

**Продолжение  
лекции  
«Химическая  
связь»**

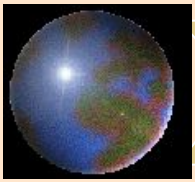
- **Дипольный момент** –  
количественная характеристика  
полярности связи [Кл·м]

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

$q_{\text{эфф}}$  – эффект. заряд,

$l_{\text{дип}}$  – длина диполя

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

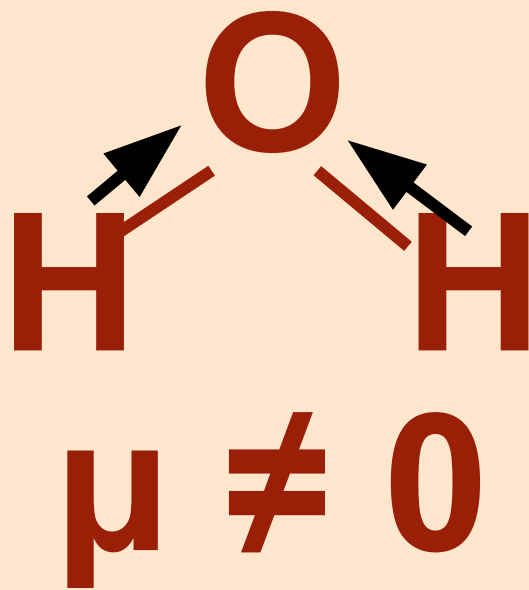
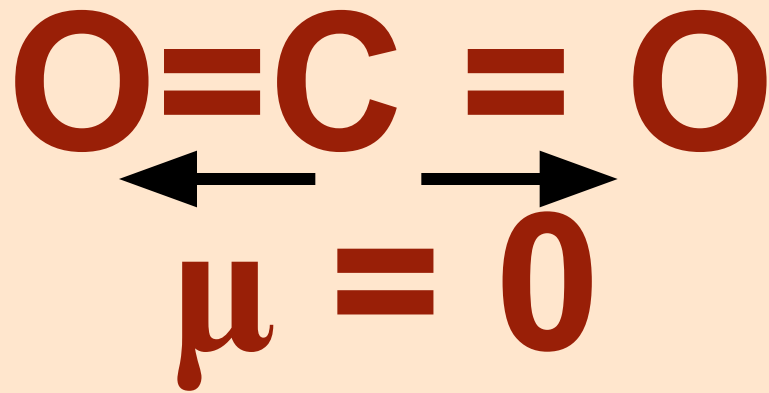


• **Дипольный момент – векторная величина, направленная от**

**(+) к (-)**

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

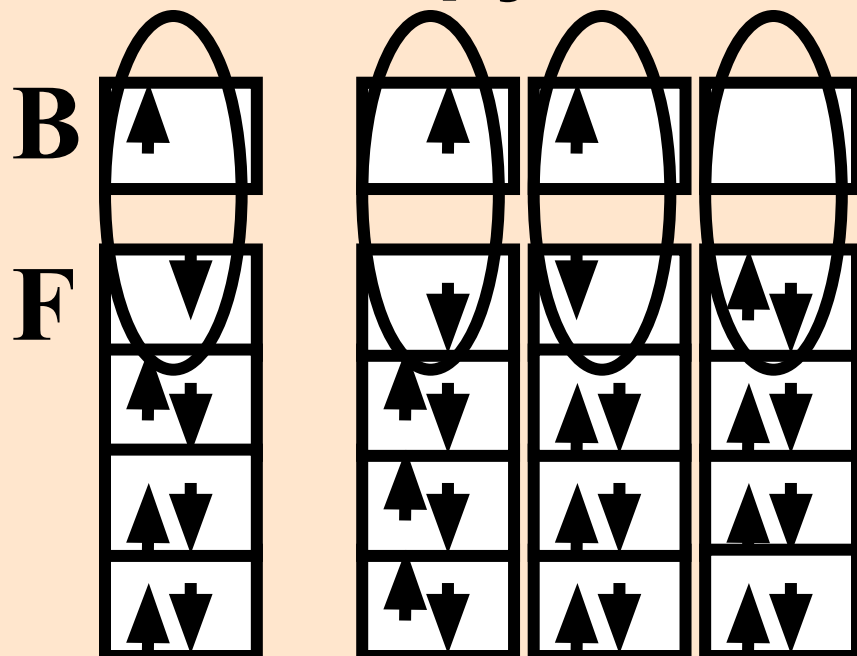
$$\mu_{\text{мол.}} = \sum \mu_{\text{св}}$$



