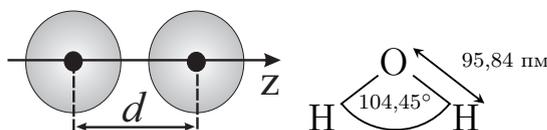


# 1 Введение

- Большинство веществ состоит не из атомов, а из молекул – продуктов соединения атомов
- Почему атомы объединяются в молекулы?
  - это энергетически выгодно
  - это принципиально возможно: электроны могут находиться в поле действия двух ядер (в молекуле), а не только одного (в атоме)
- Возможность объединения атомов в молекулы связана с понятием «химическая связь»

## Определения

- Химическая связь – межатомное взаимодействие через перекрывание электронных облаков
- Энергия связи: энергия, требующаяся для ее разрушения
  - $\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}$ ,  $Q = 1647$  кДж/моль
  - $E_{\text{св}}(\text{C} - \text{H}) = 1647/4 = 412$  кДж/моль
  - сравним прочность молекул HF и HCl (однотипные!)
    - \*  $E_{\text{св}}(\text{F} - \text{H}) = 566$  кДж/моль,  $E_{\text{св}}(\text{Cl} - \text{H}) = 432$  кДж/моль
    - \* вывод: молекула HF прочнее
- Длина связи: расстояние между центрами атомов

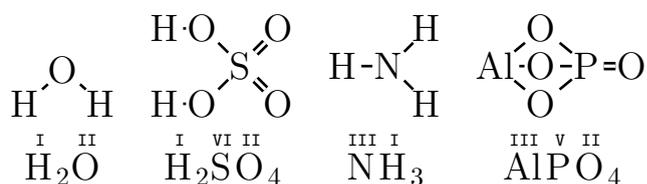


## 2 Метод валентных связей: базовые понятия

### Ковалентная связь: базовые понятия

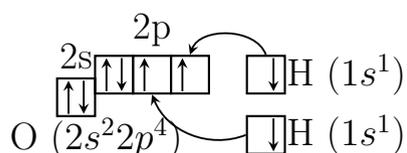
- Ковалентная связь: два соседних атома связаны общей электронной парой
- Кратные связи: несколько общих пар
- Изображение на схемах:  $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{H} : \text{H}$ ,  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$

- Валентность: количество связей атома в соединении



### 3 Механизмы образования связи

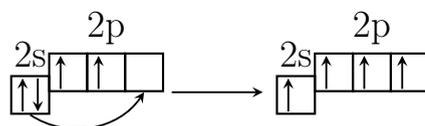
#### Обменный механизм образования связи



- Пример: образование молекулы  $\text{H}_2\text{O}$
- Атомы Н и О имеют *неспаренные электроны*
- Эти электроны *взаимодействуют*, образуя общие пары
- *Собственные электронные пары* атома О в образовании связи *не участвуют*
- Зная количество неспаренных электронов в атоме, можно предсказать его валентность (О – 2, Н – 1)

#### Изменение валентности

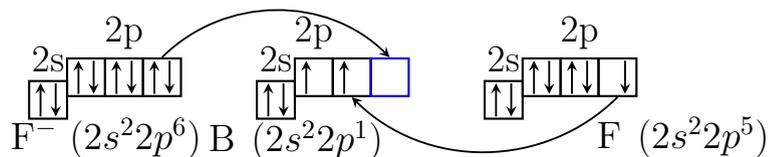
- Является ли валентность атома постоянной?
- Валентность можно увеличить за счёт *перехода электронов между подуровнями одного уровня* ( $ns \rightarrow np$ ,  $np \rightarrow nd$ ,  $ns \rightarrow nd$ , но  $3p \rightarrow 4s!$ )
- Например, у атома С есть *2 неспаренных электрона*



- Однако, валентность С можно *увеличить за счёт перехода*  $2s \rightarrow 2p$

## Донорно-акцепторный механизм

- Донорно-акцепторный механизм: пара электронов + вакантная АО.
- Пример: образование иона  $[\text{BF}_4]^- = \text{BF}_3 + \text{F}^-$



