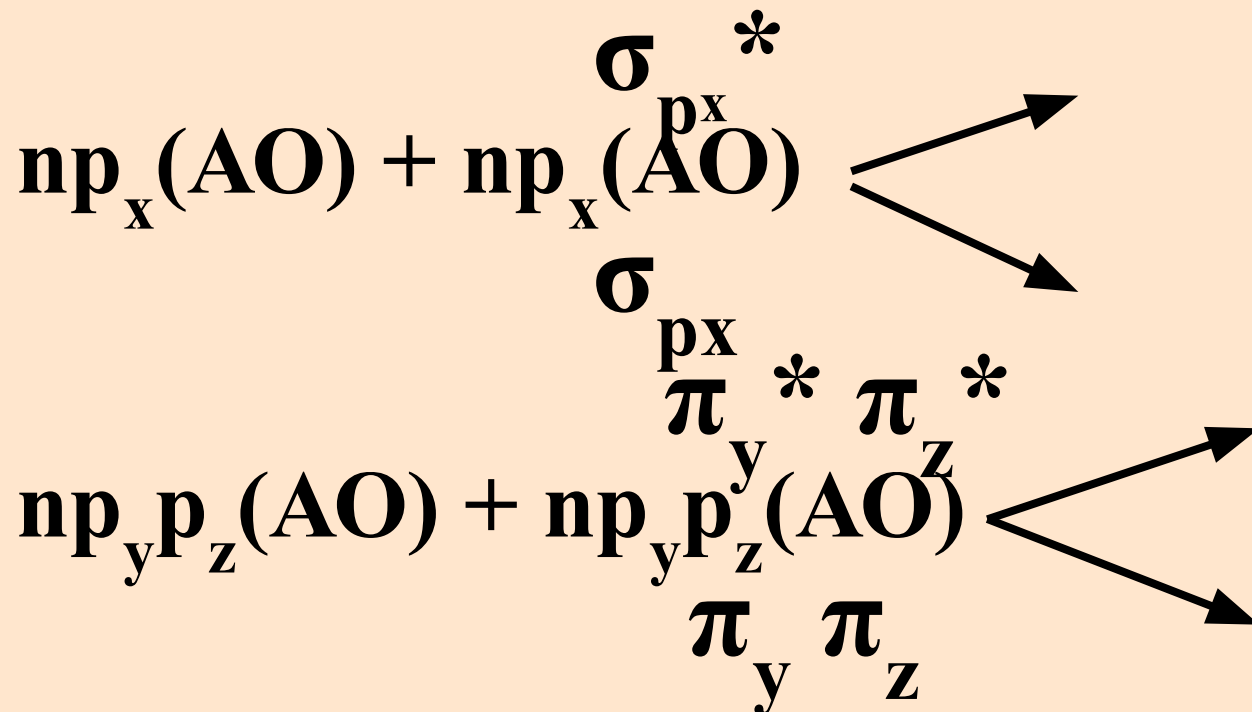
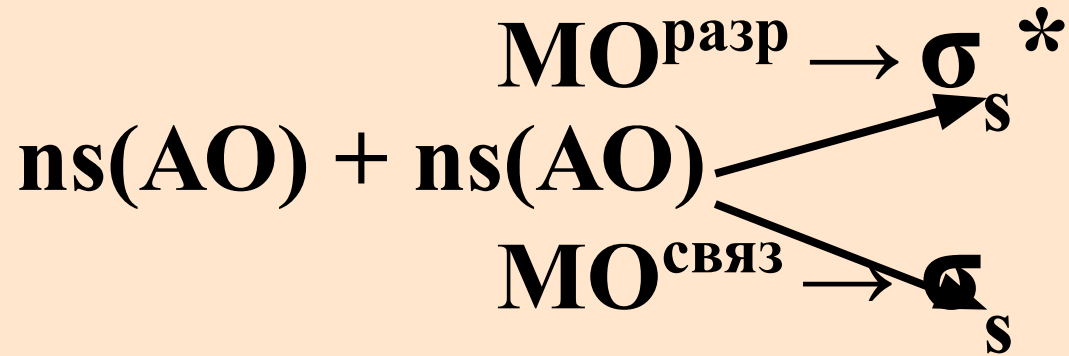
Метод ОЭПВО (метод Гиллеспи)

- (отталкивание электронных пар валентной оболочки)
- Объясняет геометрическое строение молекул с различными орбиталями: связывающими и несвязывающими

Основные положения метода МО

- В образовании хим.св. могут участвовать как пара, так и один электрон
- Состояние электронов в молекулах соответствует принципам $\min$ энергии, Паули и Гунда

