

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ (1)

Лекция 6.

А.И. Малышев, проф. ОТИ НИЯУ МИФИ

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Теория химической связи – центральный вопрос современной химии. Без него нельзя понять причин многообразия химических соединений, механизма их образования, строения и реакционной способности

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Рассмотрение химической связи требует ответа на три извечных вопроса: **Что? Почему? Как ?**

1. **Что такое химическая связь.**
2. **Почему образуется химическая связь?**
3. **Как образуется химическая связь, или какова природа химической связи ?**

1. ЧТО ТАКОЕ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ?

«Под **химической связью** следует понимать силу, удерживающую атомы друг около друга в молекулах, ионах или кристаллах»

По другому: **химическая связь — это взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.**

2. ПОЧЕМУ ОБРАЗУЕТСЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ?

Почему большинство элементов (кроме благородных газов) обычно существуют в природе не в виде изолированных атомов, а в виде более сложных агрегатов: молекул или кристаллов? Что заставляет атомы объединяться друг с другом?

2. ПОЧЕМУ ОБРАЗУЕТСЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ?

Ответ вытекает из следующего термодинамического принципа:

«минимуму энергии системы соответствует максимум устойчивости и, наоборот, минимуму устойчивости отвечает максимум энергии»

Вспомним: санки всегда скатываются с горы вниз, а не наоборот!

2. ПОЧЕМУ ОБРАЗУЕТСЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ?

Таким образом, образование химических соединений происходит потому, что **возникает энергетическое состояние с более низкой полной энергией, чем у непрореагировавших исходных атомов.**

Иными словами молекулярное состояние вещества устойчивее, чем атомное. А при образовании связей всегда выделяется энергия:

атом 1 + атом 2 + ...  молекула + энергия

3. КАК ОБРАЗУЕТСЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, ИЛИ КАКОВА ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ?

Фундаментальная роль в образовании химических связей принадлежит электронам, именно они выполняют роль своеобразного «клея», удерживающего атомы друг около друга.

Доказано, что главную роль при этом играют электроны, расположенные на внешней оболочке и, следовательно, связанные с ядром наименее прочно, так называемые **валентные электроны**.

Химическая связь осуществляется валентными электронами:

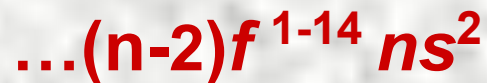
1. У *s*- и *p*- элементов внешними электронами:



2. У *d*-элементов внешними *ns*- и предвнешними $(n-1)$ *d*- электронами:



3. У *f*-элементов *nS*, $(n-1)d$ и $(n-2)f$ - электронами.



ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают различные типы химической связи:

ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ:

- 1. Ионная**
- 2. Ковалентная**
- 3. Металлическая.**

КРОМЕ ТОГО, МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ВОЗНИКАЮТ:

- 1. Водородная химическая связь.**
- 2. Вандерваальсовы взаимодействия.**

СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

ЭНЕРГИЯ И ДЛИНА СВЯЗИ.

Энергией химической связи $E_{св}$ кДж/моль называется количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи. ***Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекулы.***

Длиной связи называется межъядерное расстояние взаимодействующих атомов. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания.

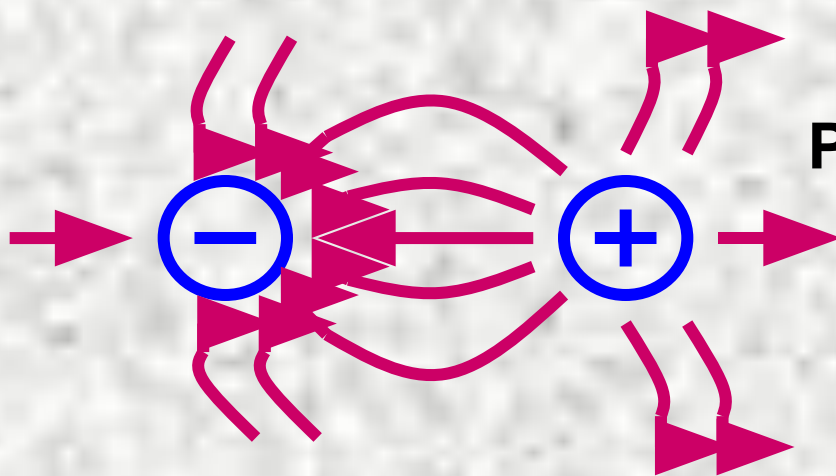
С уменьшением длины связи обычно увеличивается энергия связи и соответственно устойчивость молекул.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная химическая связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении.

Такая связь возникает лишь в случае большой разности ЭО атомов, например между катионами **s-металлов** I и II групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K₂O и др.).

НЕНАПРАВЛЕННОСТЬ И НЕНАСЫЩАЕМОСТЬ ИОННОЙ СВЯЗИ.



**Распределение силовых
полей двух
разноименных ионов**

Каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении, т.е. ионная связь в отличие от ковалентной характеризуется ненаправленностью. Кроме того при взаимодействии двух ионов полной взаимной компенсации их силовых полей не достигается, поэтому ионная связь характеризуется также ненасыщаемостью.

СТЕПЕНЬ (ДОЛЯ) ИОННОСТИ СВЯЗИ

Чисто ионной связи не существует. Можно лишь говорить о ***степени (доле) ионности связи***.

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе электроны, осуществляющие связь, пользуются значением *относительной электроотрицательности* (ЭО)

Под ЭО атома понимают его способность притягивает к себе обобществленные электроны. Поэтому, чем больше разность электроотрицательностей (Δ ЭО) взаимодействующих атомов, тем выше степень ионности связи.

РАЗНОСТЬ ЭО АТОМОВ И СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ СВЯЗИ

Разность ОЭО	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,3
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

ВЫВОД. Связи ионными на 100% практически
не бывают.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ АТОМОВ

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

ТЕОРИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Ковалентная связь – связь, образуемая парой электронов, распределенной (обобществленной) между двумя или большим числом атомов.

Первую модель ковалентной связи, основанную на представлении об обобществлении электронов предложил американский ученый Льюис, 1916г.

Льюис выдвинул следующий принцип:

«атомы образуют химические связи в результате потери, присоединения или обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести структуру наружной оболочки как у благородного газа (ns^2np^6)».

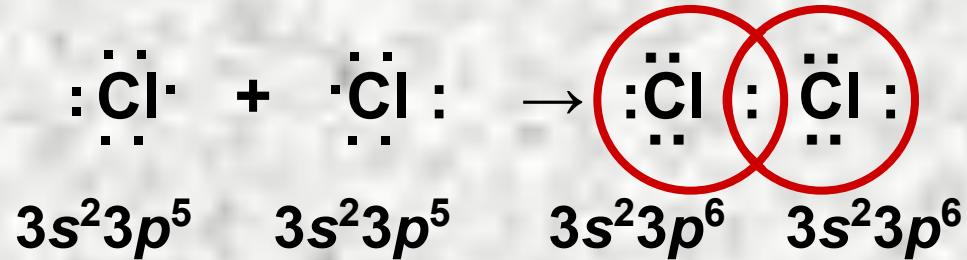
ПРАВИЛО ОКТЕТА (Льюис, 1875-1946)

Стремление атомов к достижению устойчивых электронных конфигураций, как в атомах благородных газов составляет суть положения, известного как «правило октета»:

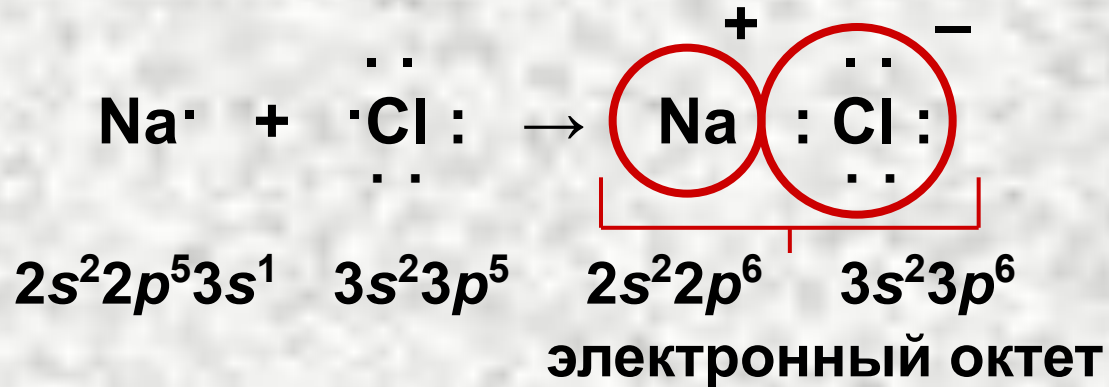
«при образовании химической связи атомы стремятся к достижению устойчивой восьмиэлектронной (октетной) или двухэлектронной (дублет) наружной оболочки».

ОБРАЗОВАНИЕ ОКТЕТА

1. Обобществление электронов (ковалентная связь)



2. Перенос электрона (ионная связь)



ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В современной теории химической связи для описания ковалентной связи и строения молекул используют два метода:

1. Метод валентных связей (МВС).
2. Метод молекулярных орбиталей (ММО).

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Метод ВС основан на следующих идеях:

1. Химическая ковалентная связь возникает в результате перекрывания атомных орбиталей (одноэлектронных облаков) взаимодействующих атомов; **получающаяся связь является двух-центральной двухэлектронной связью.**

2. При образовании молекулы электронная структура составляющих ее атомов в основном сохраняется, а все химические связи в молекуле могут быть представлены набором локализованных (фиксированных) **двухцентровых двухэлектронных связей.**

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.

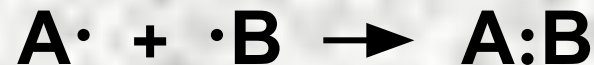
3. Согласно методу ВС атомы, вступающие в химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют связывающие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит основной вклад в энергию химической связи.

Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Существуют два принципиальных механизма образования ковалентной связи:

1. Обменный:

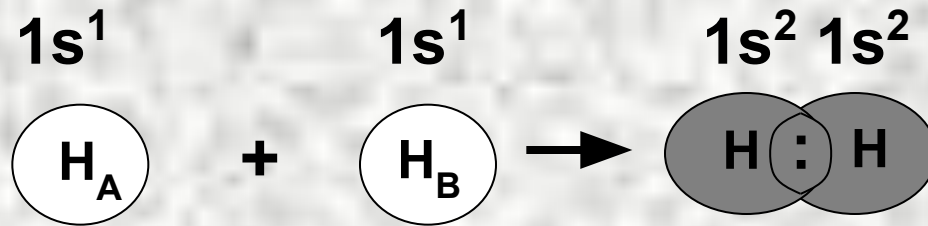


2. Донорно-акцепторный:



1. Обменный механизм образования ковалентной связи

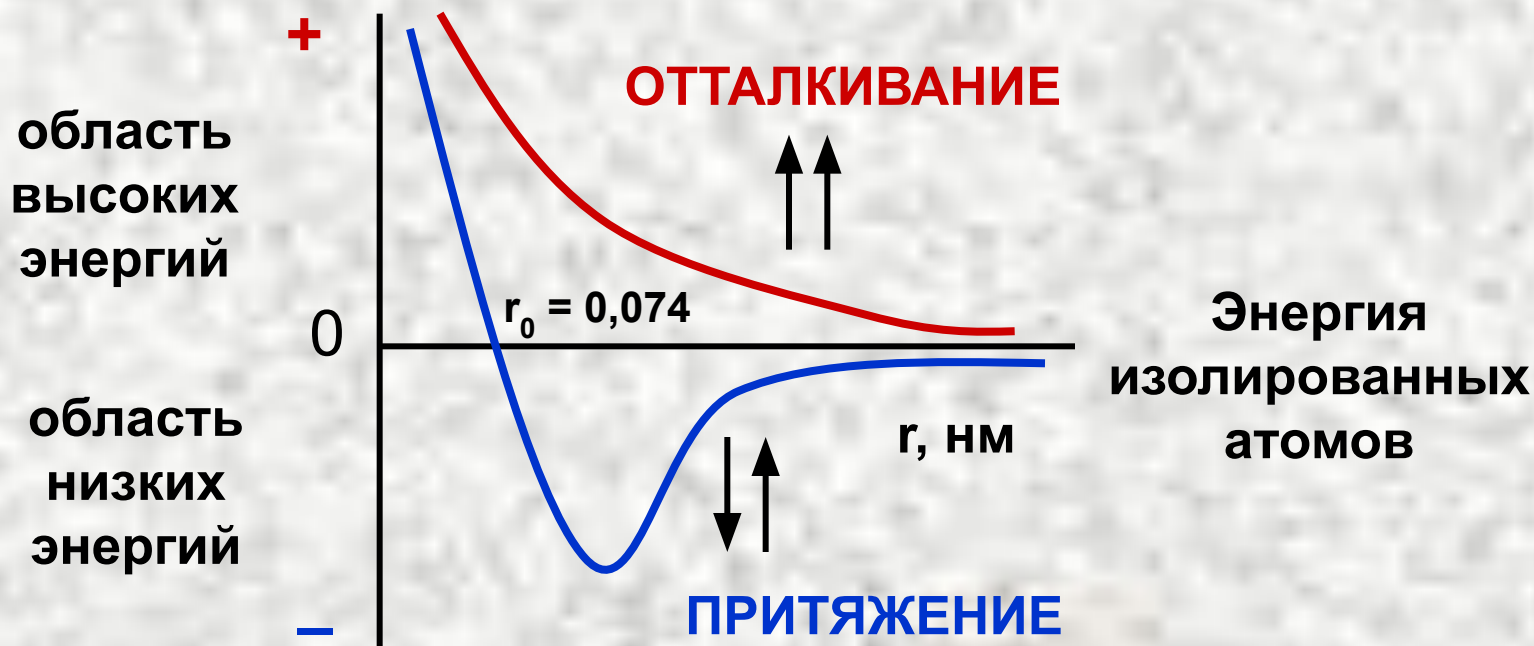
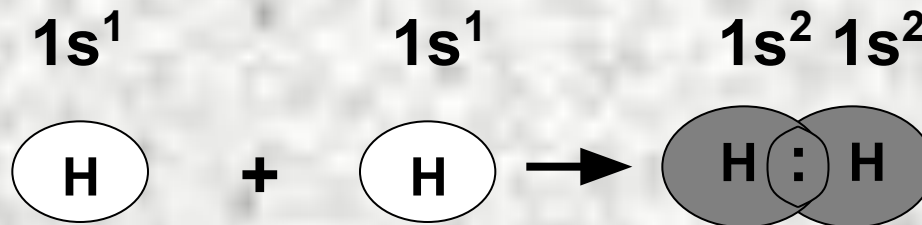
В этом способе общая электронная пара образуется в результате перекрывания одноэлектронных облаков взаимодействующих атомов при их сближении.



В месте перекрывания образуется повышенная электронная плотность, которая уменьшает отталкивание между ядрами и способствует образованию *ковалентной связи*.

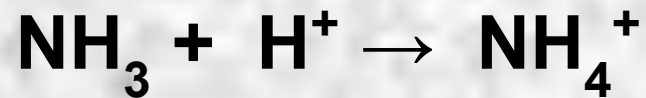
МЕТОД ВС

Перекрывание $1s$ – орбиталей двух атомов водорода схематически изображают так:

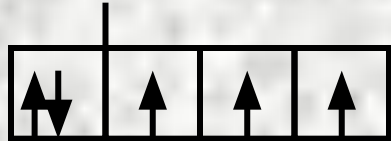


2. ДОНОРНО – АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

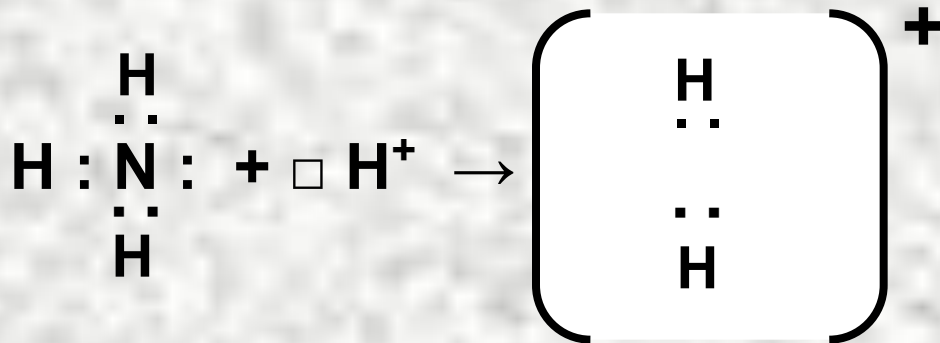
ПРИМЕР: Рассмотрим образование иона аммония:



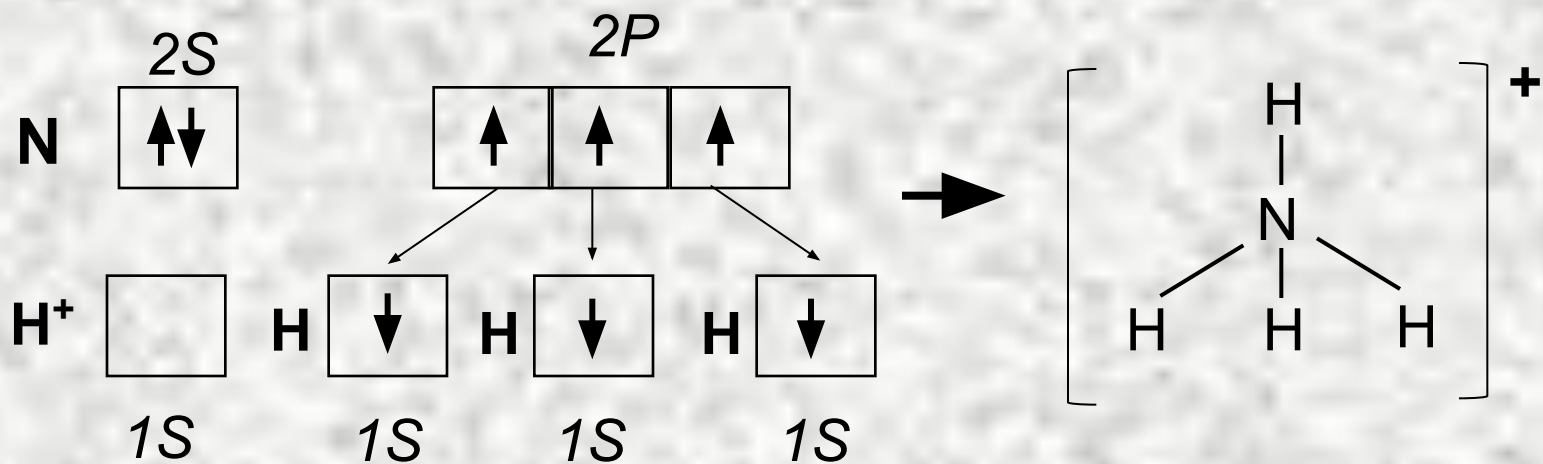
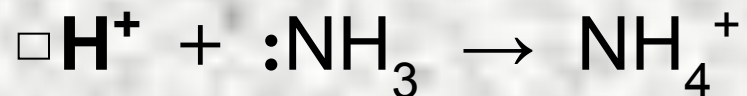
${}^7\text{N} \dots 2s^2 2p^3$



$\text{H } 1s^1$ 



ОБРАЗОВАНИЕ ИОНА АММОНИЯ: АЛЬТЕРНАТИВНАЯ СХЕМА



СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

1. НАСЫЩАЕМОСТЬ
2. НАПРАВЛЕННОСТЬ
3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

НАСЫЩАЕМОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ВАЛЕНТНОСТЬ

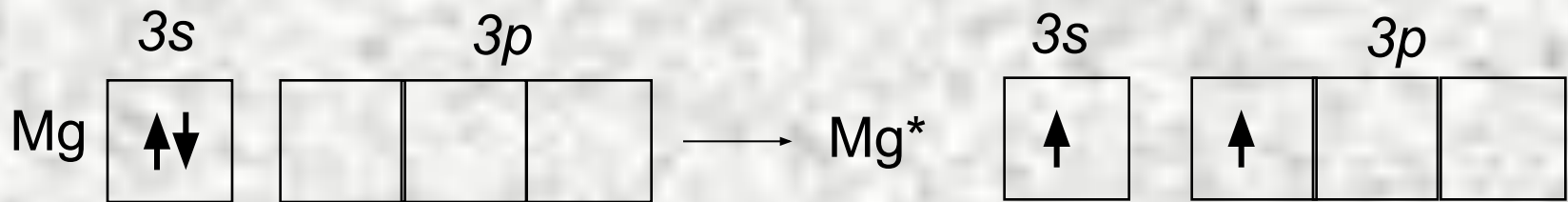
Вследствие насыщенности ковалентной связи, атомы элементов могут образовывать лишь ограниченное число химических связей.

*Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется **валентностью***

ВАЛЕНТНОСТЬ.

Количественной мерой валентности считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии

Возбужденное состояние атома возникает в результате *распаривания* электронов и перехода их на свободные орбитали того же энергетического уровня. Например, электронная конфигурация и валентность магния в основном и возбужденном состояниях следующие:



НАСЫЩАЕМОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ. ВАЛЕНТНОСТЬ.

Валентность определяемая числом имеющихся в атоме неспаренных электронов или образующихся при его возбуждении называется ***СПИНВАЛЕНТНОСТЬЮ***.

С учетом донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи численное значение валентности будет определяться не только наличием одноэлектронных облаков, но и двух – электронных облаков и свободных орбиталей.

ВАЛЕНТНОСТЬ.

Таким образом, **суммарная валентность** элемента равна числу неспаренных электронов (**обменный механизм**) плюс число связей, образованных по **донорно-акцепторному механизму**.

ПОЛЯРНОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Полярность связи количественно оценивается *дипольным моментом* μ , который является произведением длины диполя l — расстояния между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ — на абсолютную величину заряда:

$$\mu = l \cdot |q|$$

Дипольный момент является **величиной векторной** и направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному.