# 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

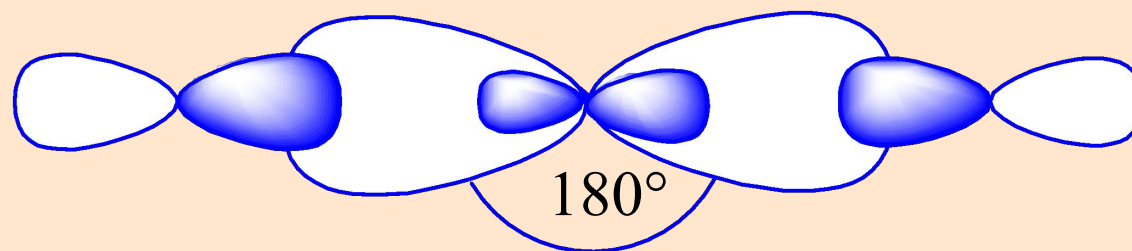
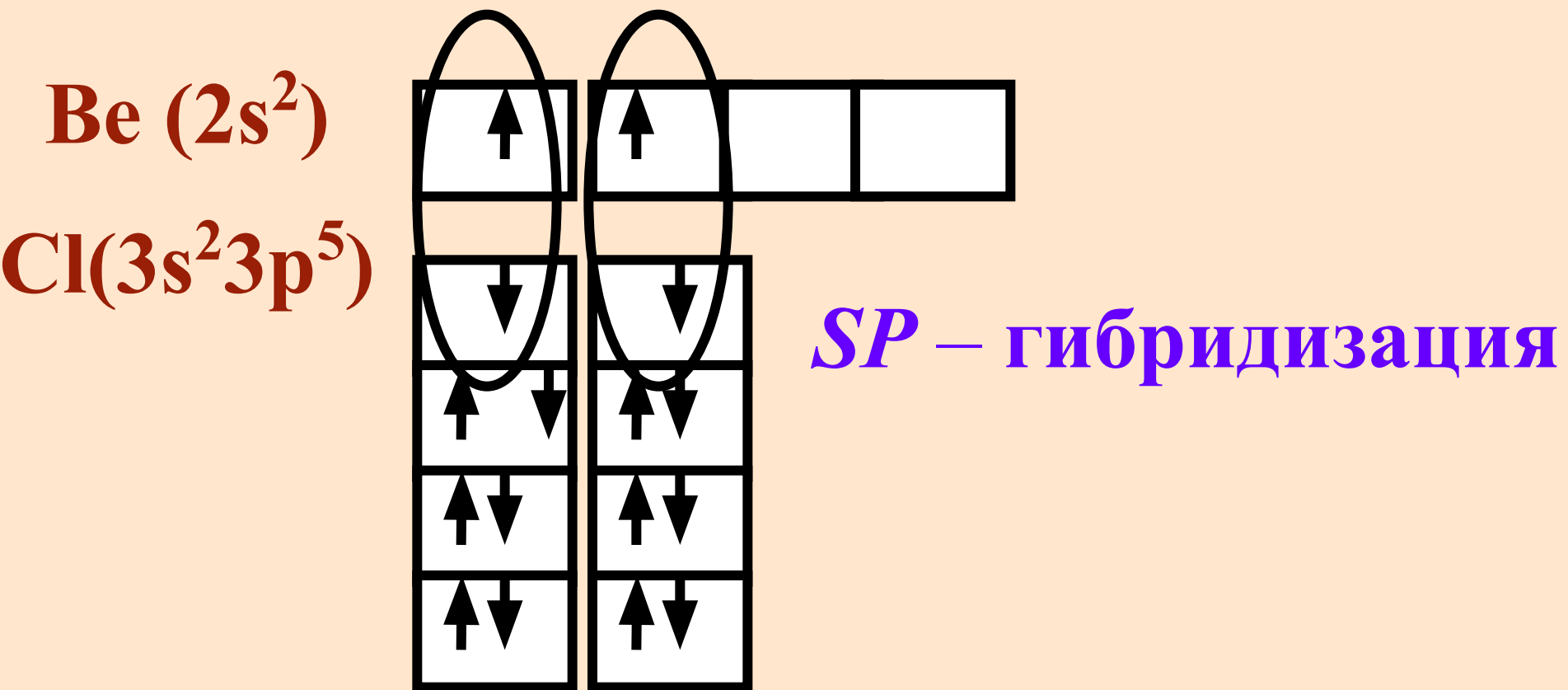
# **Основные положения гибридизации**