- АО должны быть близкими по энергии
- Из n АО образуется n МО



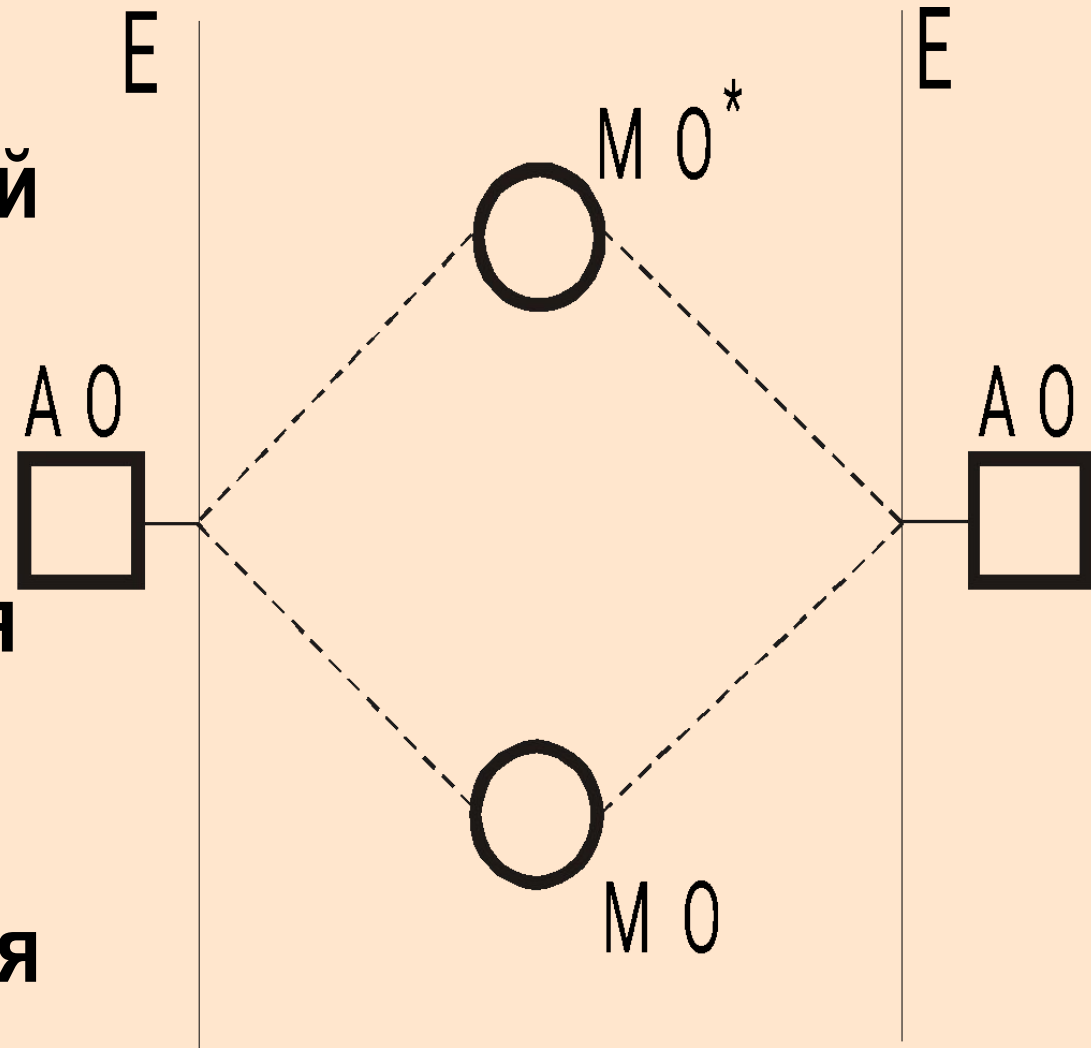
Связывающие и разрыхляющие МО

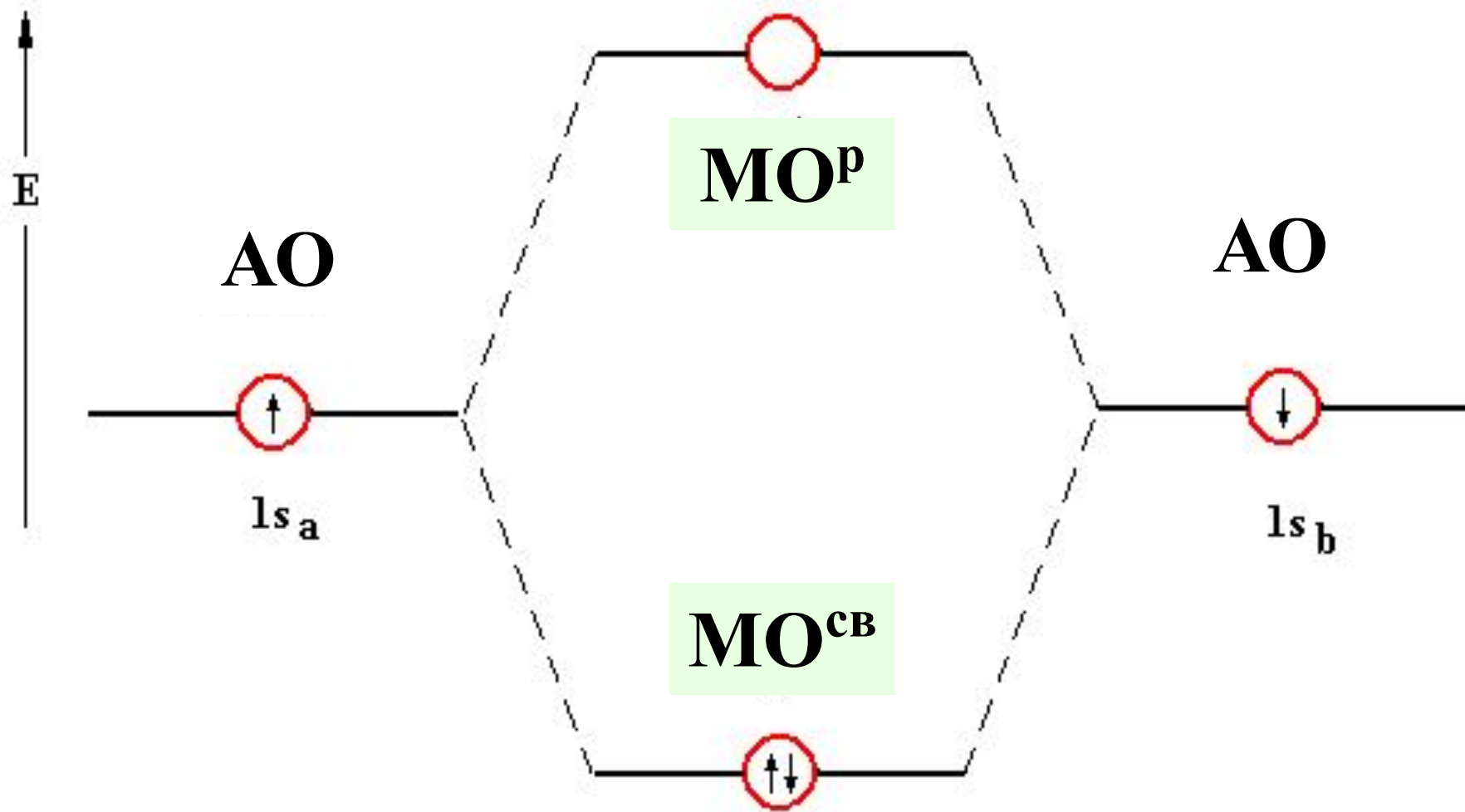
- Для нахождения волновых функций МО используют метод *ЛКАО*

- Из двух перекрывающихся АО образуются две МО

$MO^{св}$ – min энергия

MO^p – max энергия





Энергетическая диаграмма позволяет определить:

- Магнитные свойства вещества
- Порядок (кратность) связи в молекуле

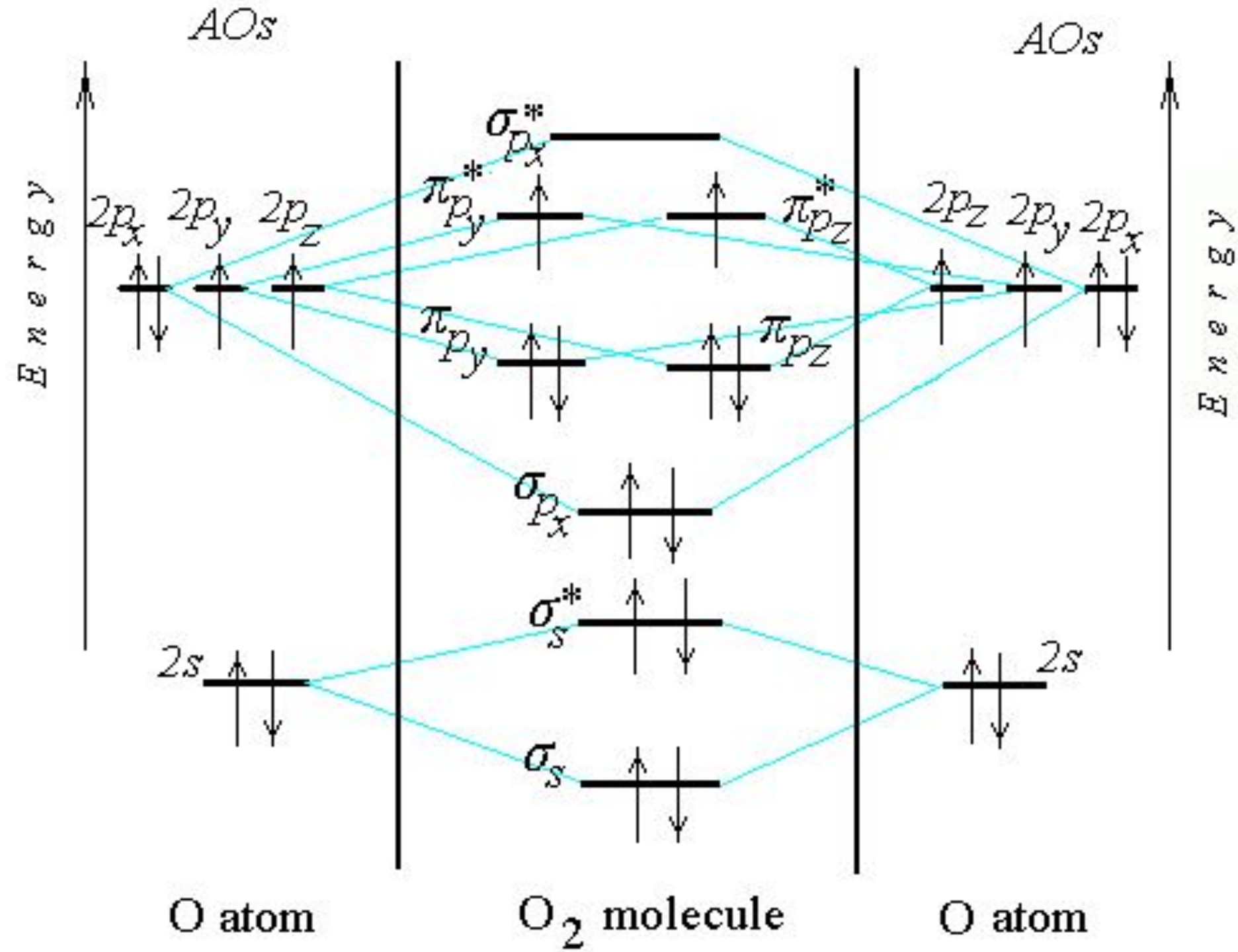
$$\text{Порядок связи} = \frac{\Sigma e_{\text{связ}} - \Sigma e_{\text{разр}}}{2}$$

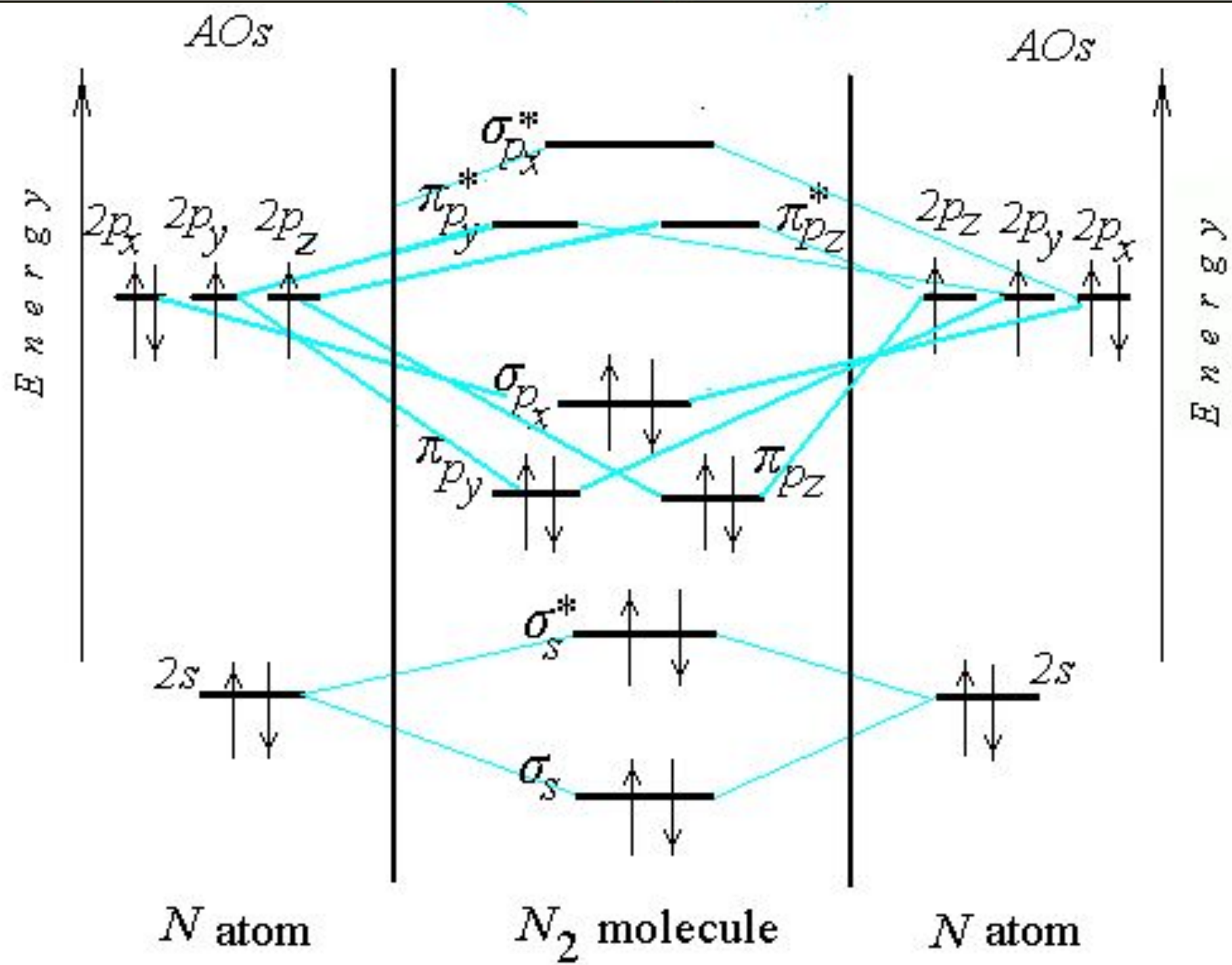
Увеличивается или уменьшается
порядок связи при отрыве или
присоединении электрона