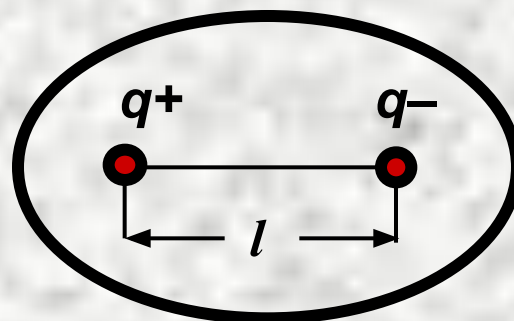
Следует различать дипольные моменты (полярность) отдельных связей и молекулы в целом:

ПОЛЯРНОСТЬ МОЛЕКУЛ

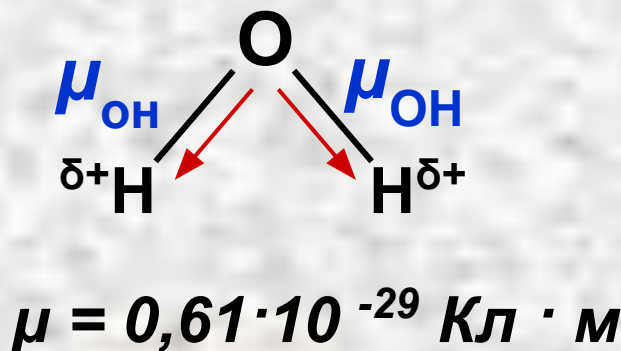
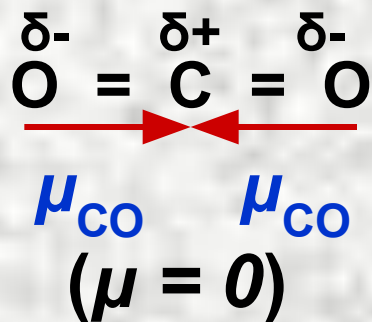
Полярность молекулы, как и полярность связи, оценивают величиной дипольного момента μ :

$$\mu = q \cdot l$$

единица измерения Кл · м



Связи могут быть полярными, а молекула в целом неполярной! :



Дипольные моменты молекул

μ , Кл · м

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$
HF	6,4	NH ₃	4,9	H ₂ O	6,1
HCl	3,5	PH ₃	1,8	SO ₂	5,4
HBr	2,6	CO	0,4	C ₆ H ₅ Cl	5,5
HI	1,3	CO ₂	0	CCl ₄	0

КЛАССИФИКАЦИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО КРАТНОСТИ

Кратность связи определяется числом общих электронных пар. Так кратность связи в молекуле хлороводорода (H-Cl) равна одному, кратность связи углерод-углерод в молекуле этилена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) равна двум, в молекуле азота ($\text{N} \equiv \text{N}$) – трем:

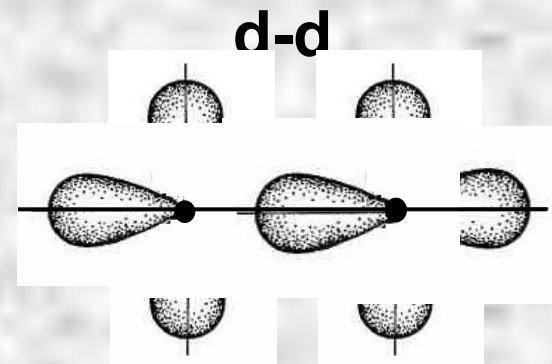
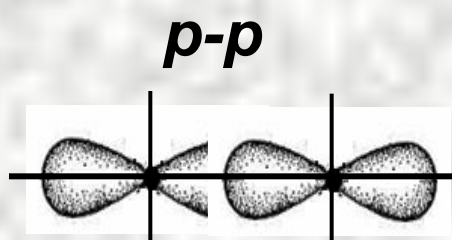
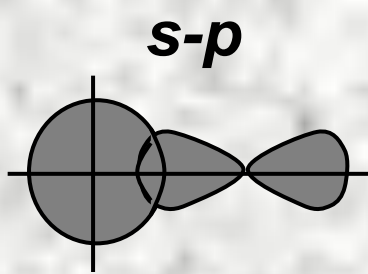
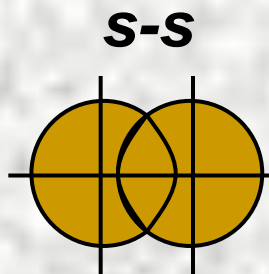
Таким образом по кратности ковалентные связи подразделяются на **одинарные** (или простые), **двойные** и **тройные**.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО СПОСОБУ ПЕРЕКРЫВАНИЯ АО

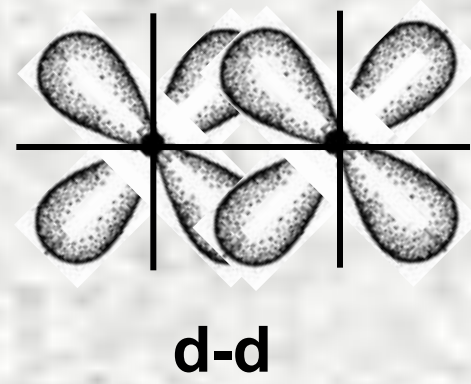
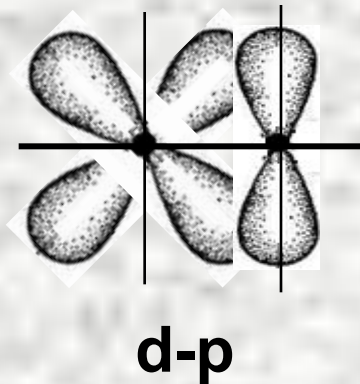
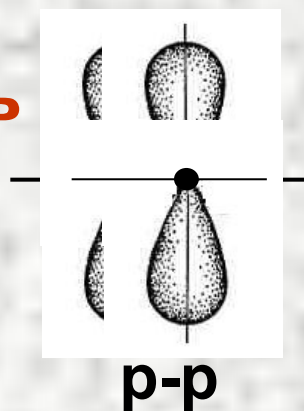
- а) Связь, образованная перекрыванием **АО** по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется **σ-связью** (*сигма-связью*);
- б) Связь, образованная перекрыванием **АО** по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания), называется **π-связью**;
- в) Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется **δ-связью** (*дельта-связью*).

НАПРАВЛЕННОСТЬ СВЯЗЕЙ. СОСОБЫ ПЕРЕКРЫВАНИЯ АО

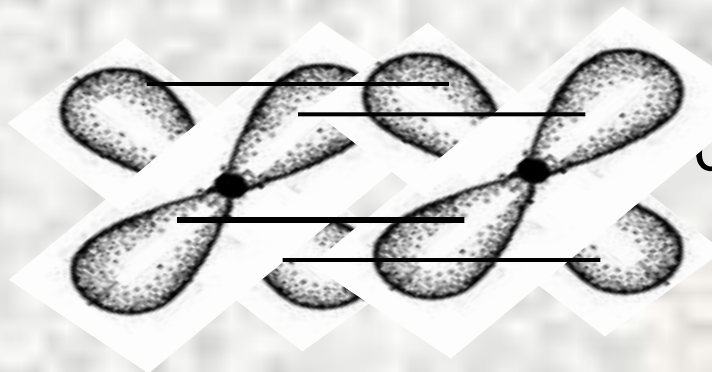
σ -СВЯЗЬ



π -СВЯЗЬ



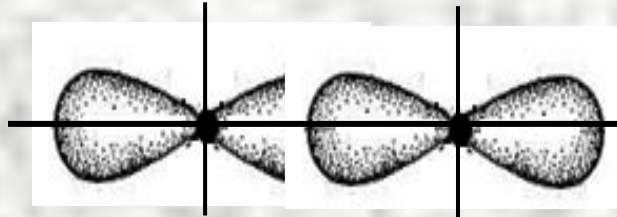
δ -СВЯЗЬ



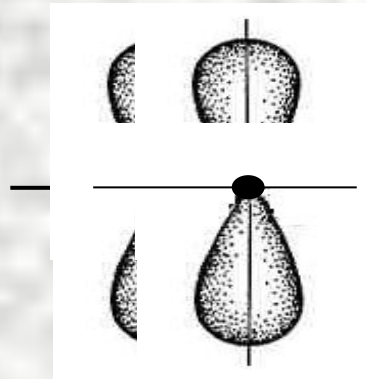
d-d-перекрывание

Обычно **σ - π -СВЯЗИ** иллюстрируют
на примере *p-p-перекрывания*

σ -СВЯЗЬ



π -СВЯЗЬ



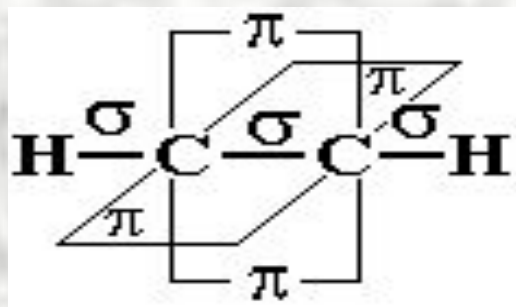
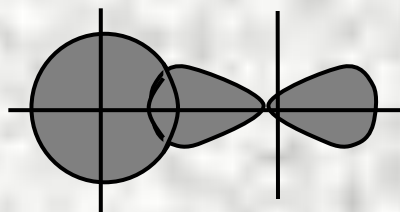
Ось связи

В связи с меньшим перекрыванием **АО** прочность π - и δ - связей ниже, чем σ - связей.

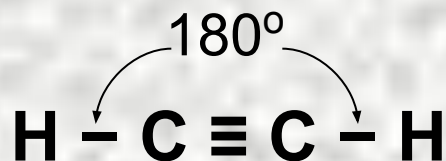
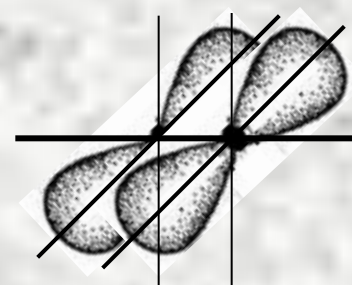
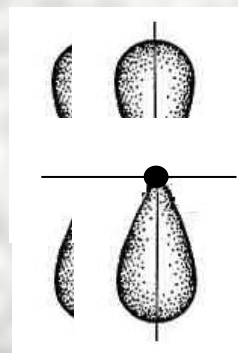
σ- и π- СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ АЦЕТИЛЕНА



σ- СВЯЗЬ



π-СВЯЗИ



Молекула ацетилена линейна!

ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

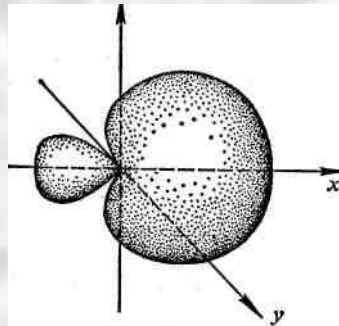
Гибридизация – смешение в процессе образования химической связи разных по форме и энергии АО (s -, p -, d - или f), с образованием новых, но уже одинаковых по форме и энергии орбиталей.

В гибридизации участвуют близкие по значению энергии орбитали. **Химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.**

ГИБРИДИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ

Гибридная *sp* - орбиталь асимметрична и сильно вытянута, по одну сторону от ядра, т. е. электронная плотность в ней сконцентрирована по одну сторону в большей степени, чем по другую.