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

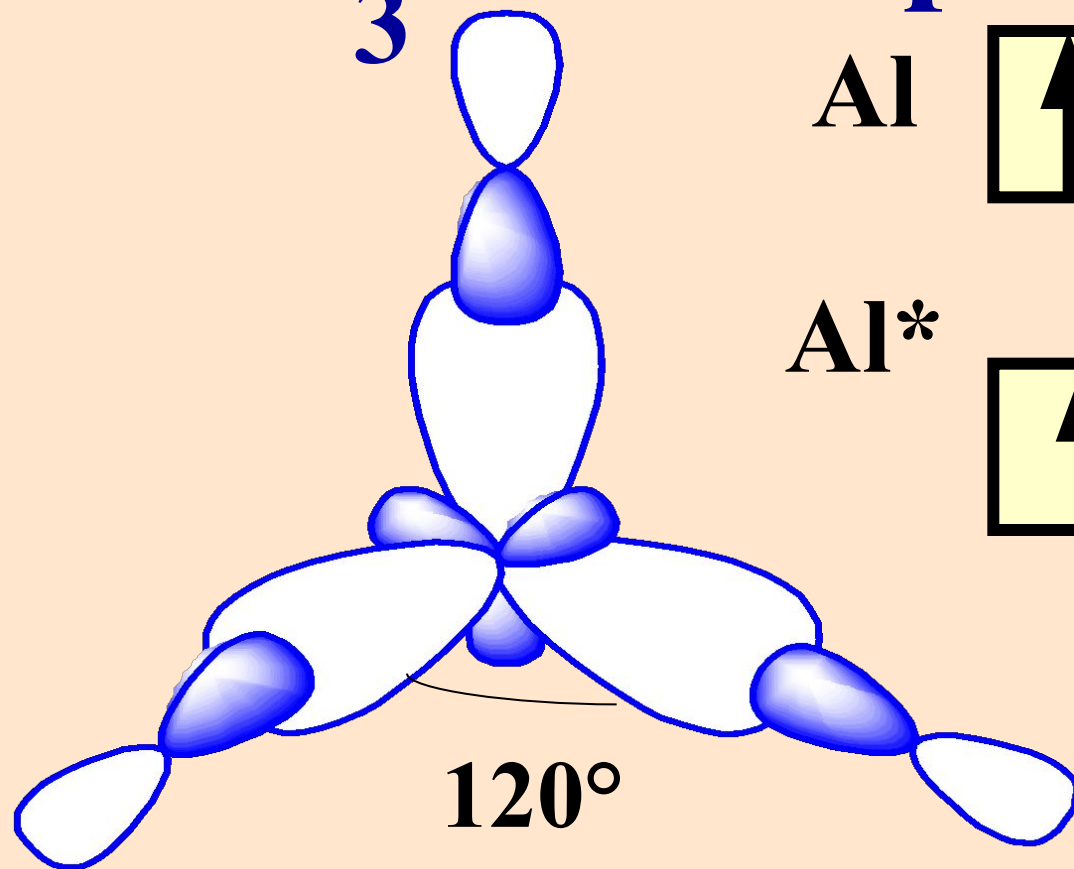
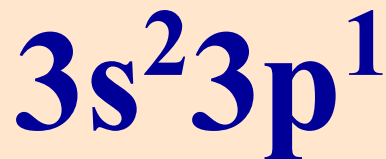


- Гибридные орбитали более вытянуты в пространстве и обеспечивают более полное перекрывание с соседними атомами
- Гибридные орбитали участвуют только в образовании  $\sigma$ -связей
- Теория гибридизации объясняет направленность ковалентной связи и геометрическое строение молекул и кристаллов

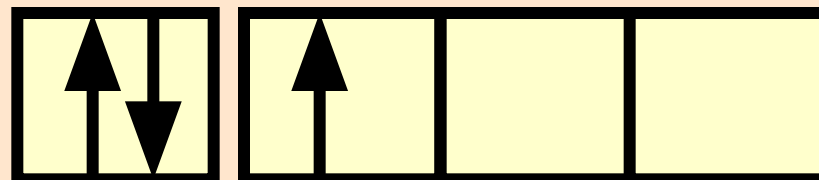
При образовании молекулы  $\text{BeCl}_2$  происходит гибридизация АО  $\text{Be}^{2+}$