Изоэлектронные частицы

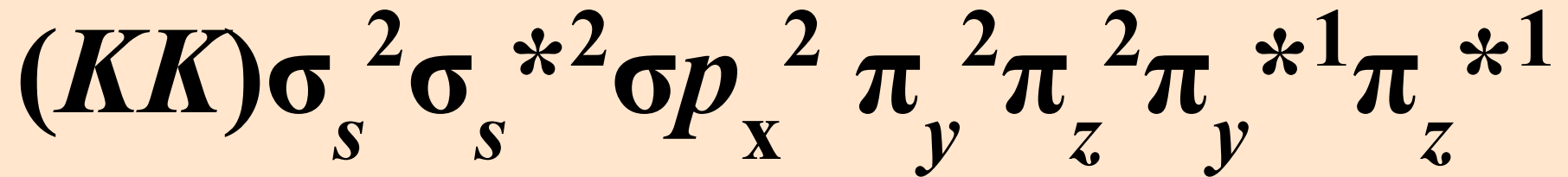
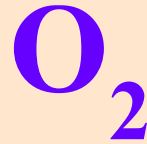
- N_2 , CO , NO^+

**имеют одинаковый набор МО,
их одинаковую
энергетическую
последовательность,
заселенность электронами и
одинаковый порядок связи**

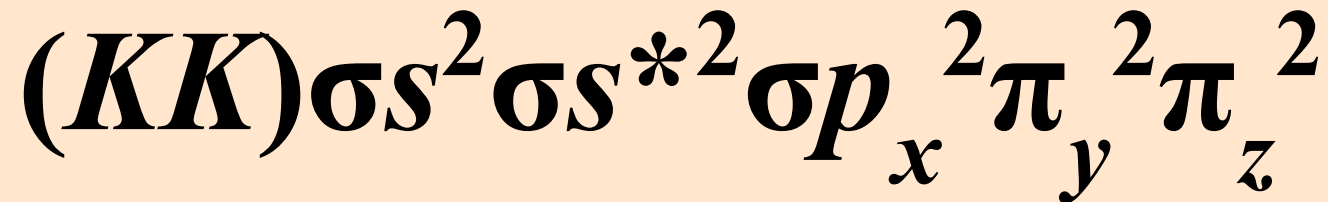




Электронная формула молекулы



Обозначение (KK) относится к
внутренним электронам в O_2



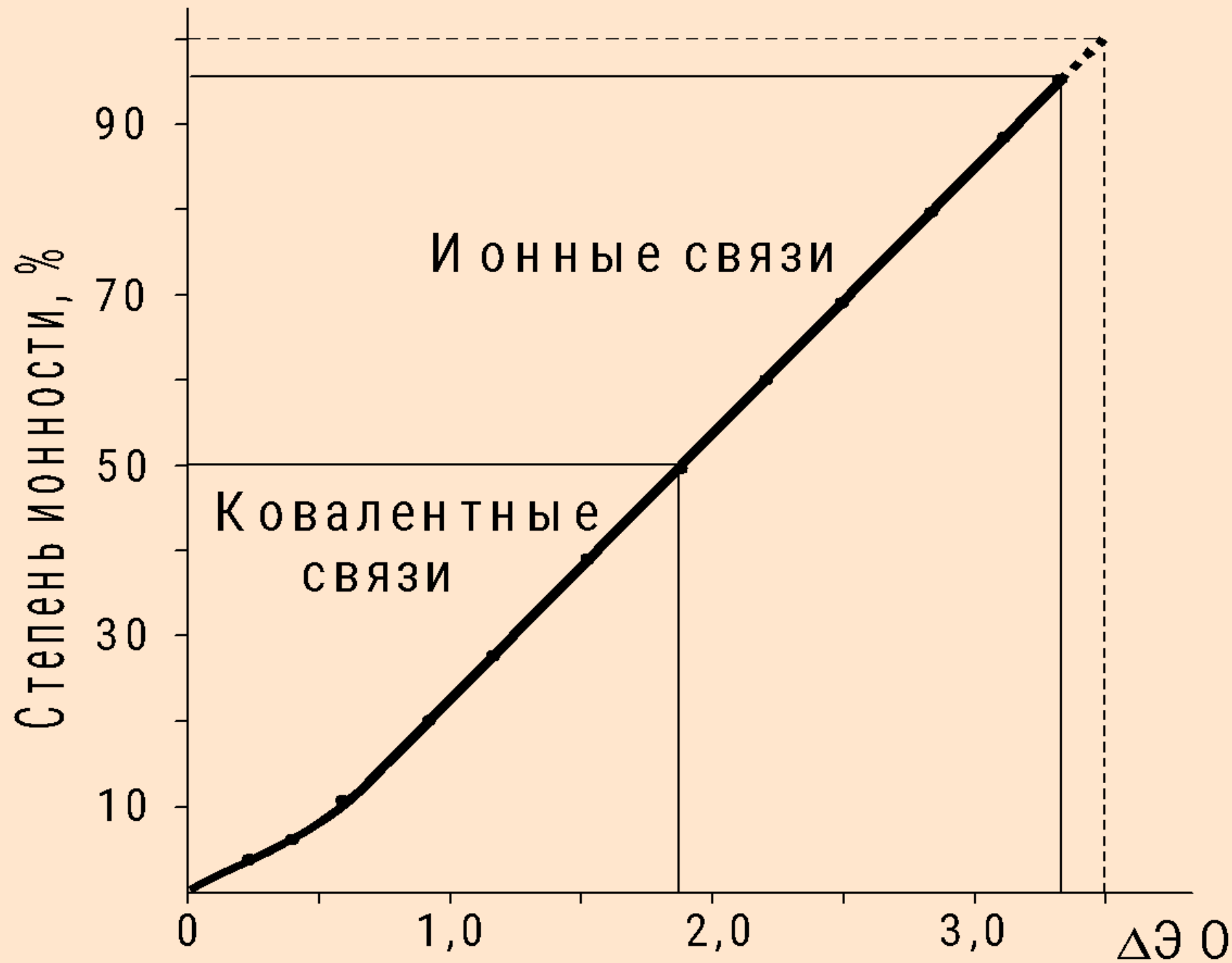
Ионная связь

- Это предельный случай полярной ковалентной связи, когда степень ионности $> 50\%$
- или $\Delta \text{ЭО} > 1,9$
- Пример: $\text{ЭО}_{\text{Mg}} = 1,2$; $\text{ЭО}_{\text{O}} = 3,5$
 $\Delta \text{ЭО} = 2,3$

Ионная связь

- **Энергия связи определяется силами электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов**
- **Ионные соединения состоят из огромного числа ионов, связанных в одно целое силами электростатического притяжения**

- **В соединениях с большой долей ионности связи возникают не молекулы, а твердые тела с ионным кристаллическим строением**