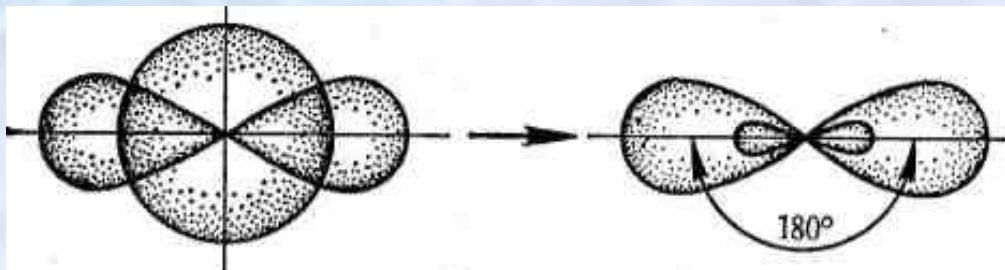


*гибридная
sp - орбиталь*

Благодаря гибридизации достигается бо́льшая прочность химических связей!

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО

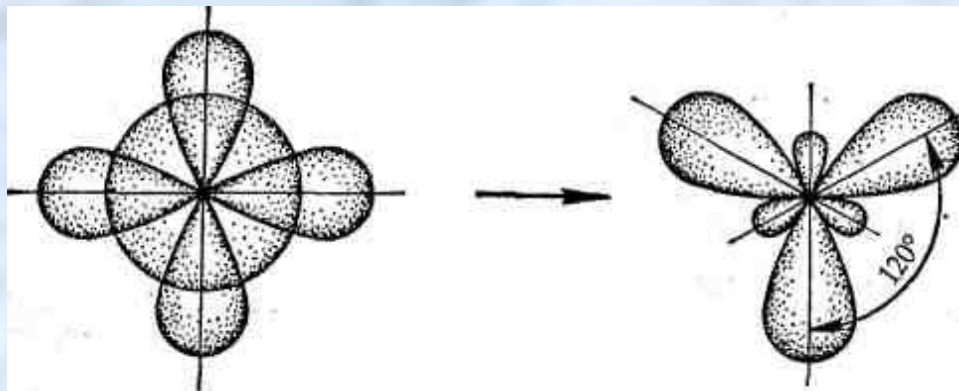
sp – гибридизация



$(s + p)$ -орбитали

две sp -орбитали

sp^2 – гибридизация



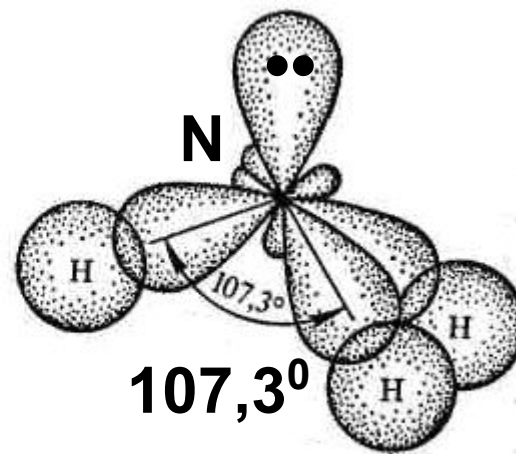
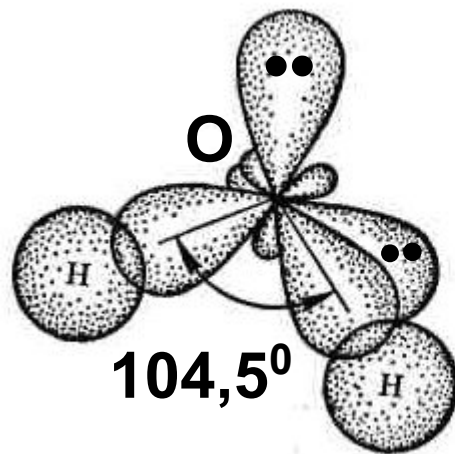
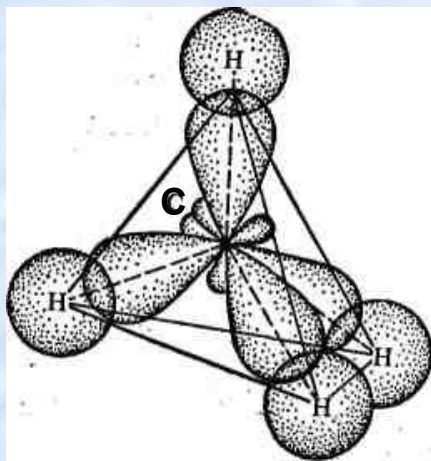
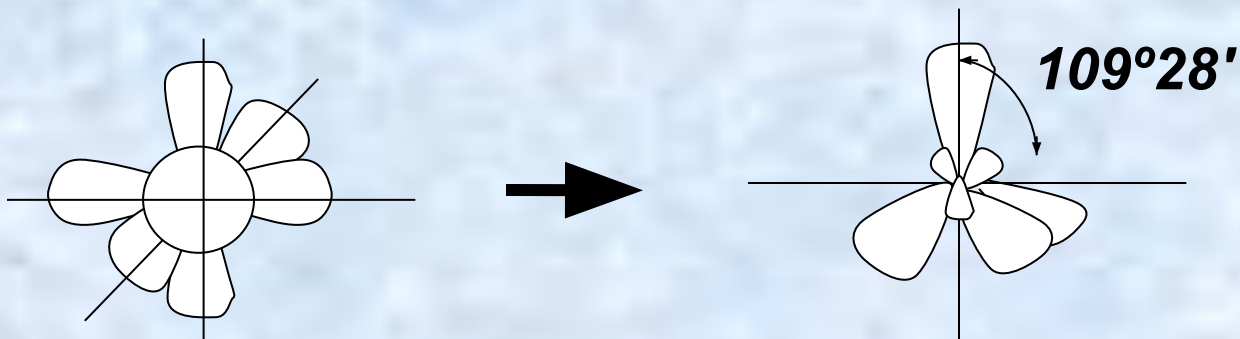
$(s+p+p)$ -орбитали

три sp^2 -орбитали

20°

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО

sp^3 – гибридизация



$\angle H-C-H = 109,5^\circ$

$\angle H-O-H = 104,5^\circ$

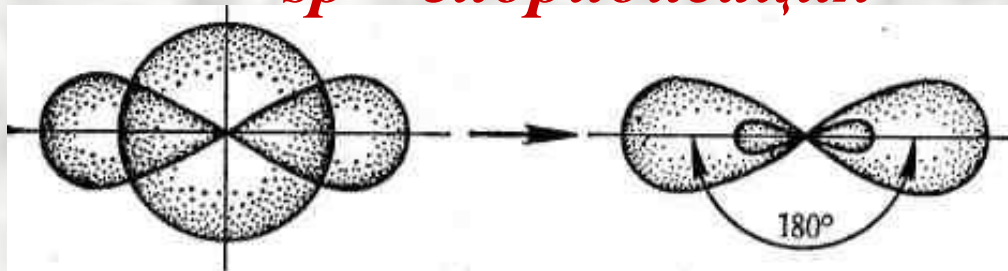
$\angle H-N-H = 107,3^\circ$

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ.

Гибридизация **АО** определяет пространственную конфигурацию молекул. Так, при sp -гибридизации образуются линейные молекулы, при sp^2 -гибридизации образуются плоские треугольные молекулы с валентными углами 120° . В случае sp^3 -гибридизации имеют место тетраэдрические структуры с валентными углами 109° (см. [1, § 2.3]).

ГИБРИДИЗАЦИЯ ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

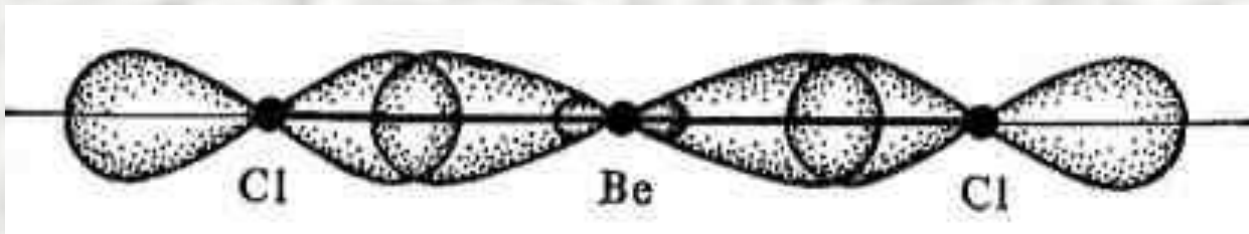
sp – гибридизация



(*s* + *p*)-орбитали

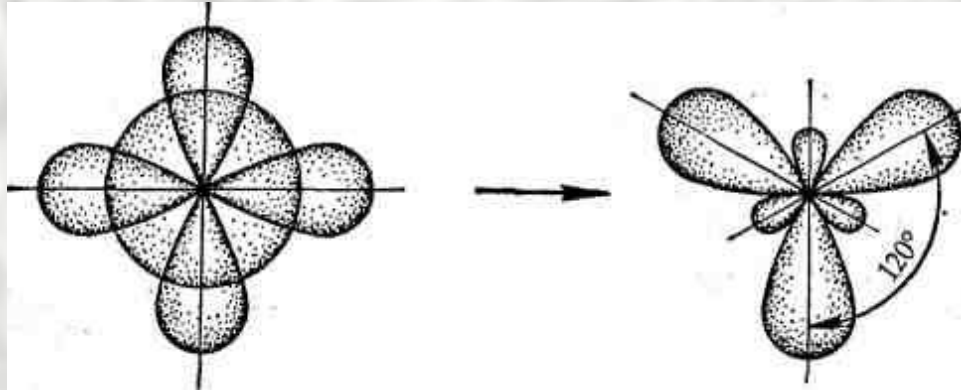
две *sp*-орбитали

***sp* -гибридизация** валентных орбиталей наблюдается у ц. а. таких молекул как BeCl_2 , $\text{CH}\equiv\text{CH}$ и др. Такие молекулы имеют линейную форму



sp²-Гибридизация

(s+p+p) –орбитал и \rightarrow три *sp²*-орбитали



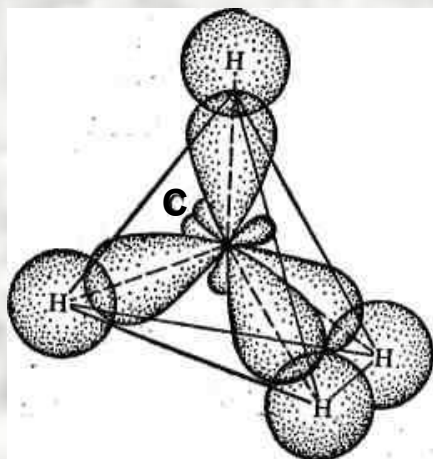
sp²-Гибридизация валентных орбиталей имеет место, например, в плоских молекулах

BCl_3 , AlCl_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6 и др.