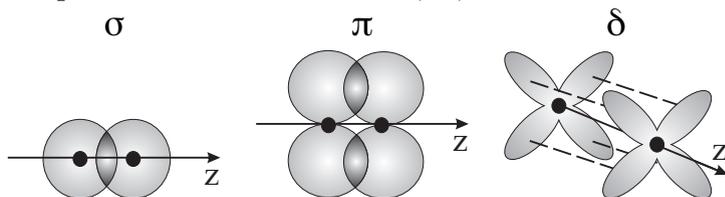
- Атом бора увеличивает валентность с 1 до 3
- Образуется 3 связи по обменному механизму (показана одна из трёх связей с тремя атомами F)
- Образование донорно-акцепторной связи: пара электронов от  $\text{F}^-$  + вакантная АО от B
- Любую связь можно описать как донорно-акцепторную

## 4 Свойства ковалентной связи

- Связь становится *полярной*, если общая электронная пара смещается к одному из атомов. Причина: различия в *электроотрицательности* атомов.

$\Delta\chi$	0	0,5	1,0	1,5	1,7	2,0	2,5	3,0
% ион	0	6	22	43	50	63	79	89
Тип	Неполярная		Полярная			Ионная		

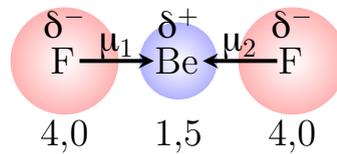
- *Насыщаемость* определяет стехиометрию соединений
- *Направленность* связи:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  связи



- *Полярность связи* – смещение общей пары электронов к атому с большей электроотрицательностью:

- описывается вектором дипольного момента  $\mu = \delta l$
- $\delta$  – избыточный заряд на атоме

- $l$  – единичный вектор, направленный вдоль связи
- *Полярность молекулы* – векторная сумма  $\mu_i$  связей
  - Рассмотрим пример – молекулу  $\text{BeF}_2$

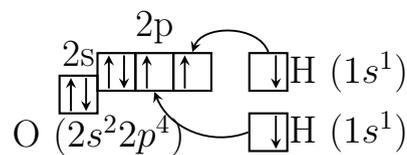


- атомы Be и F имеют разную электроотрицательность
- следствие – появление зарядов на атомах  $\delta^+$  и  $\delta^-$
- связи полярны:  $\mu_1 \neq 0$  и  $\mu_2 \neq 0$
- молекула неполярна:  $\mu_1 + \mu_2 = 0!$

## 5 Гибридизация

### Форма молекул

- Форма молекулы определяется направлением связей
- Можно ли определить форму простейшей молекулы  $\text{AX}_n$ , зная строение атомов A и X?
- Трудности возникают сразу. Пример –  $\text{H}_2\text{O}$ :
  - A – O, X – H,  $n = 2$
  - конфигурация атомов O и H, образование связей:



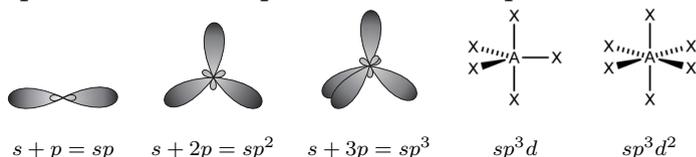
- в образовании двух связей задействуется две  $p$ -орбитали атома O
- $p$ -орбитали расположены под углом  $90^\circ$
- однако  $\angle(\text{HOH}) \approx 104^\circ$  – несоответствие!

### Гибридизация АО

- Для объяснения наблюдаемой формы молекул используют понятие о гибридизации АО
- *Гибридизация АО* – смешивание АО разных типов:



- Смешиваться могут только АО одного уровня
- Ориентация гибридных АО определяется *типом*:



- Вывод: зная тип гибридизации, можно указать форму молекулы!