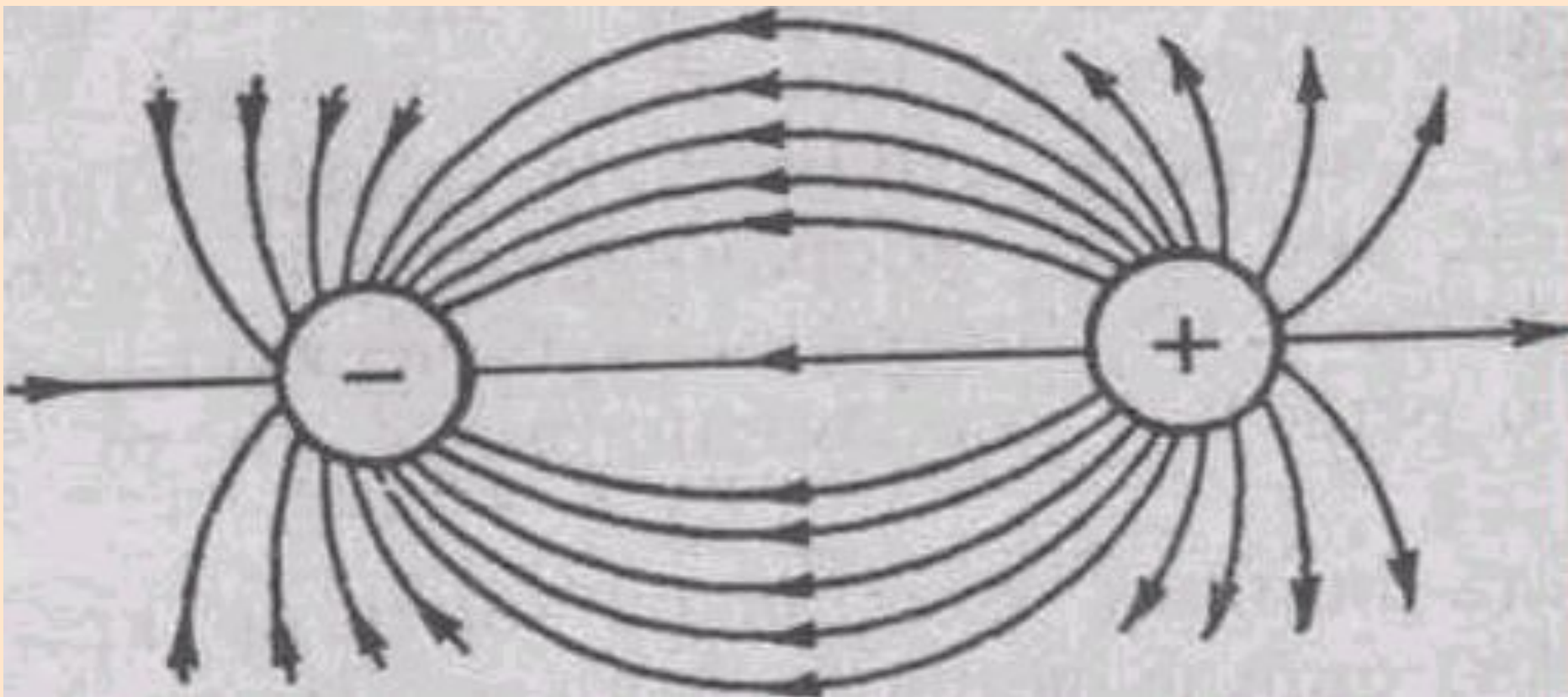
Свойства

ионной связи:

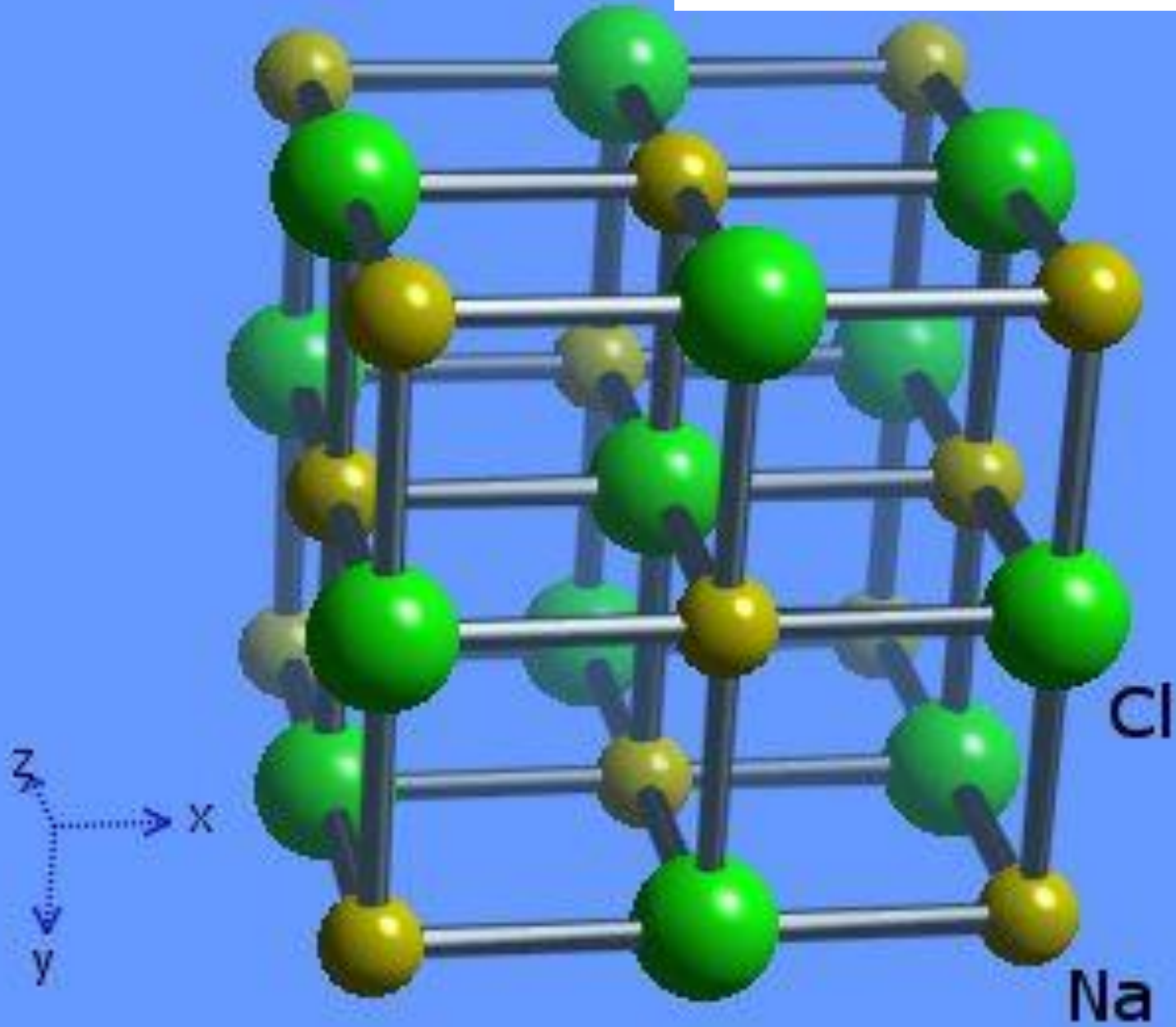
- ненаправленность**
- ненасыщаемость**

Ненаправленность и ненасыщаемость

- В ионном соединении каждый ион притягивает к себе независимо от направления неограниченное число противоположно заряженных ионов из-за сил электростатического взаимодействия
- Взаимное отталкивание противоионов ограничивает их число в окружении каждого иона