sp³-гибридизация

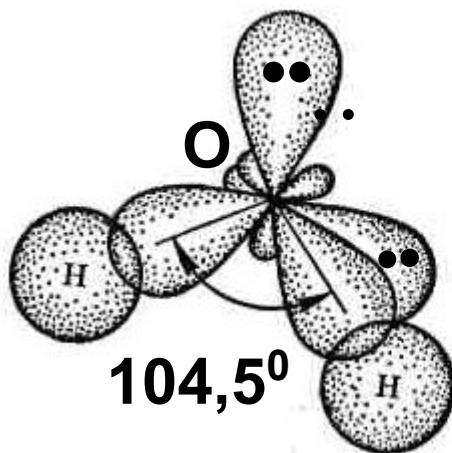
Структура молекул CH₄, H₂O и NH₃

CH₄



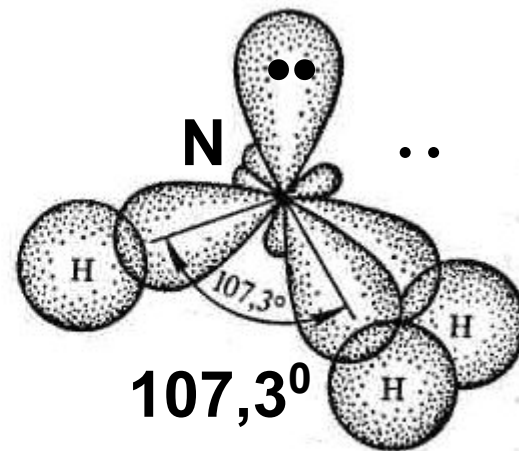
$$\angle \text{H-C-H} = 109,5^\circ$$

H-O:



$$\angle \text{H-O-H} = 104,5^\circ$$

NH



$$\angle \text{H-N-H} = 107,3^\circ$$

ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ АО И ФОРМА МОЛЕКУЛ

№	Тип гибридизации орбиталей центрального атома	Формула молекулы	Примеры
I	sp	линейная	HCl
II	sp^2	треугольная	SO ₃
III	sp^3	тетраэдрическая	CH ₄
IV	sp^3d	Тригонально-бипирамидальная	PCl ₅
V	sp^3d^2	октаэдрическая	SF ₆

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

Основные положения метода МО:

- а) образование химических связей является результатом перехода электронов с **АО** на новые, называемые **МО**;
- б) каждой **МО** соответствует определенная энергия, приближенно характеризуемая энергией ионизации молекулы;
- в) электроны в молекуле не локализованы в межядерных пространствах, они могут перемещаться в электрическом поле нескольких ее ядер;

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

Основные положения метода МО:

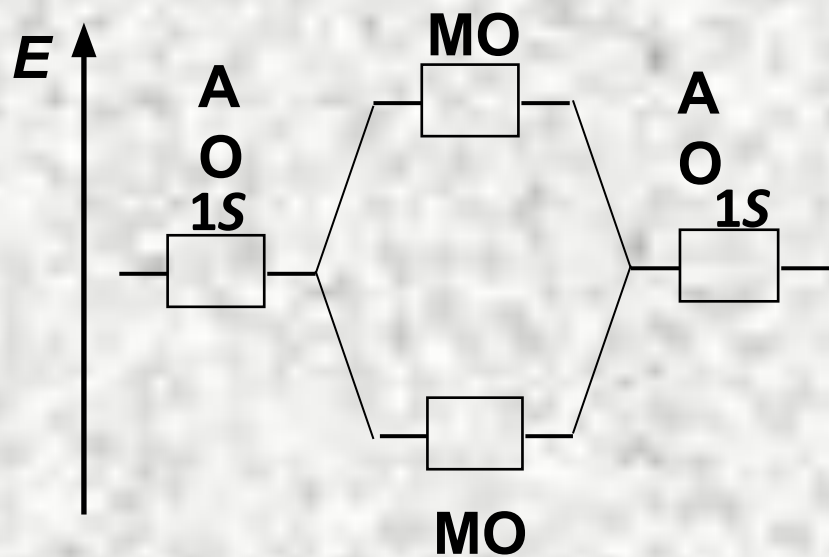
г) распределение электронов по новым **МО** или энергетическим уровням производится в соответствии с принципом наименьшей энергии, правилами Паули и Гунда;

д) если переход электронов на **МО** энергетически выгоден, т. е. приводит к понижению энергии молекулы по сравнению с суммарной полной энергией взаимодействующих атомов, то химическая связь возникает.

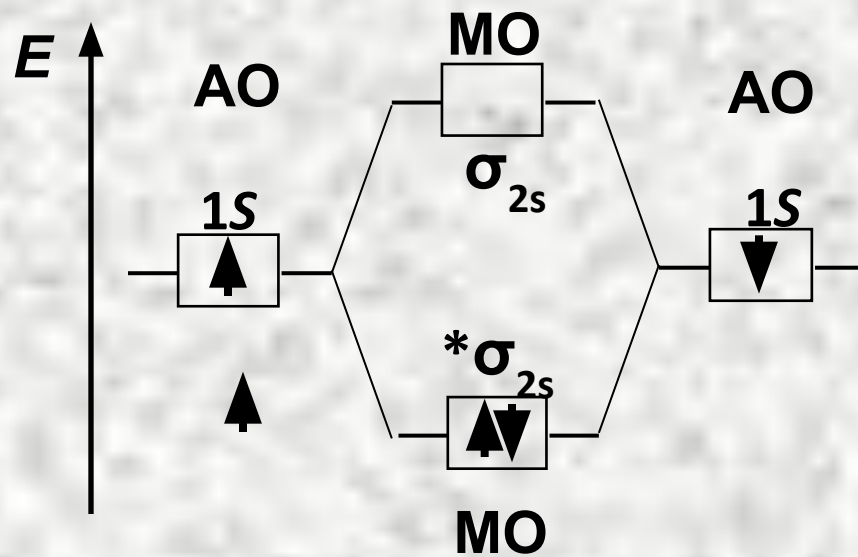
Если же переход электронов на **МО** связан с затратой энергии, то молекула не образуется;

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

Образование молекулярных орбиталей можно представлять в виде энергетических диаграмм.



Энергетическая диаграмма АО и МО двухатомных молекул 1-го периода



Энергетическая диаграмма АО атомов лития и МО молекул лития

σ_{2s} – связывающая МО

* σ_{2s} – разрыхляющая МО

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ.

УСЛОВИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ **АО**
С ОБРАЗОВАНИЕМ **МО** :

- а) энергии комбинируемых **АО** должны быть близки
- б) **АО** должны возможно полнее перекрываться;
- в) **АО** должны иметь одинаковую симметрию относительно межядерной оси.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

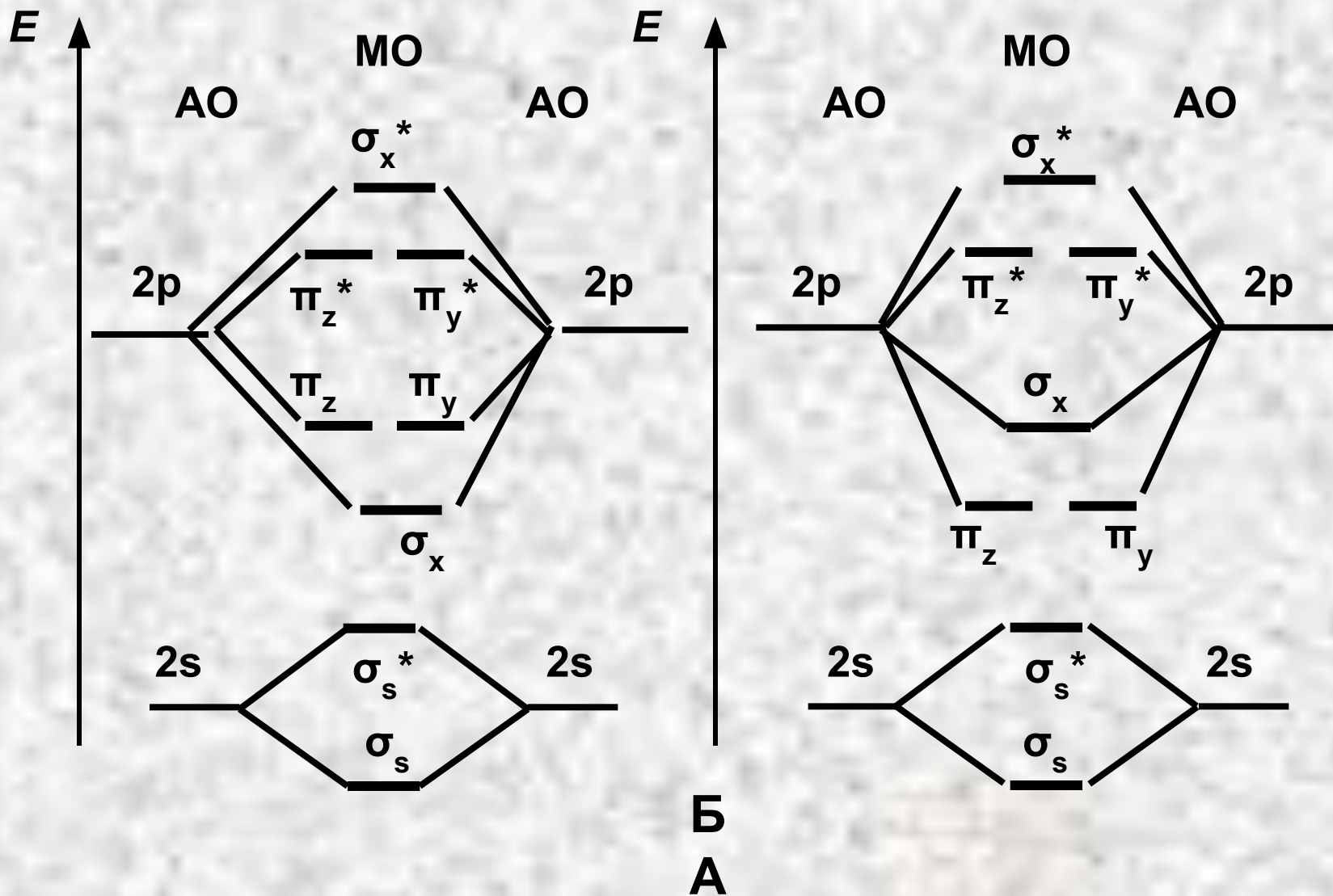
По возрастанию энергии **МО** орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до N_2) можно расположить в следующий ряд:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \\ = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x. \end{aligned}$$

Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \\ = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x. \end{aligned}$$

Энергетическая схема образования гомоатомных двухатомных молекул элементов начала (А) и конца второго периода (Б).