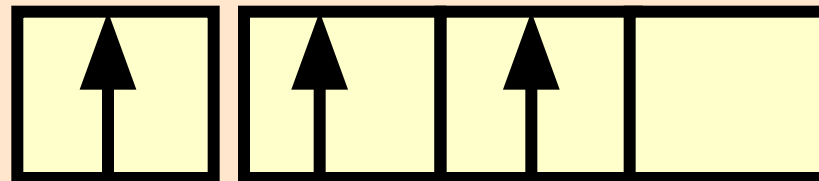
# $sp^2$ - гибридизация



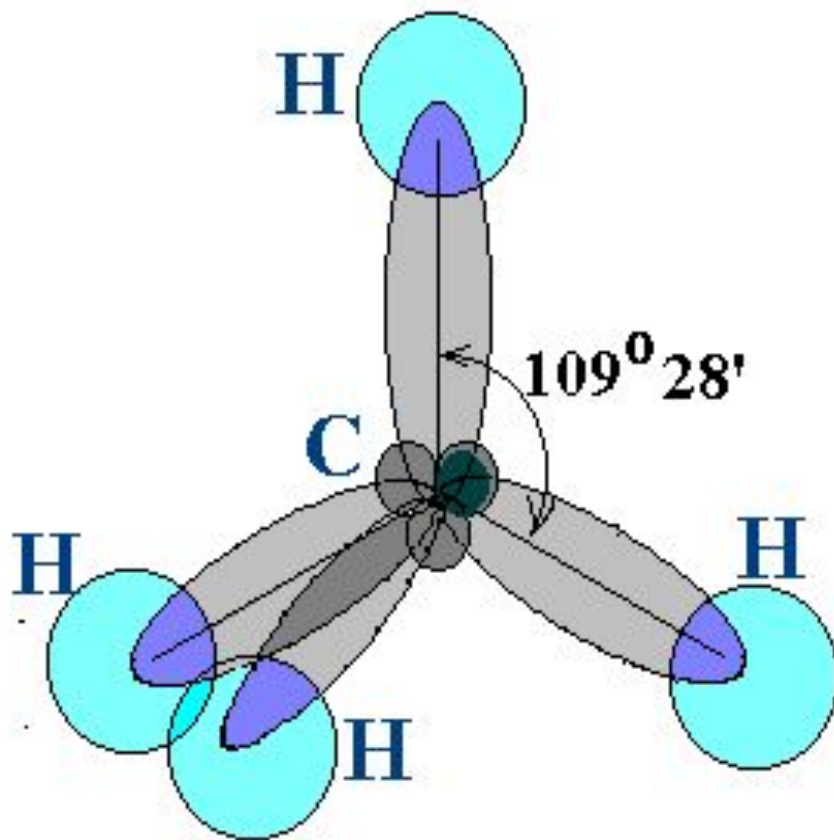
Al



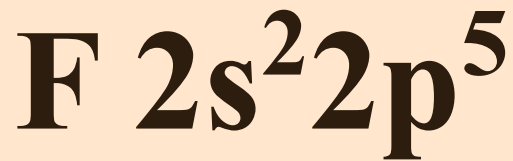
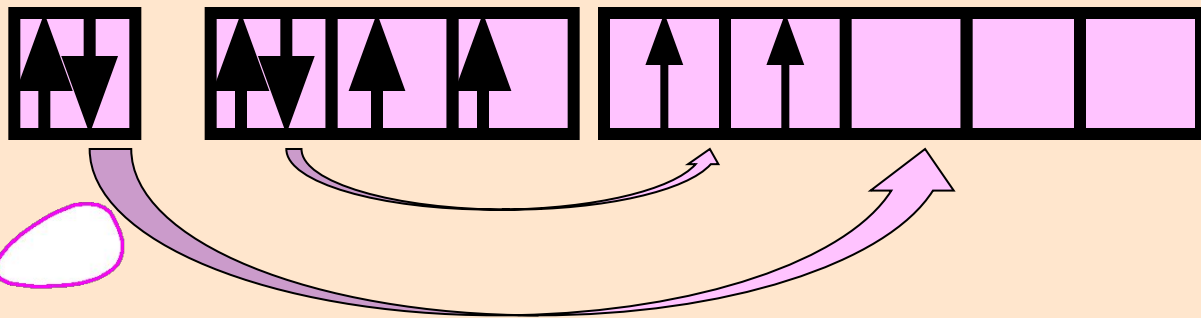
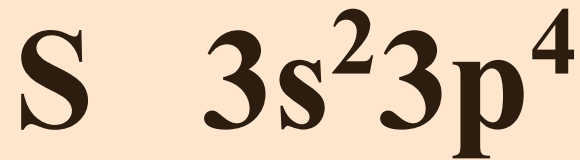
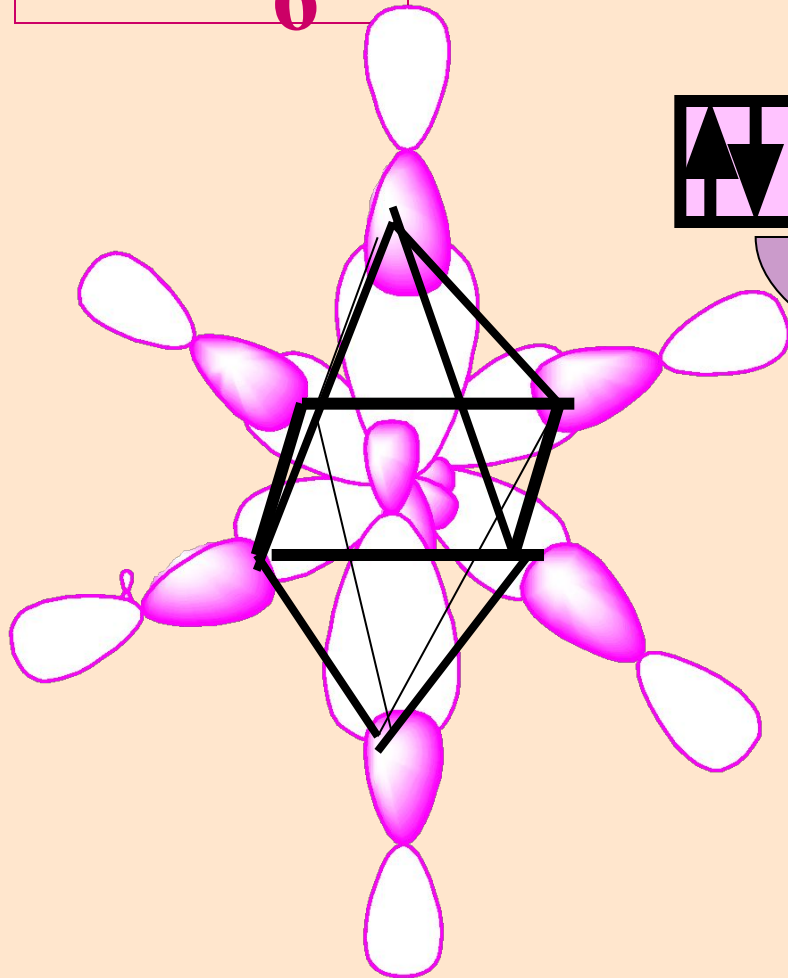
$Al^*$