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**

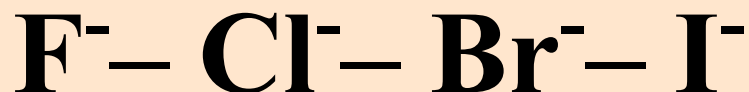
Поляризация

- 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 ув-м размеров иона



радиус увеличивается
поляризуемость возрастает



поэтому поляризуемость
анионов выше
поляризуемости катионов

Поляризующая способность ионов

- зависит от заряда, размера и типа иона**
- Чем $>$ заряд иона, тем $>$ его поляризующее действие**
- При одном и том же заряде напряженность электрического поля вблизи иона тем $>$, чем $<$ его размеры**

- **Катионы d -элементов** обладают (при одном и том же заряде и близком радиусе) большей поляризующей способностью, чем катионы s - и p -элементов
- **Анионы** характеризуются поляризуемостью, а **катионы** поляризующей способностью

Влияние поляризации на свойства соединений:

- растворимость**
- термическая устойчивость**
- окраску**

Пример

- AgCl хуже растворим в воде, чем NaCl и KCl

Причина

- более сильное поляризующее действие Ag^+ на Cl^- и связи становятся более ковалентны в AgCl , что ухудшает его растворимость в воде

- **Пример:** Оксо-кислоты менее устойчивы при нагревании, чем их соли
- **Причина** - сильное поляризующее действие H^+ . Внедряясь в анион, протон снижает его заряд, ослабляет в нем хим. связи и делает его менее устойчивым, поэтому кислоты легко разлагаются на воду и оксид

Металлическая связь

- **образуется в металлах и их сплавах**
Осуществляется между ионами, атомами металлов и делокализованными электронами в кристаллич. решетке
- **Причина:** невысокие $E_{\text{иониз.}}$ металлов обуславливают легкость отрыва валентных электронов от атомов и перемещение по всему объему кристалла
- **Результат:** высокая тепло- и электропроводность

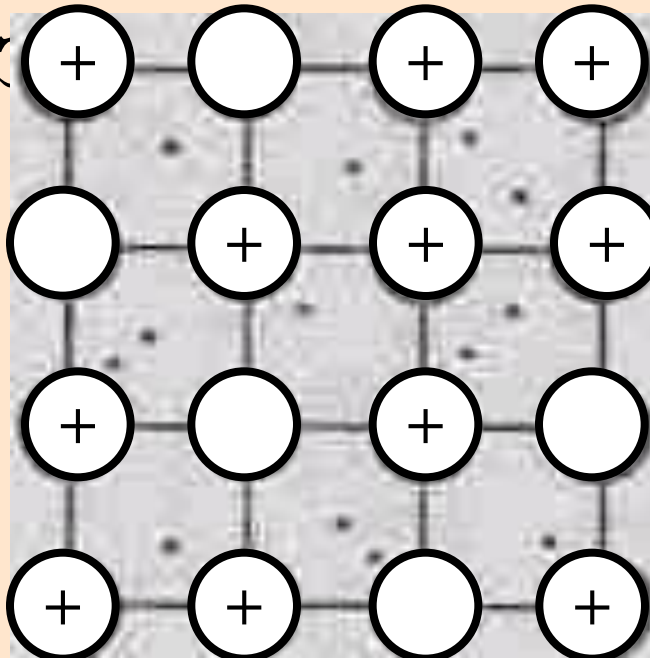
- **Природа металлической связи основана на обобществлении валентных электронов, т.к. валентных электронов меньше, чем вакантных орбиталей, валентные электроны могут переходить с одной орбитали на другую**

Теория электронного газа

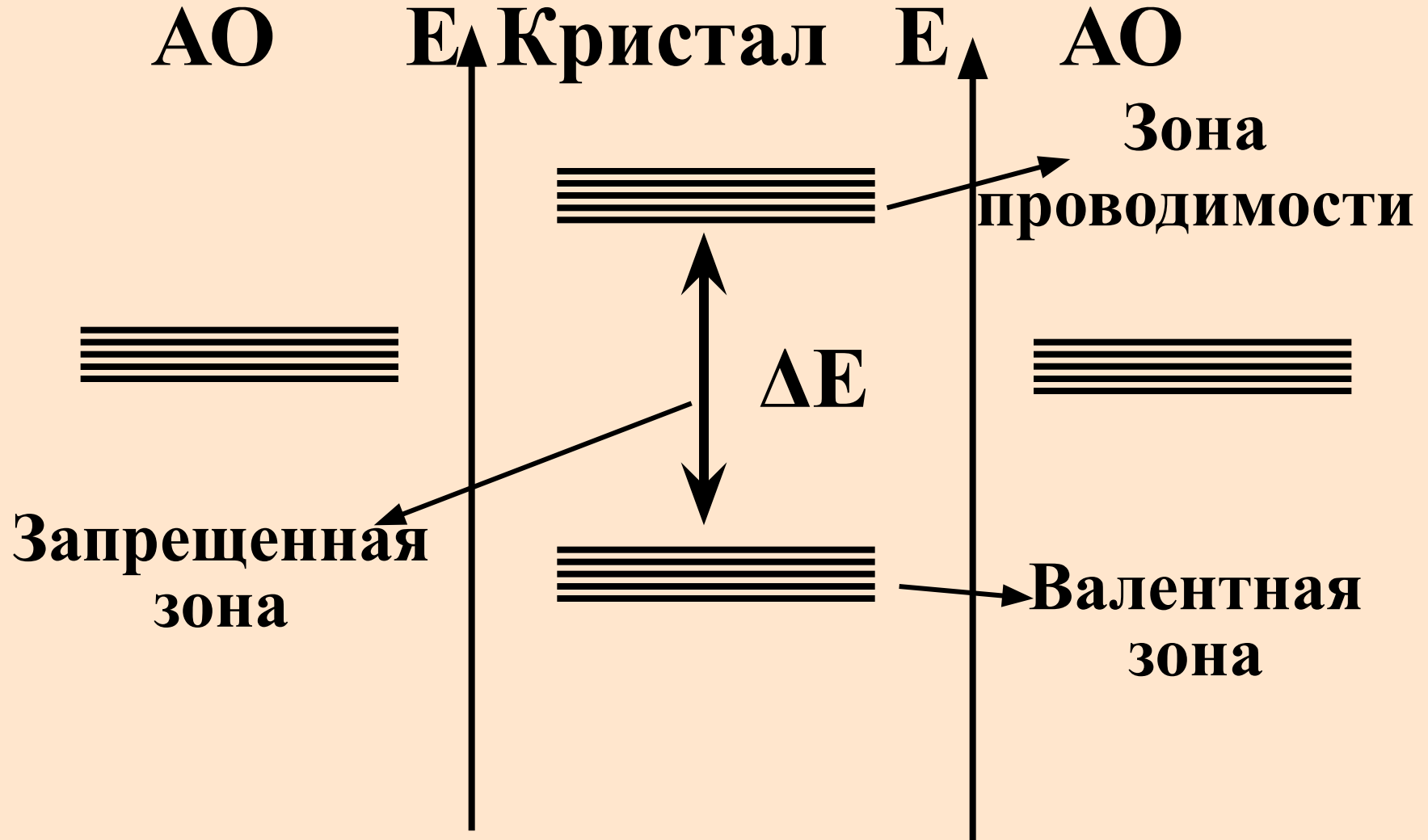
- Все валентные электроны свободны и принадлежат всей кристаллической решетке.