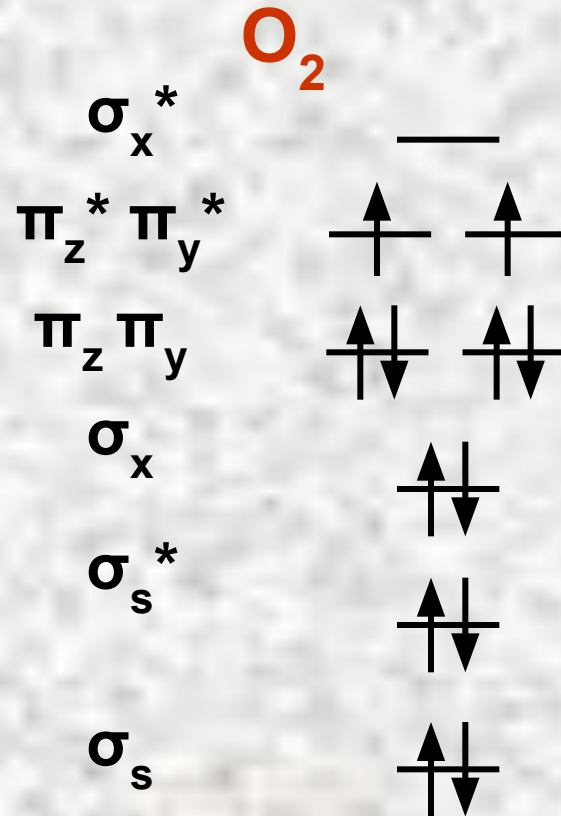
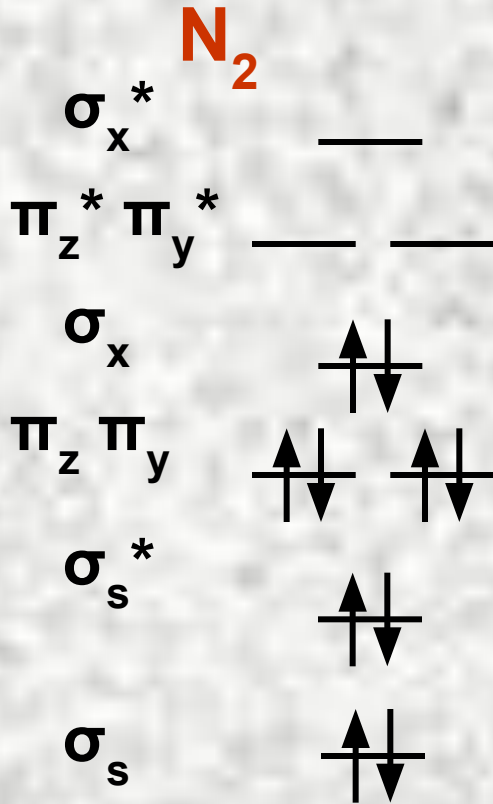


ПОРЯДОК СВЯЗИ

число связ. эл-ов – число разр. эл-ов

ПОРЯДОК СВЯЗИ =

2



ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

**ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ
ЗАДАЧ**

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1.

Определить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей Н — О и О — Э в соединениях Э(ОН)₂, где Э — Mg, Ca или Sr, и определить:

- а) какая из связей Н — О или О — Э характеризуется в каждой молекуле большей степенью ионности;
- б) каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 1. По данным табл. ЭО вычисляем разность электроотрицательностей $\Delta\text{ЭО}$ для связей О-Э:

$\Delta\text{ЭО}(\text{Mg-O}) = 8 - 0 = 3,5 - 1,2 = 2,3$; $\Delta\text{ЭО}(\text{Ca-O}) = 3,5 - 1,04 = 2,46$; $\Delta\text{ЭО}(\text{Sr-O}) = 3,5 - 0,99 = 2,51$. Разность ЭО для связи О-Н составляет 1,4.

Таким образом: а) во всех рассмотренных молекулах связь Э-О более полярна, т. е. характеризуется большей степенью ионности; б) диссоциация на ионы в водных растворах будет осуществляться по наиболее ионной связи в соответствии со схемой:



следовательно, все рассматриваемые соединения будут диссоциировать по типу оснований.

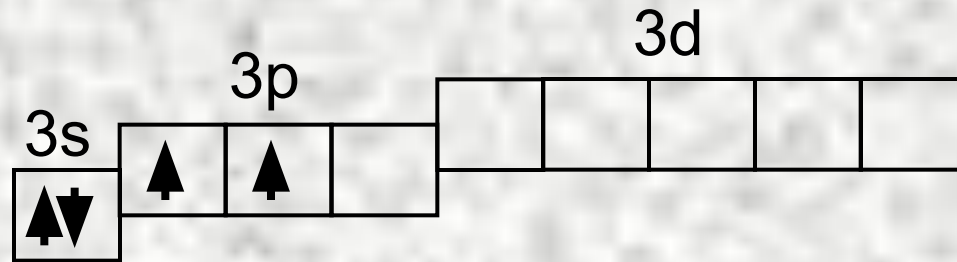
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 2.

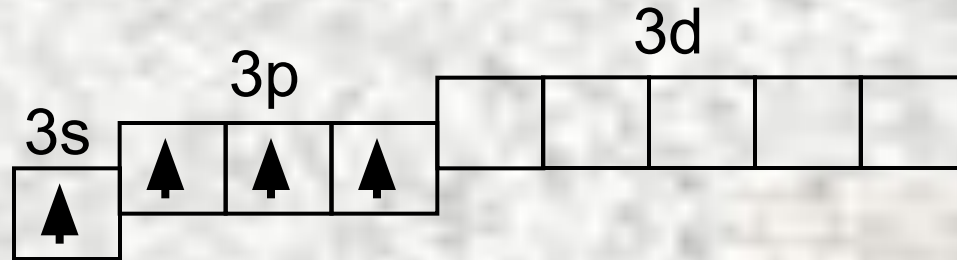
Объяснить механизм образования молекулы SiF_4 и иона SiF_6^{2-} . Может ли существовать ион CF_6^{2-} ?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 2(а). Электронная конфигурация атома кремния $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Электронное строение его валентных орбиталей в невозбужденном состоянии может быть представлено следующей графической схемой:



При возбуждении атом кремния переходит в состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, а электронное строение его валентных орбиталей соответствует схеме:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 2(б).

Четыре неспаренных электрона возбужденного атома могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей по обычному механизму с атомами фтора ($1s^2 2s^2 2p^5$), имеющими по одному неспаренному электрону, с образованием молекулы SiF_4 .

Для образования иона SiF_6^{2-} к молекуле SiF_4 должны присоединиться два иона F^- ($1s^2 s^2 2p^6$), все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух вакантных 3d-орбиталей атома кремния.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 2(в).

Углерод ($1s^2 2s^2 2p^2$) может образовать, подобно кремнию, соединение CF_4 , но при этом валентные возможности углерода будут исчерпаны (нет неспаренных электронов, неподеленных пар и вакантных орбиталей на валентном уровне). Ион CF_6^{2-} образоваться не может.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

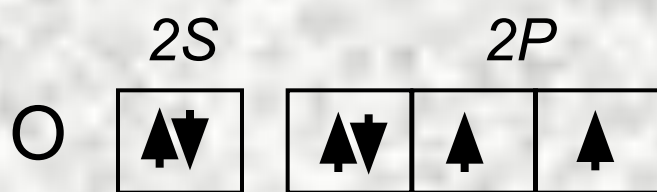
Пример 3.

Определите максимальную валентность кислорода и фтора.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 3.

Кислород и фтор во всех соединениях проявляют постоянную валентность, равную двум для кислорода и единице для фтора. Валентные электроны этих элементов находятся на втором энергетическом уровне, где нет свободных орбиталей:



V=2



V=1

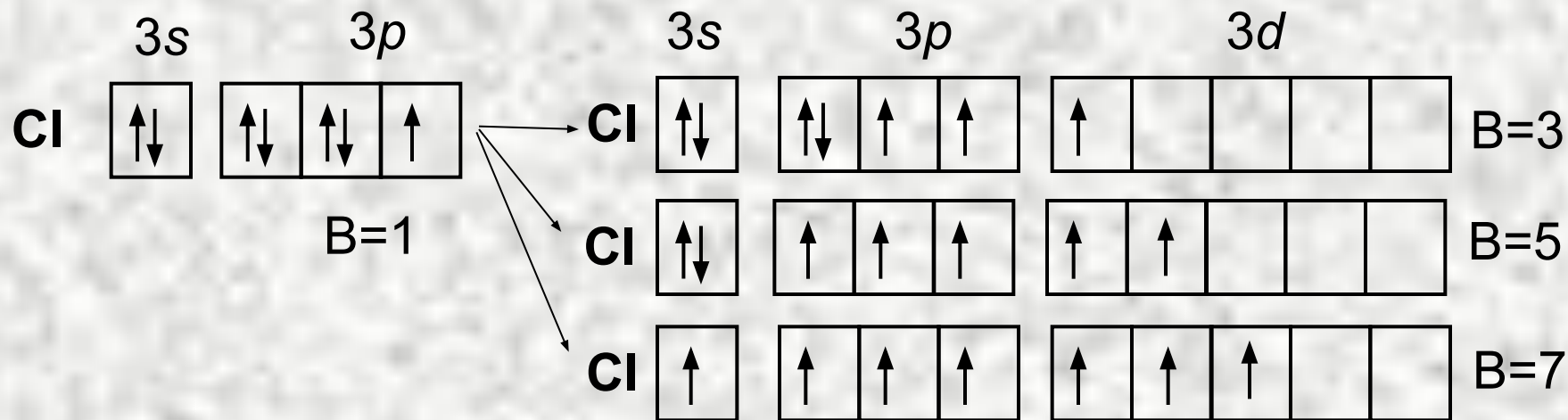
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 4.

Какую валентность проявляет хлора ?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 4. Хлор проявляет переменную валентность 1, 3, 5, 7, так как на 3-м энергетическом уровне имеются свободные **d-орбитали**, куда могут распариваться спаренные 3s- и 3p-электроны.

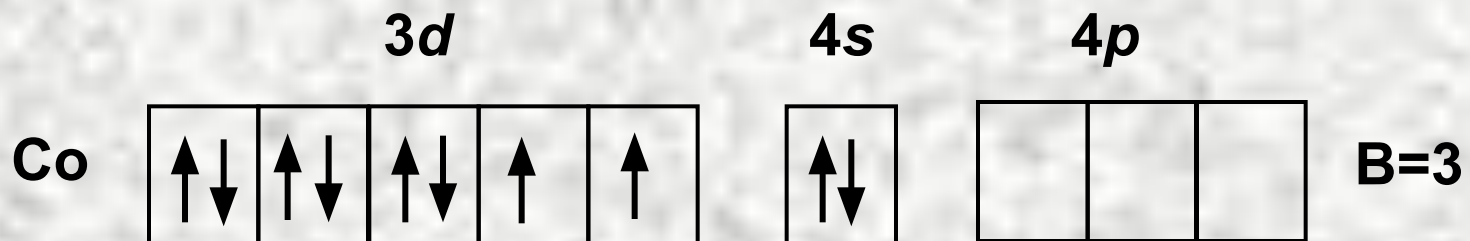


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 5. Определите возможные валентности атома кобальта.

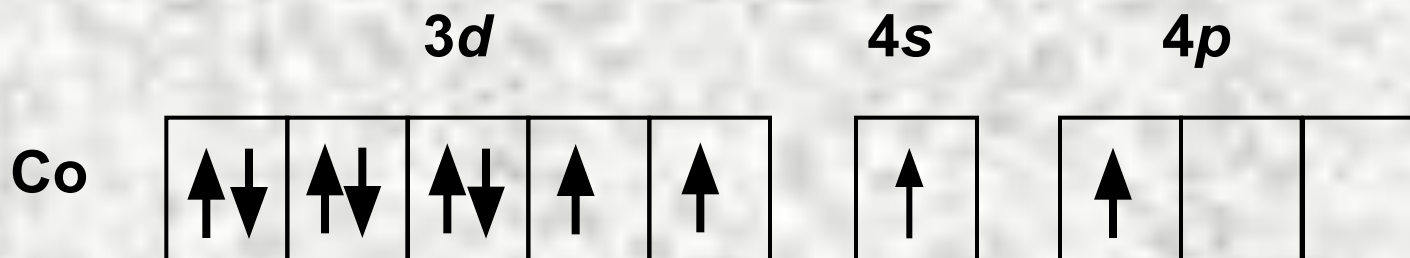
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 5. Отсутствие неспаренных электронов у атома кобальта на внешнем 4-м энергетическом уровне, определяет его валентность в основном состоянии, **равную нулю**, несмотря на то, что на предвнешнем 3d-подуровне имеются неспаренные электроны. Последние не могут образовывать электронные пары с электронами других атомов, так как закрыты электронами внешней оболочки:



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

В возбужденном состоянии происходит распаривание 4s-пары электронов и валентность кобальта может быть 2, 3, 4.