# Скелетная и пространственная модели молекулы метана



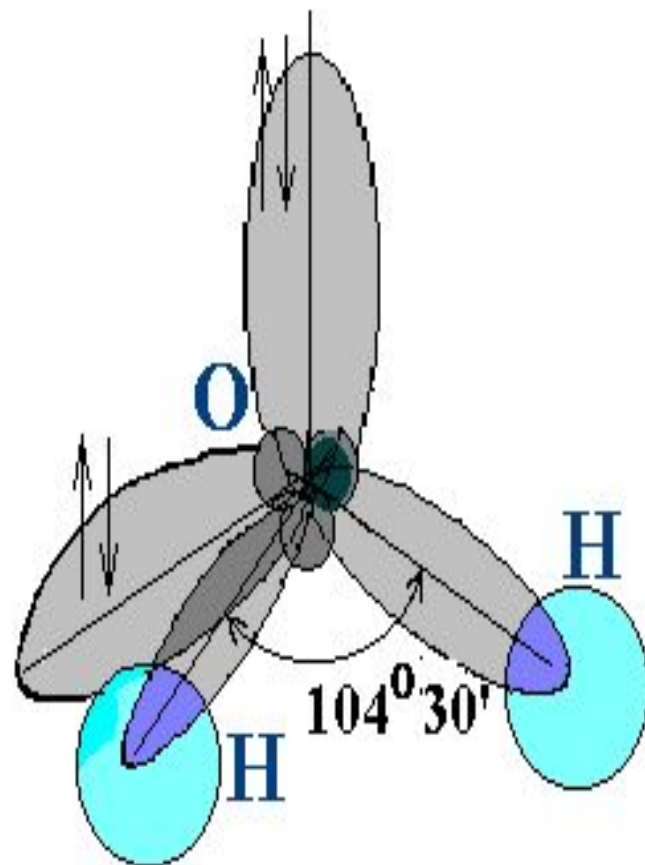
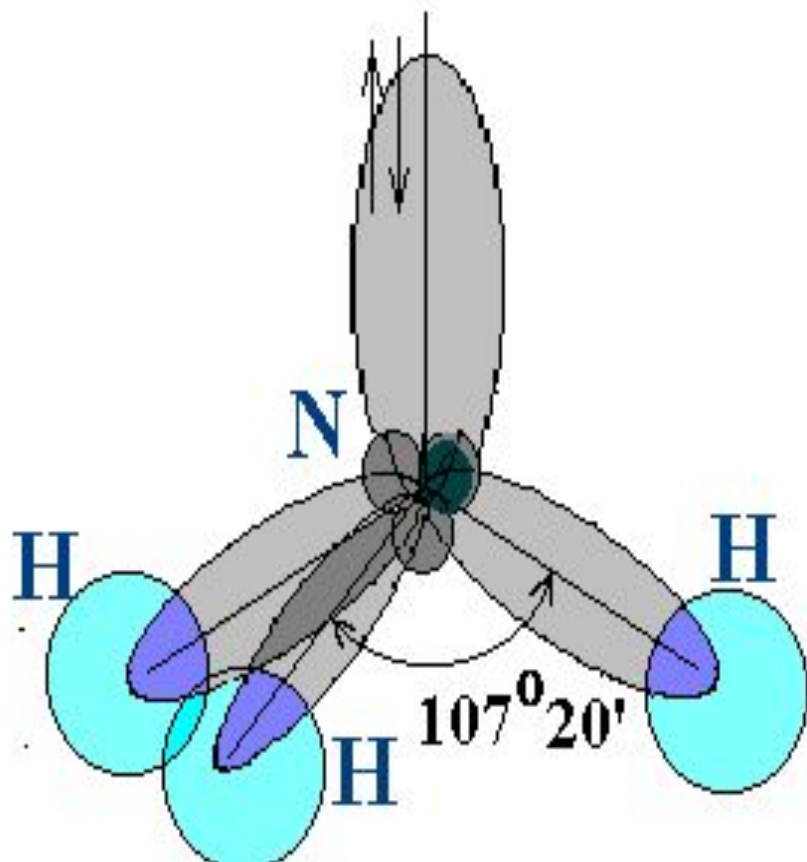
# $sp^3d^2$ – гибридизация