Совокупность электронов

называется **газом**



Метод МО – Зонная теория



ΔE – ширина запрещенной зоны

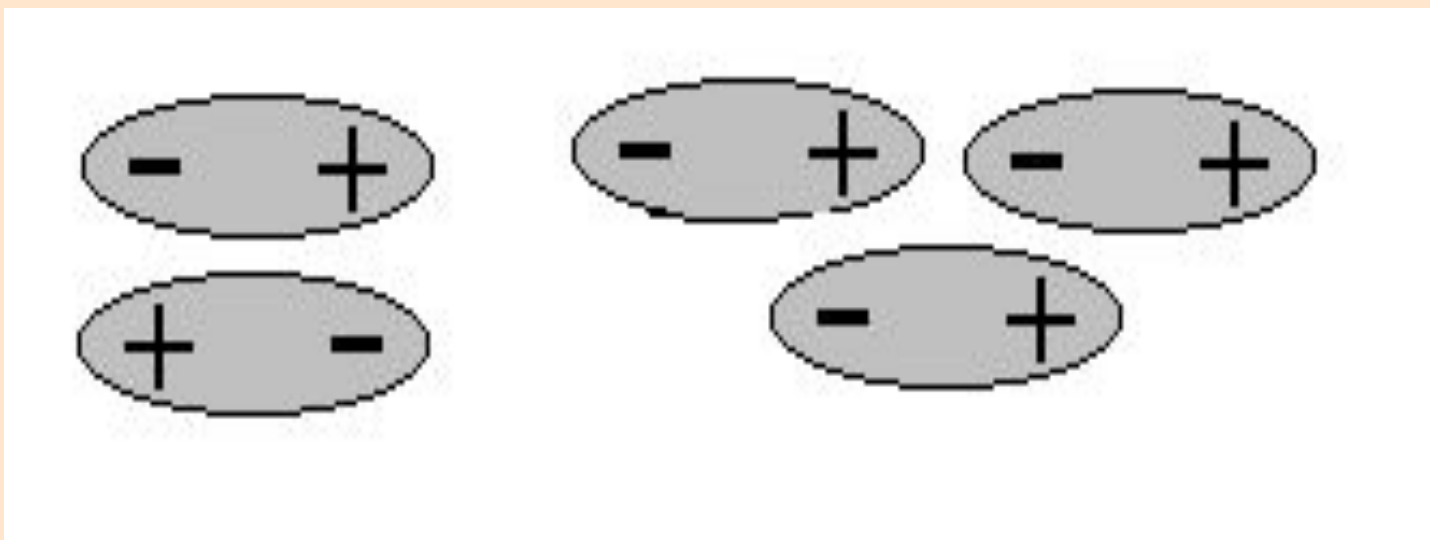
- $\Delta E = 0$ для металлов
- $\Delta E \geq 4,0$ эВ для диэлектриков
- ΔE от 0 до 4,0 эВ для полупроводников
- Металлическая связь ненасыщенна и ненаправлена

Межмолекулярные взаимодействия

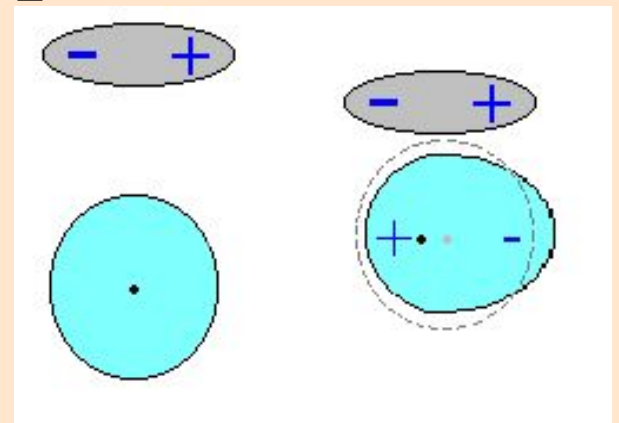
называют силами Ван дер Ваальса

- Обеспечивает переход из одного агрегатного состояния в другое, определяет многие физические свойства: $T_{пл}$, $T_{кип}$, электро- и теплопроводность, твердость, плотность и др.**
- Три типа межмолекулярных взаимодействий, обусловленных электростатическим притяжением молекул**

1. Ориентационные силы действуют между близкорасположенными полярными молекулами, противоположно заряженные полюса которых притягиваются друг к другу