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

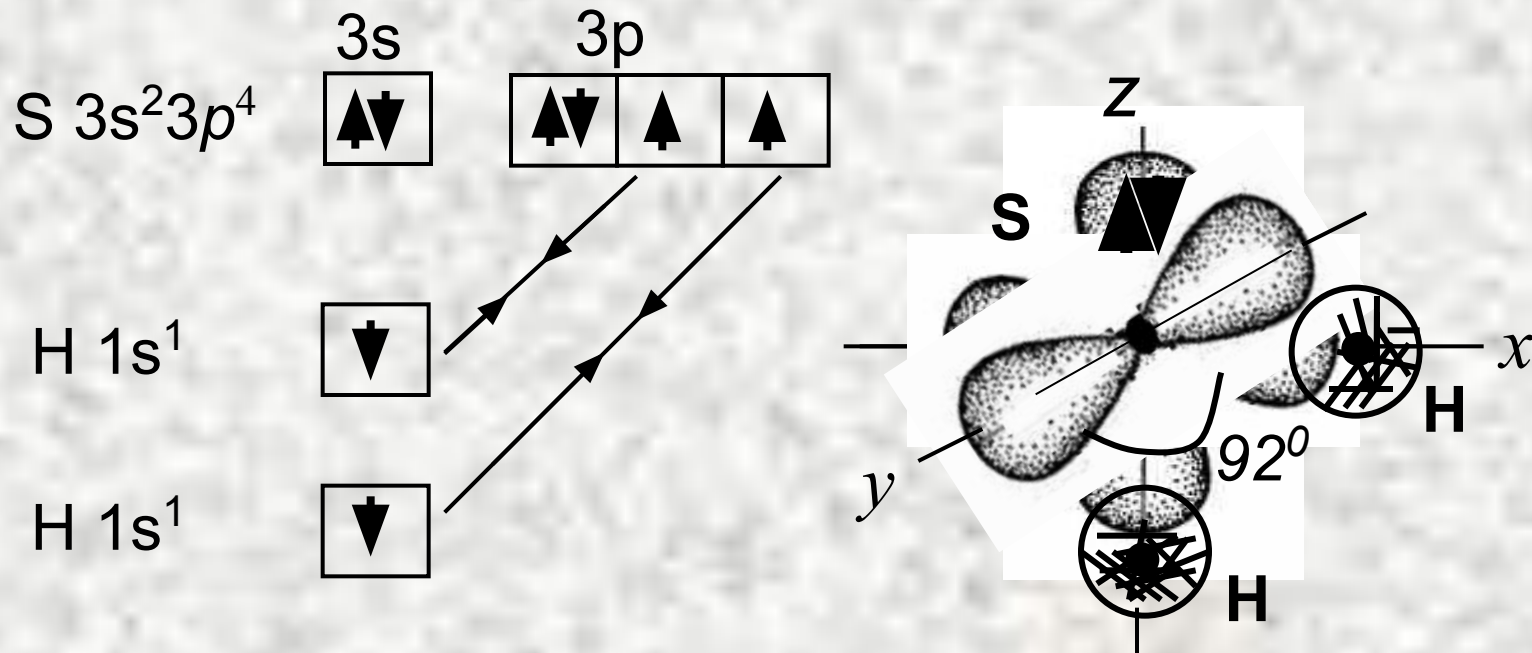
Пример 6. Определите пространственную структуру молекулы H_2S . Почему валентный угол чуть больше 90° ?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 6. Ковалентные связи в молекуле H_2S образуются перекрыванием двух p -орбиталей атома серы с двумя s -орбиталями двух атомов водорода.

Вследствие пространственной ориентации p -орбиталей атома серы, молекула H_2S имеет угловую структуру.

Из-за небольшого размера атома серы области повышенной электронной плотности испытывают отталкивание и угол $> 90^\circ$.



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 7. Вычислите дипольный момент молекулы HI, если длина диполя равна $0,09 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Дипольный момент молекулы равен произведению длины диполя l на величину элементарного электрического заряда $g = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

$$\mu = gl = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,09 \cdot 10^{-10} = 1,44 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 0,43$$

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

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

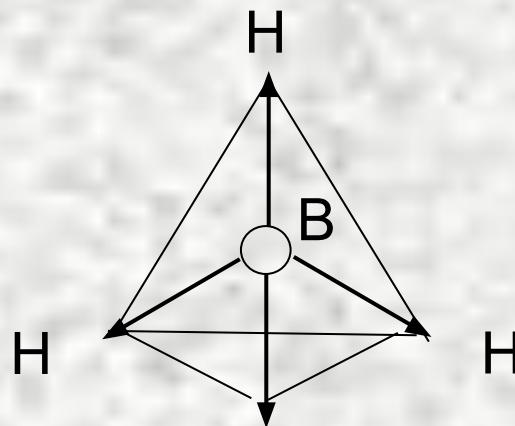
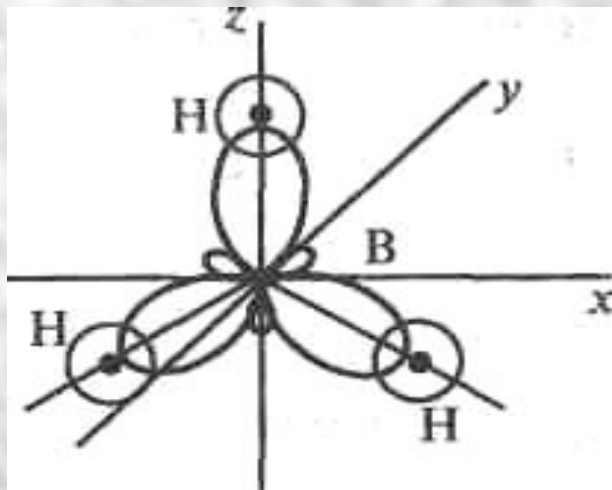
Пример 8. Одинаковая ли полярность молекул BH_3 и SbH_3 ?

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение. Для оценки полярности молекулы используют величину электрического момента диполя молекулы μ_M , равную векторной (геометрической) сумме электрических моментов диполей всех связей μ_{CB} (и неподеленных электронных пар). У неполярных молекул эта сумма равна нулю ($\mu_M = 0$), у полярных — больше нуля ($\mu_M > 0$).

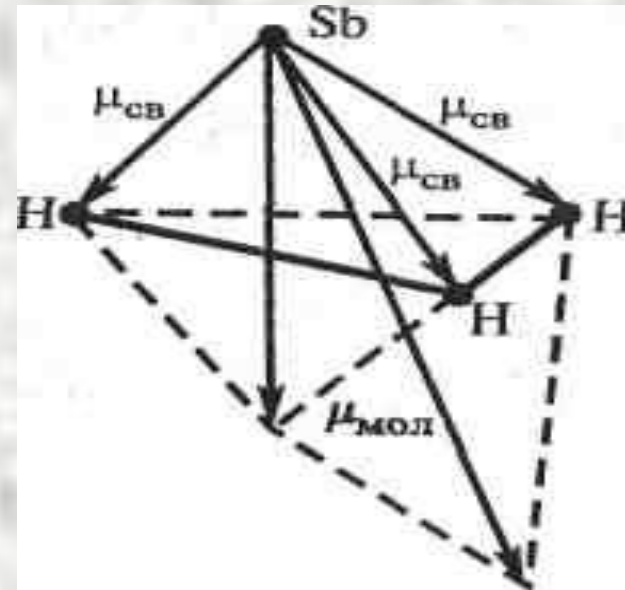
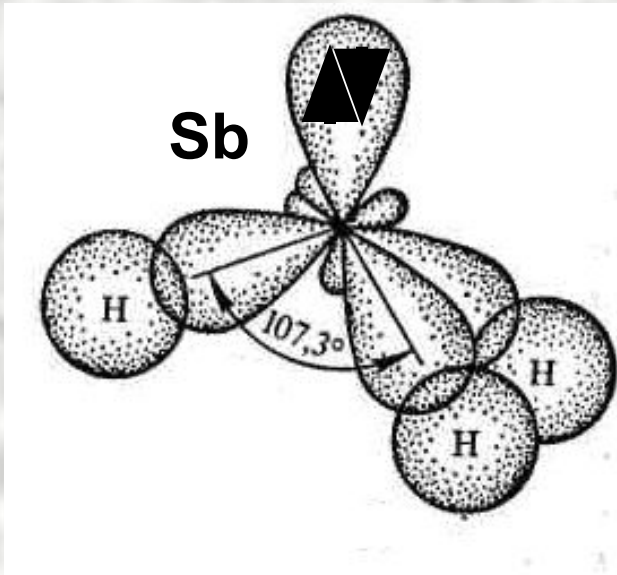
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 8(а). Молекула BH_3 имеет плоскую треугольную форму (sp^2 -гибридизация). Гибридные связи направлены под углом 120° . Векторная сумма электрических моментов диполей связей в молекуле равна нулю, следовательно, молекула BH_3 неполярна.



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 8(б). Молекула SbH_3 имеет пирамидальную форму. Связи в молекуле SbH_3 направлены от вершины тригональной пирамиды, в которой находится атом сурьмы, к ее основанию, в вершинах которого находятся атомы водорода. Сумма векторов моментов диполей всех связей в молекуле SbH_3 не равна нулю, и следовательно, молекула в целом полярна.