# **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



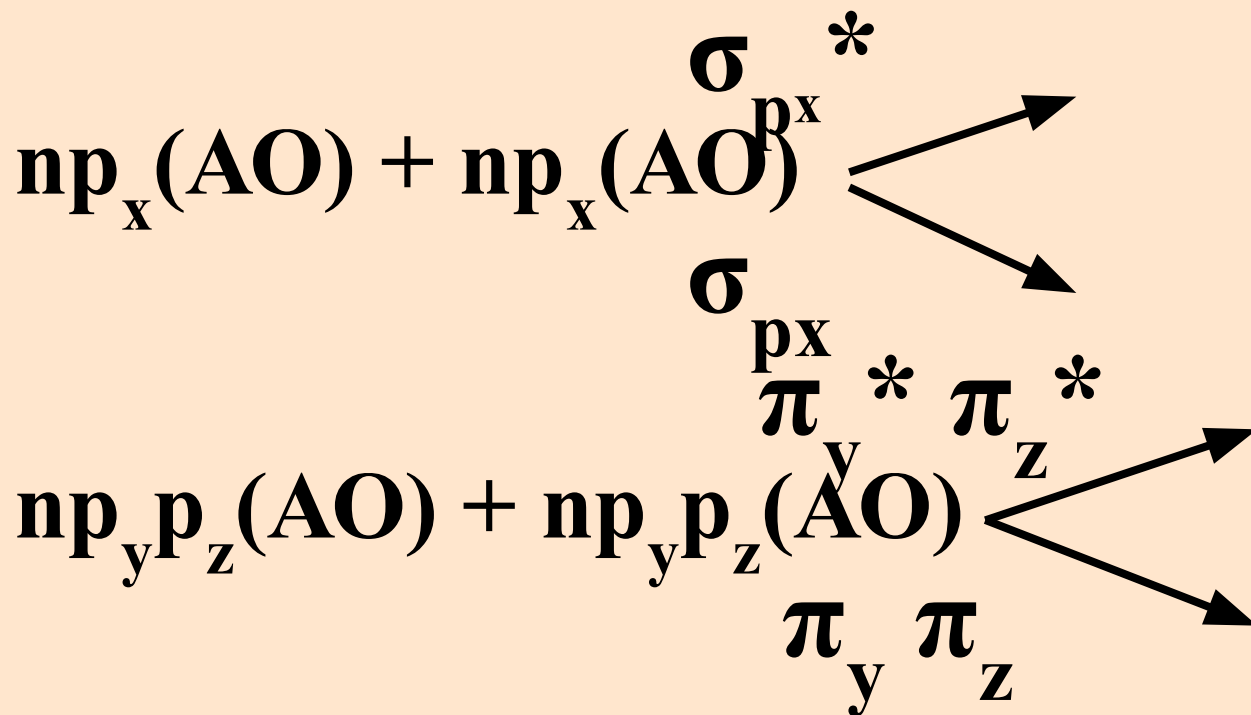
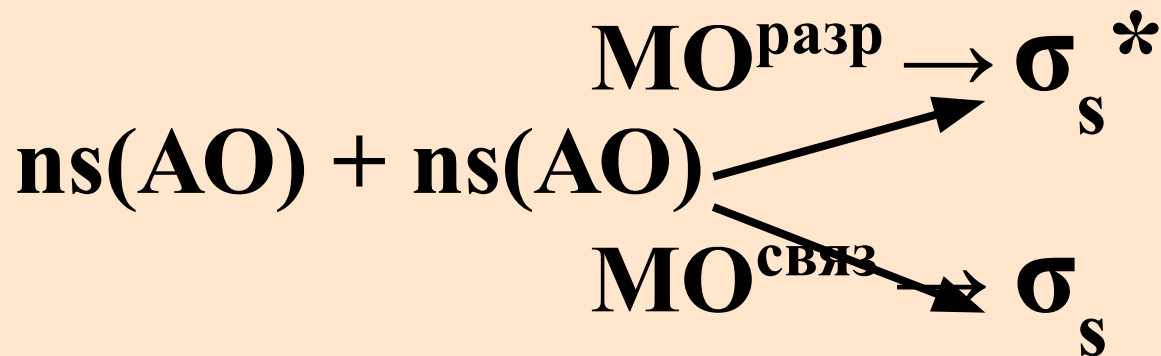
# Метод ОЭПВО (метод Гиллеспи)