### Связь гибридизации АО с формой молекулы

Гибридизация	Форма молекулы	Пример
$sp$	линейная	
$sp^2$	треугольная	
$sp^3$	тетраэдрическая	
$sp^3d$	тригонально-бипирамидальная	
$sp^3d^2$	октаэдрическая	

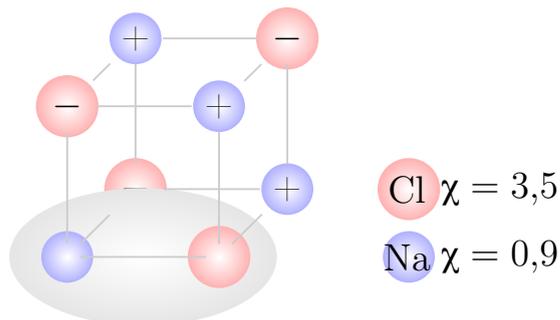
### Определение геометрии молекулы $AХ_n$

1. Определяют степень окисления центрального атома  
 $Be^{+2}Cl_2, Al^{+3}F_3, C^{-4}H_4$
2. Записывают электронографическую формулу иона  
 $Be : 2s^2$                        $Al : 3s^2 3p^1$                        $C : 2s^2 2p^2$   
 $Be(+2) : 2s^0$                        $Al(+3) : 3s^0 3p^0$                        $C(-4) : 2s^2 2p^6$
3. Определяют тип гибридизации АО центрального атома: гибридизуются  $n$  АО (вакантные у катиона и заполненные – у аниона) в порядке возрастания энергии  
 $BeCl_2 : 1s + 1p = sp, AlF_3 : 1s + 2p = sp^2, CH_4 : 1s + 3p = sp^3$
4. Геометрия определяется типом гибридизации АО центрального атома

## 6 Невалянтные типы связи

### Ионная связь

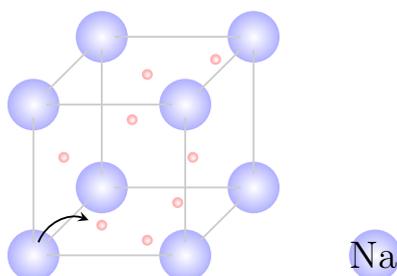
- Ионная связь: предельный случай полярной связи
- В NaCl электроотрицательности сильно отличаются



- Атомы превращаются в ионы: *поляризация!*
- В кристалле все ионы взаимодействуют между собой
- Следствие: нет направленности и насыщенности связи
- Ионные вещества *тугоплавки* (высокая  $E_{св}$ ) и *неэлектропроводны*

### Металлическая связь

- *Металлическая связь* – следствие лёгкости отдачи электронов атомами металлов
- В простом веществе Na кристалл построен из атомов

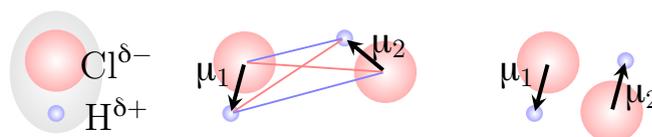


- Атом металла *отдаёт электрон(ы)*, превращаясь в ион
- Тогда узлы решётки превращаются в катионы, которые удерживаются вместе «электронным газом»
- Металлы легкоплавки, тепло- и электропроводны

# 7 Ориентационное, индукционное, дисперсионное взаимодействия

## Межмолекулярное взаимодействие

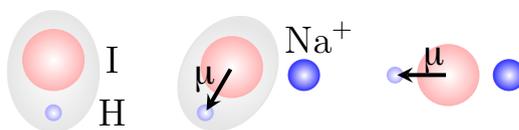
- Поляризация связей: появляются заряды на атомах



- Атомы соседних молекул могут взаимодействовать!
  - вначале соседние молекулы ориентированы хаотично
  - атомы с противоположным зарядом взаимно притягиваются, с одинаковым – *отталкиваются*
- Итог: молекулы стремятся ориентироваться антипараллельно, но этому мешает тепловое движение
- Таков механизм *ориентационного* взаимодействия, которое наблюдается *между полярными молекулами*

## Индукционное взаимодействие

- Индуцирование диполя – его появление под внешним воздействием
- Молекула HI слабополярна:  $\chi(\text{H}) = 2,1$ ,  $\chi(\text{I}) = 2,6$



- Появление заряда рядом с молекулой вызывает смещение электронов в молекуле – поляризацию
- Возникает индуцированный диполь – молекула становится более полярной
- Молекула переориентируется (ориентационный механизм!)