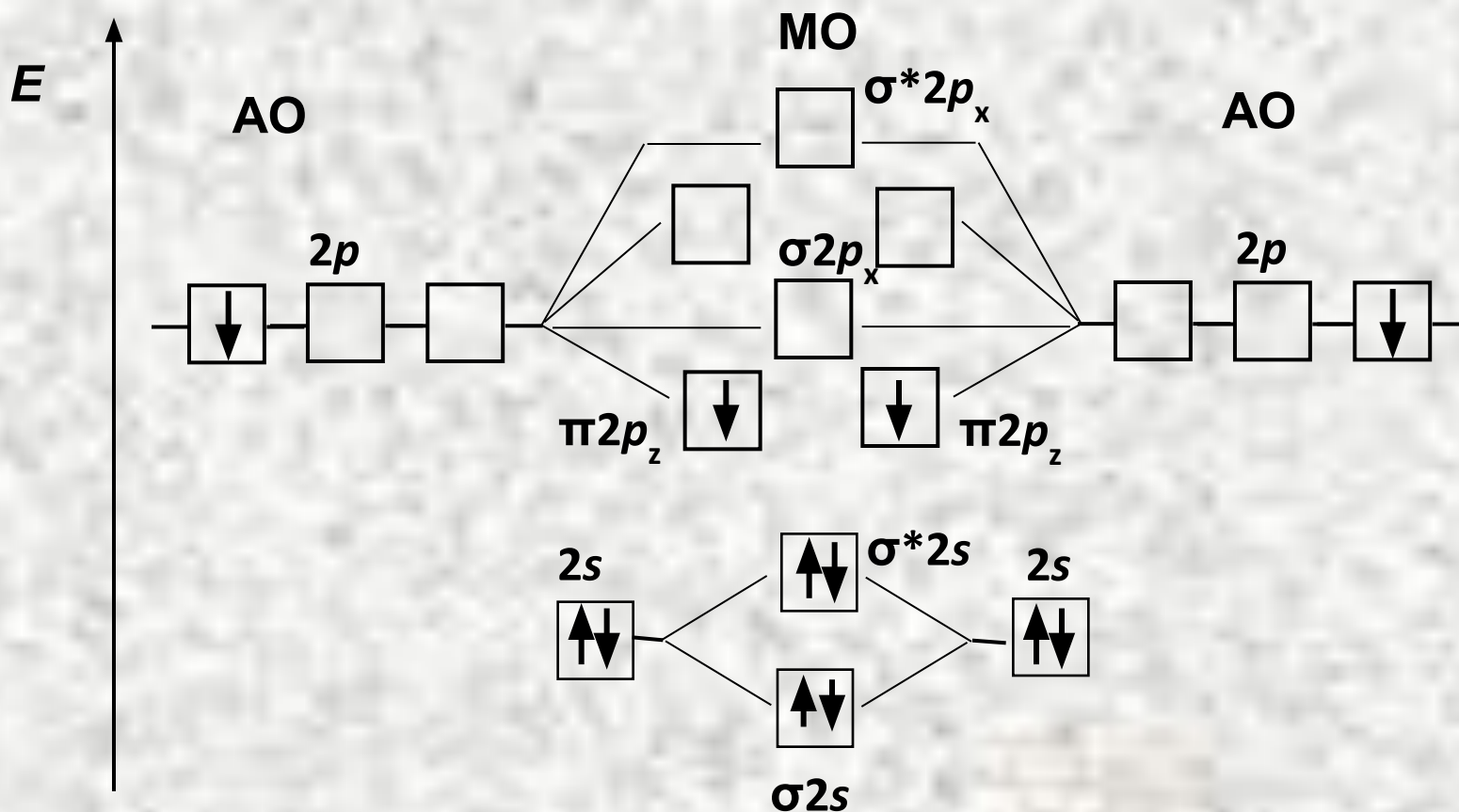


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 9. Какая из молекул V_2 или C_2 характеризуется более высокой энергией диссоциации на атомы? Сопоставьте магнитные свойства этих молекул.

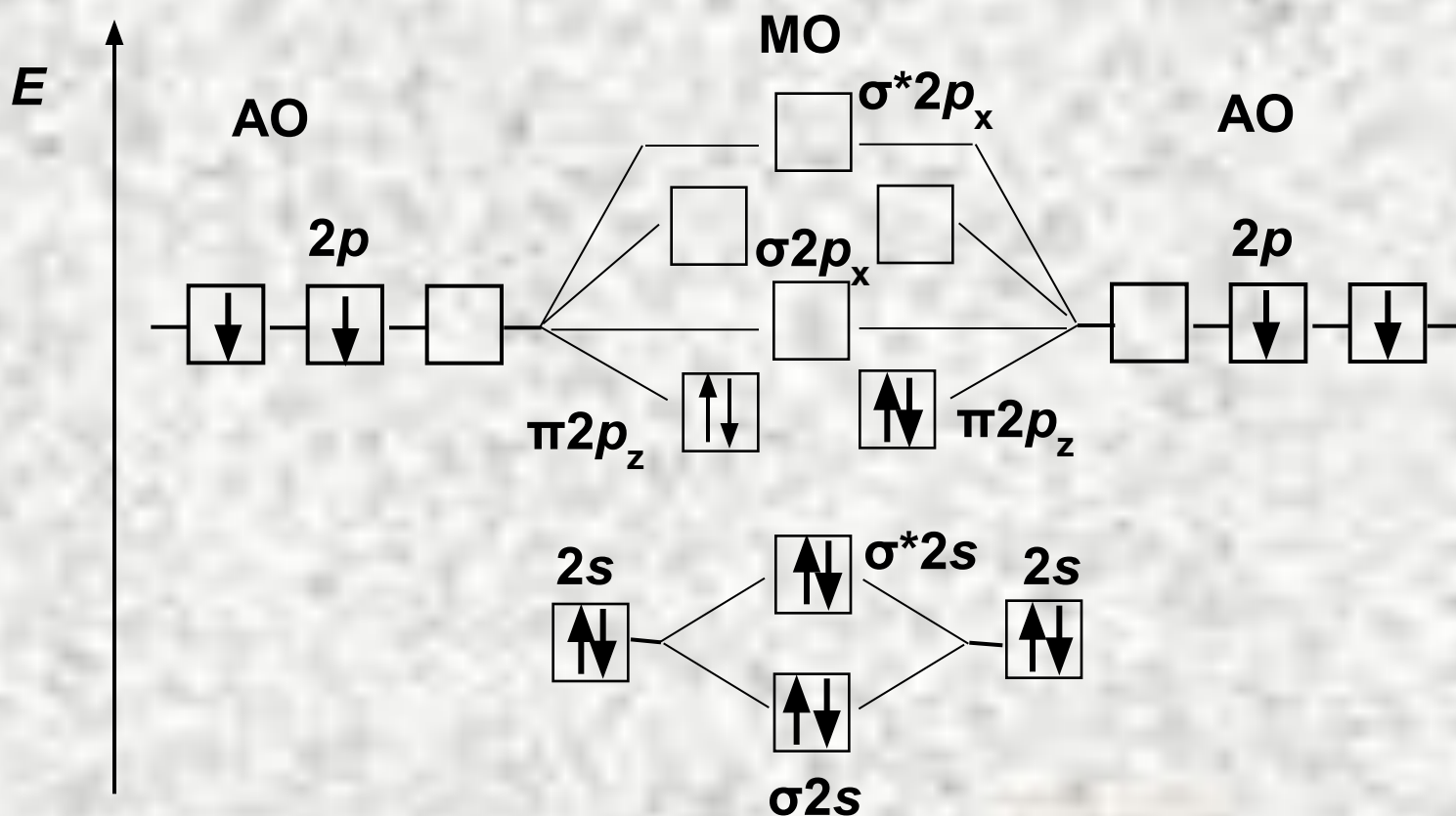
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 9. Из энергетической диаграммы образования молекулы B_2 следует: порядок связи в молекуле B_2 равен $(4-2)/2=1$. Молекула парамагнитна



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Решение 9. Из энергетической диаграммы образования молекулы C_2 следует: порядок связи в молекуле C_2 равен $(6-2)/2=2$. Молекула прочнее и диамагнитна.



**ЗАДАЧИ ДЛЯ
САМОСТОЯТЕЛЬНОГО
РЕШЕНИЯ**

ЗАДАЧИ

- 236.** Описать с позиций метода ВС электронное строение молекулы BF_3 и иона BF_4^- .
- 237.** Сравнить способы образования ковалентных связей в молекулах CH_4 , NH_3 и в ионе NH_4^+ . Могут ли существовать ионы CH_5^+ и NH_5^{2+} ?
- 2.18.** Молекула TiF_4 имеет тетраэдрическую структуру. Предскажите тип гибридизации валентных орбиталей титана.
- 2.35.** Составьте энергетическую диаграмму **МО** частиц NO^+ , NO и NO^- и сравните их порядок и энергию связей.
- 2.36.** Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы CO . Какая электронная формула отражает строение этой молекулы?

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 1:

- 1) покажите распределение валентных электронов по орбиталям для каждого атома в рассматриваемых молекулах;
- 2) определите механизм образования связи и ее вид;
- 3) определите полярность связи;
- 4) укажите, имеет ли место гибридизация, ее тип;
- 5) покажите геометрическую структуру молекул;

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 2:

- 1) напишите электронные формулы атомов, образующих данную молекулу;
- 2) нарисуйте энергетическую схему **АО** и **МО** для данных молекул;
- 3) определите порядок связи, возможно ли существование данной молекулы?
- 4) объясните, диамагнитна или парамагнитна данная молекула;
- 5) наблюдается ли смещение электронной плотности к одному из ядер, полярна ли молекула?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Таблица исходных данных

Номер варианта	Задача 1	Задача 2	Номер варианта	Задача 1	Задача 2
1	$\text{H}_2\text{S}; \text{TeF}_6$	$\text{Cl}_2; \text{LiBr}$	11	$\text{Br}_2; \text{SnH}_4$	$\text{F}_2; \text{LiCl}$
2	$\text{AlBr}_3;$ H_2Te	$\text{Li}_2; \text{SiC}$	12	$\text{PF}_5; \text{BeH}_2$	$\text{r}_2; \text{PN}$
3	$\text{GeH}_4;$ AsH_3	$\text{C}_2^+; \text{HF}$	13	$\text{MgF}_2; \text{SF}_6$	$\text{Se}_2^-; \text{IBr}$
4	$\text{GaI}_3; \text{HCl}$	$\text{Cs}_2^+; \text{ICI}$	14	$\text{H}_2\text{Te}; \text{CF}_4$	$\text{Te}_2^+; \text{IH}$
5	$\text{BeBr}_2;$ SbBr_3	$\text{Se}_2^+; \text{NO}$	15	$\text{BI}_3; \text{H}_2\text{O}$	$\text{Xe}_2^+; \text{CN}^-$
6	$\text{SeF}_6; \text{FeF}_2$	$\text{I}_2^+ \text{NS}^+$	16	$\text{HBr}; \text{SiF}_4$	$\text{Sn}_2; \text{TiF}$
7	$\text{SClF}_5;$ LiH	$\text{P}_2^+; \text{CN}$	17	$\text{HF}; \text{AsF}_5$	$\text{Na}_2; \text{IF}$

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Таблица исходных данных

Номер варианта	Задача 1	Задача 2	Номер варианта	Задача 1	Задача 2
8	SiCl ₂ ; GaBr ₃	Br ₂ ; CS	18	GeCl ₂ ; AlF ₃	Tl ₂ ; NS
9	PbCl ₄ ; PbCl ₂	S ₂ ²⁻ ; CN ⁺	19	SbCl ₅ ; SnH ₂	Cs ₂ ; LiF
10	SiCl ₄ ; FeCl ₂	C ₂ ; N(T	20	BBr ₃ ; PbCl ₂	Ga ₂ ; HHe
21	SnCl ₂ ; NiCl ₂	Rb ₂ ⁺ ; OF	27	SbI ₃ ; GaI ₃	Po ₂ ; CO ⁺
22	CCl ₄ ; H ₂ O	Si ₂ ⁺ ; CO	28	PH ₃ ; CH ₄	At ₂ ⁺ ; CS ⁺

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Таблица исходных данных

Номер варианта	Задача 1	Задача 2	Номер варианта	Задача 1	Задача 2
23	PCl_3 ; SeF_4	Cl_2^+ ; HCl	29	NH_3 ; GaI_3	Kr_2^+ ; LiH
24	AsBr_3 ; SBr_6	Na_2^+ ; BrF	30	OF_2 ; BCl_3	F_2 ; SeO
25	SO_2 ; CoCl_2	P_2^+ ; LiI	31	PCl_3 ; NCl_3	O_2^- ; BO
26	CO_2 ; GeI_4	P_2 ; ClO	32	GaBr_3 ; PCl_3O	N_2^- ; NO^+