- (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



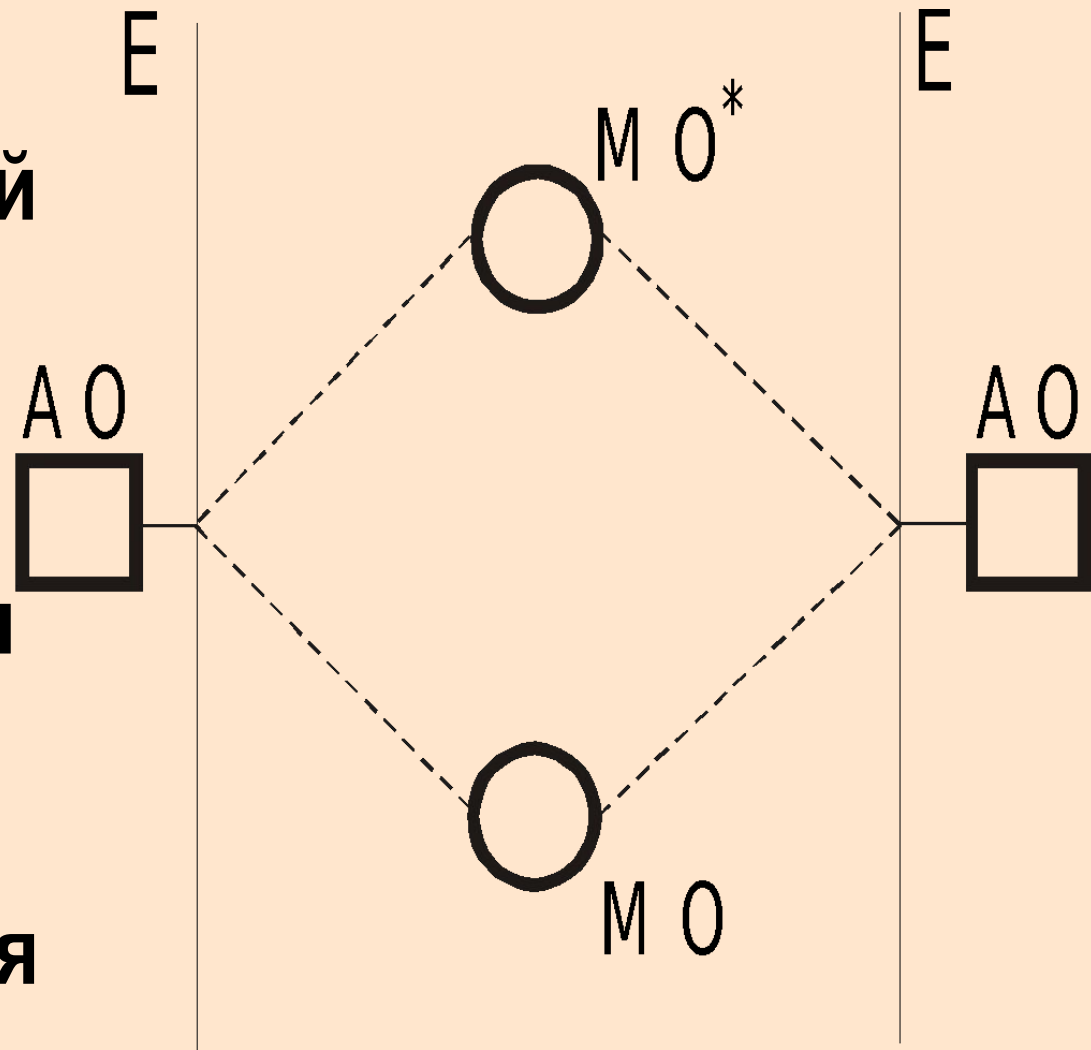
# Связывающие и разрыхляющие МО

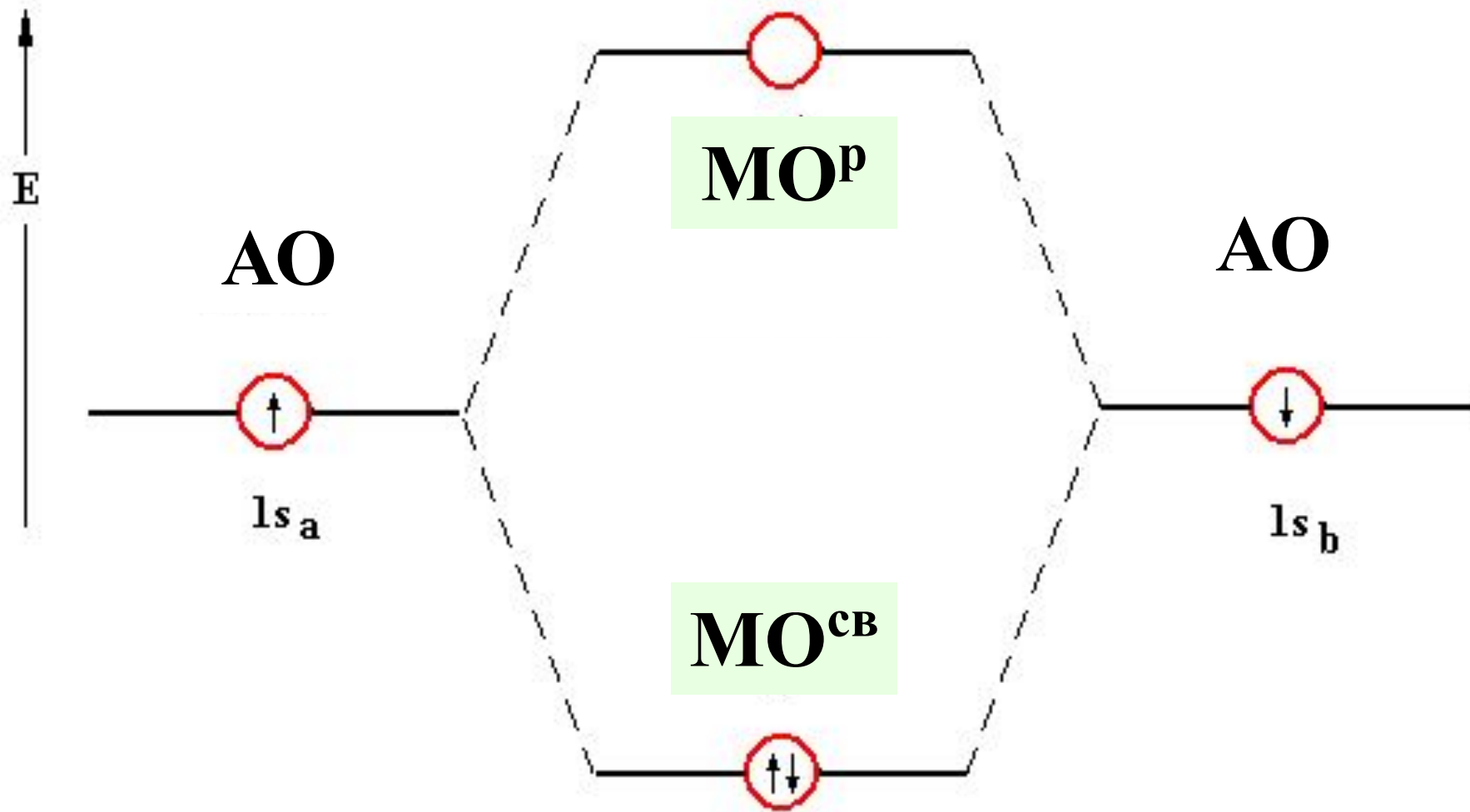
- Для нахождения волновых функций МО используют метод *ЛКАО*