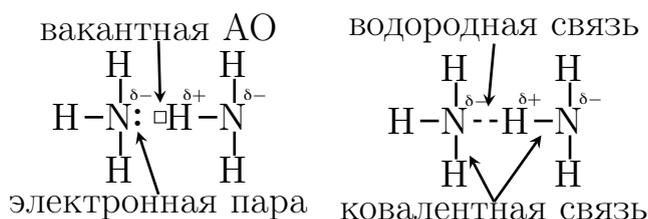
## Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

- *Дисперсионное взаимодействие:*
  - неполярные и слабополяризуемые молекулы
  - по механизму напоминает индукционное
- Межмолекулярные взаимодействия – ван-дер-Ваальсовы

В-в о	$\mu \cdot 10^{-29}$ , Кл·м	Поляризу- емость	Эффект, кДж/моль			$E$ , кДж/моль	$T_{кип}$ , К
			ориент.	индукц.	дисп.		
H <sub>2</sub>	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,21
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	76
Xe	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
CO	0,39	1,99	0	0	8,79	8,79	81
HCl	3,4	2,63	3,34	1,00	16,72	21,05	188
HBr	2,57	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	1,25	5,40	0,58	0,30	60,47	61,36	238
NH <sub>3</sub>	4,95	2,21	13,28	1,55	14,72	29,55	240
H <sub>2</sub> O	6,07	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

## 8 Водородная связь

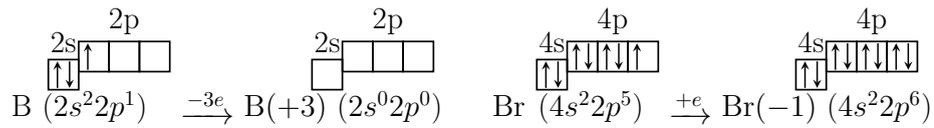
- *Водородная связь* – особый вид взаимодействия в соединениях H с наиболее электроотрицательными атомами: F, O, N(Cl, S)
- Механизм образования – донорно-акцепторный
- Феномен связан с размерами H<sup>+</sup> (10<sup>-12</sup> м)
- Энергии связей
  - ковалентная связь: сотни кДж/моль
  - Ван-дер-Ваальсова связь: десятки кДж/моль
  - водородная связь: 6 – 250 кДж/моль



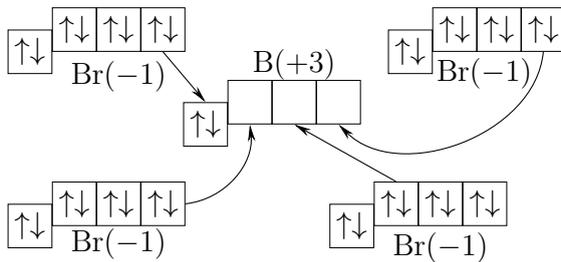
# 9 Задача 1

Определите возможность существования частицы в рамках метода валентных связей:  $\text{VBr}_4^-$ .

- В рамках метода валентных связей связь между атомами образуется за счет общей электронной пары.
- Нужно показать, что в частице  $\text{VBr}_4^-$  атом ванадия может (или нет) образовать 4 связи, а каждый из атомов брома – одну.
- Образование  $\text{VBr}_4^-$ :  $\text{V}^{+3} + 4\text{Br}^{-1}$  проще, чем  $\text{VBr}_4^- = \text{V} + 3\text{Br} + \text{Br}^-$
- Электронографические формулы частиц:



- У атома  $\text{V(+3)}$  есть 4 вакантные АО на валентном уровне, а у каждого из атомов  $\text{Br(-1)}$  – как минимум одна (на самом деле 4) электронная пара.