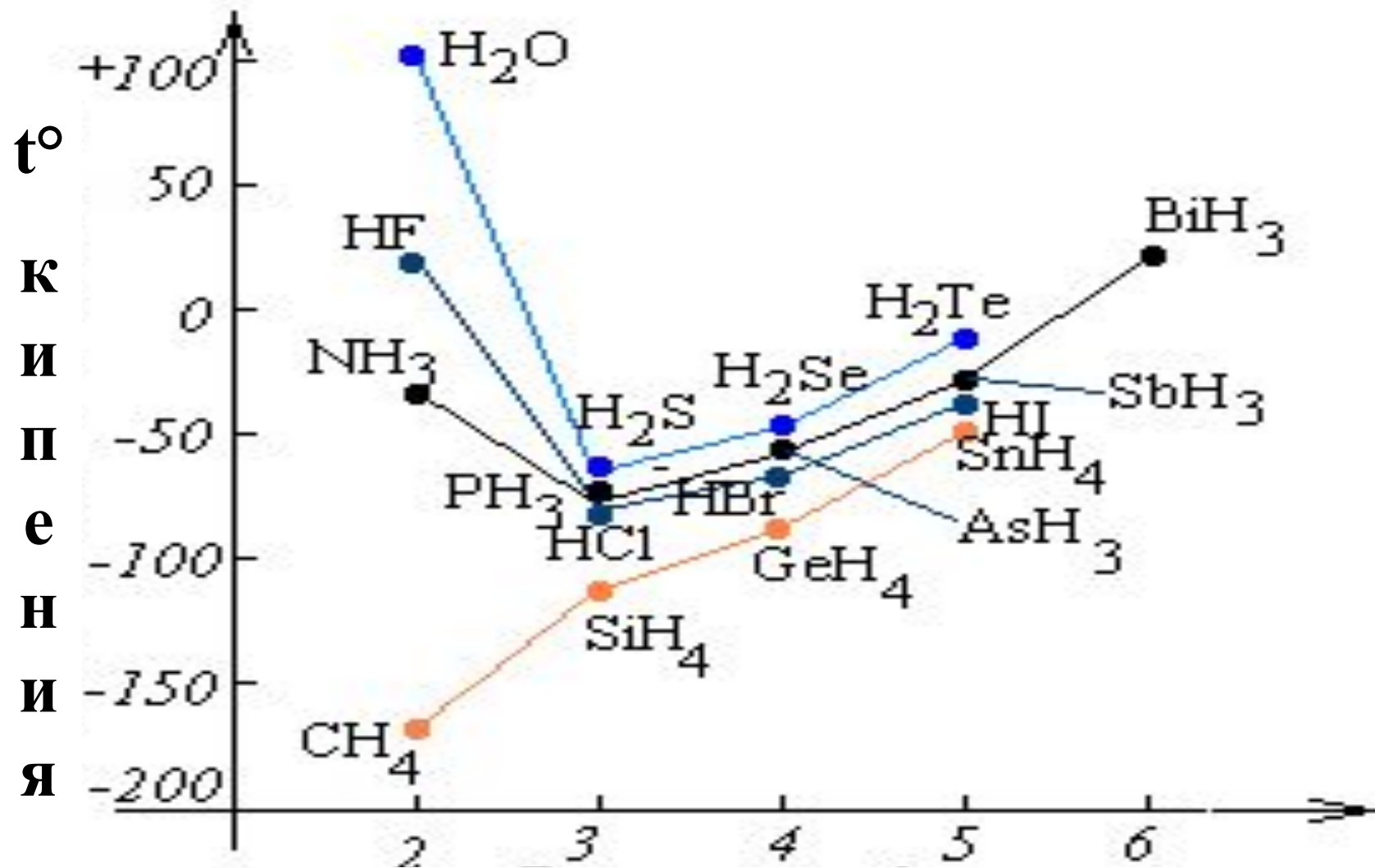
- **Индукционные силы** возникают между полярной и неполярной молекулами благодаря *поляризуемости* неполярных молекул
- Электроны и ядра неполярной молекулы смещаются в противоположных направлениях под действием электрического поля полярной молекулы



Дисперсионное взаимодействие (наиболее универсальное)

- **Возникает в неполярных молекулах, т.е. возникают мгновенные диполи в результате взаимного притяжения в любой момент времени вследствие несовпадения электрических центров тяжести электронного облака и ядер, вызванного их независимым колебанием**

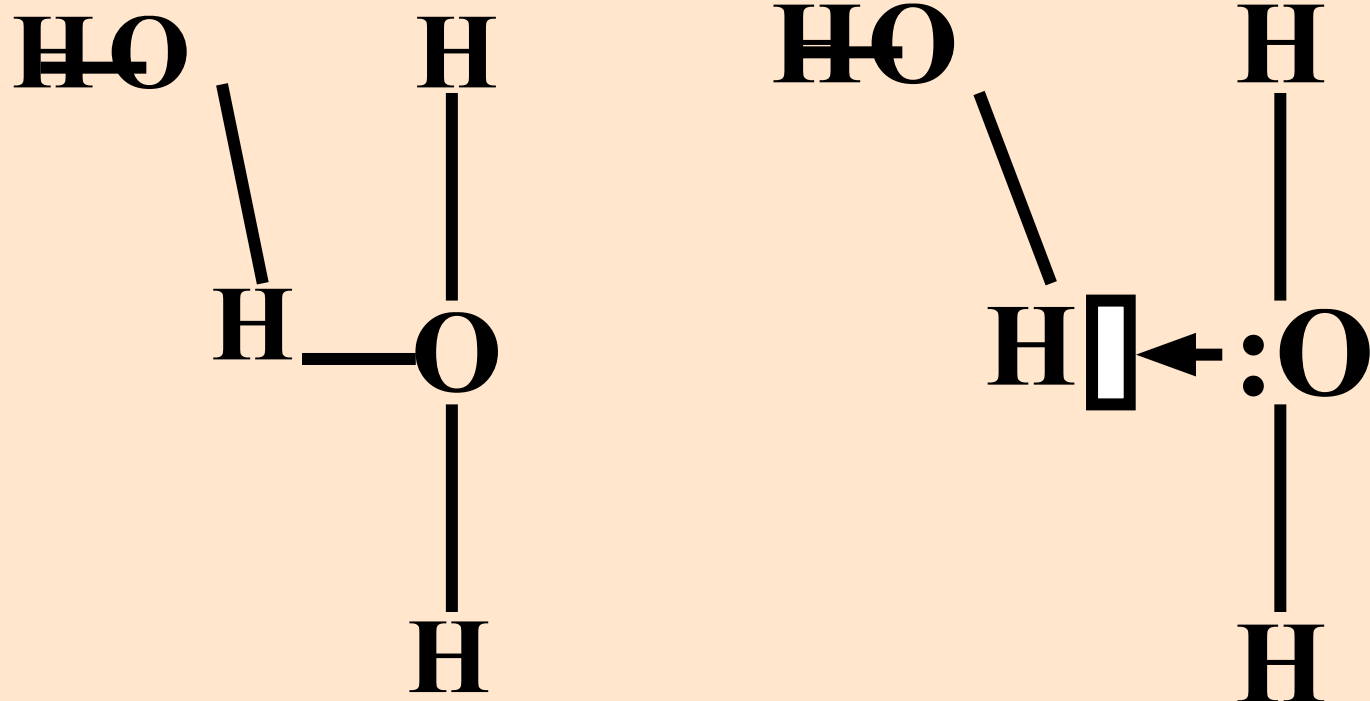
Водородная связь



Периоды

- **Водородная связь** бывает внутримолекулярная (чаще в орг. молекулах) и межмолекулярная (HF, NH_3 , H_2O , H_2O_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4)
- Возникает мостиковая связь между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом (N, O, или F) другой молекулы

Схема образования водородной связи между молекулами H_2O



- **Свойства водородной связи -
направленность и насыщенность**
- **Энергия водородной связи
примерно на порядок ниже
энергии хим.связи и в несколько
раз выше энергии
межмолекулярного
взаимодействия**