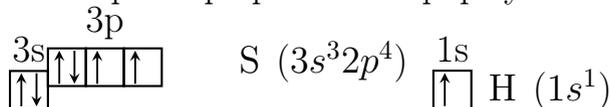


Каждый атом имеет возможность образовать столько связей, сколько требуется для существования частицы  $\text{VBr}_4^-$

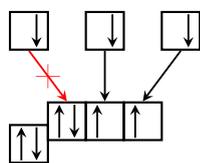
- Вывод: частица  $\text{VBr}_4^-$  может существовать.

Определите возможность существования частицы в рамках метода валентных связей:  $\text{H}_3\text{S}$ .

- Нужно показать, что в частице  $\text{H}_3\text{S}$  атом серы может (или нет) образовать 3 связи, а каждый из атомов водорода – одну.
- Электронографические формулы частиц:



- У атома серы есть 2 неспаренных электрона на валентном уровне, а у каждого из трех атомов водорода – по одному



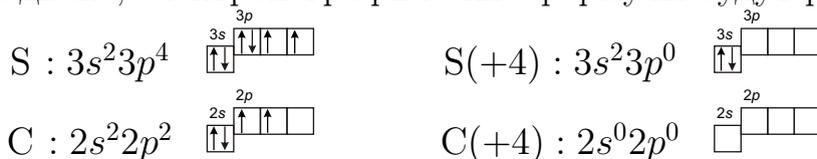
Два атома водорода могут образовать связи с атомом серы, но третий атом водорода такой возможности не имеет: *неспаренный электрон не может взаимодействовать с электронной парой*, ему нужен такой же неспаренный электрон!

- Вывод: частица  $\text{H}_3\text{S}$  не может существовать.

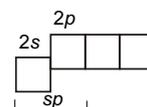
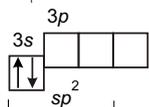
## 10 Задача 2

Для молекул  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  проведите сравнение: а) геометрической формы; б) полярности связей; в) полярности молекулы.

- Обе частицы имеют тип  $\text{AB}_2$  с центральными атомами S и C.
- Степени окисления центральных атомов одинаковы: +4.
- Однако, электронографические формулы будут разными:



- Тип гибридизации АО определяется легко:



Тип гибридизации АО –  $sp^2$ , но молекула будет иметь угловую форму.

Тип гибридизации АО –  $sp$  и форма молекулы будет линейной.

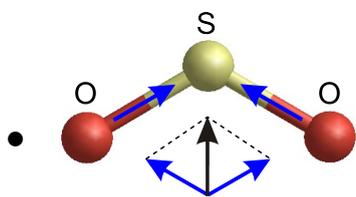
- Связи в обеих молекулах полярны:

$$\Delta\chi(\text{S} - \text{O}) = \chi(\text{O}) - \chi(\text{S}) = 3,5 - 2,5 = 1,0 > 0$$

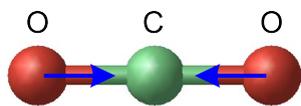
$$\Delta\chi(\text{C} - \text{O}) = \chi(\text{O}) - \chi(\text{C}) = 3,5 - 2,5 = 1,0 > 0$$

Для молекул  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  проведите сравнение: а) геометрической формы; б) полярности связей; в) полярности молекулы.

- Итак, выше было установлено, что молекулы имеют разную форму, но примерно одинаковую полярность связей. Что можно сказать по поводу полярности молекул в целом?



В молекуле  $\text{SO}_2$  вектора дипольных моментов связей (показаны синим цветом) не компенсируют друг друга, поэтому их сумма не равна нулю и молекула полярна. Суммарный вектор дипольного момента показан черным цветом и его ориентация легко находится по правилу параллелограмма.



В молекуле  $\text{CO}_2$  вектора дипольных моментов связей полностью компенсируют друг друга, поэтому молекула в целом будет неполярной.