- Из двух перекрывающихся АО образуются две МО

$MO^{CB}$  – min энергия

$MO^P$  – max энергия





# Энергетическая диаграмма позволяет определить:

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

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

**Увеличивается или уменьшается порядок связи при отрыве или присоединении электрона**

# Изоэлектронные частицы

•  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$

**имеют одинаковый набор МО,**

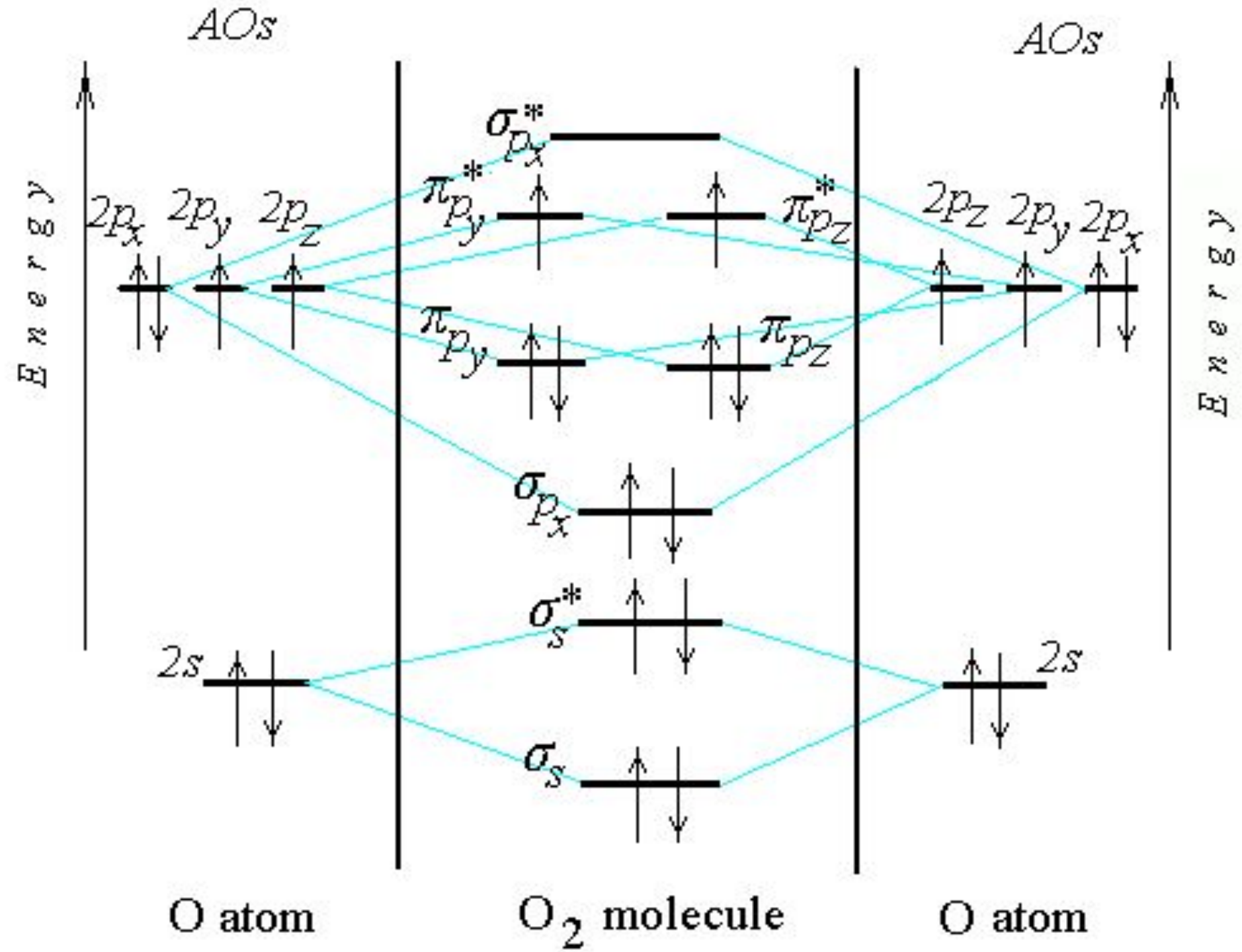
**их одинаковую**

**энергетическую**

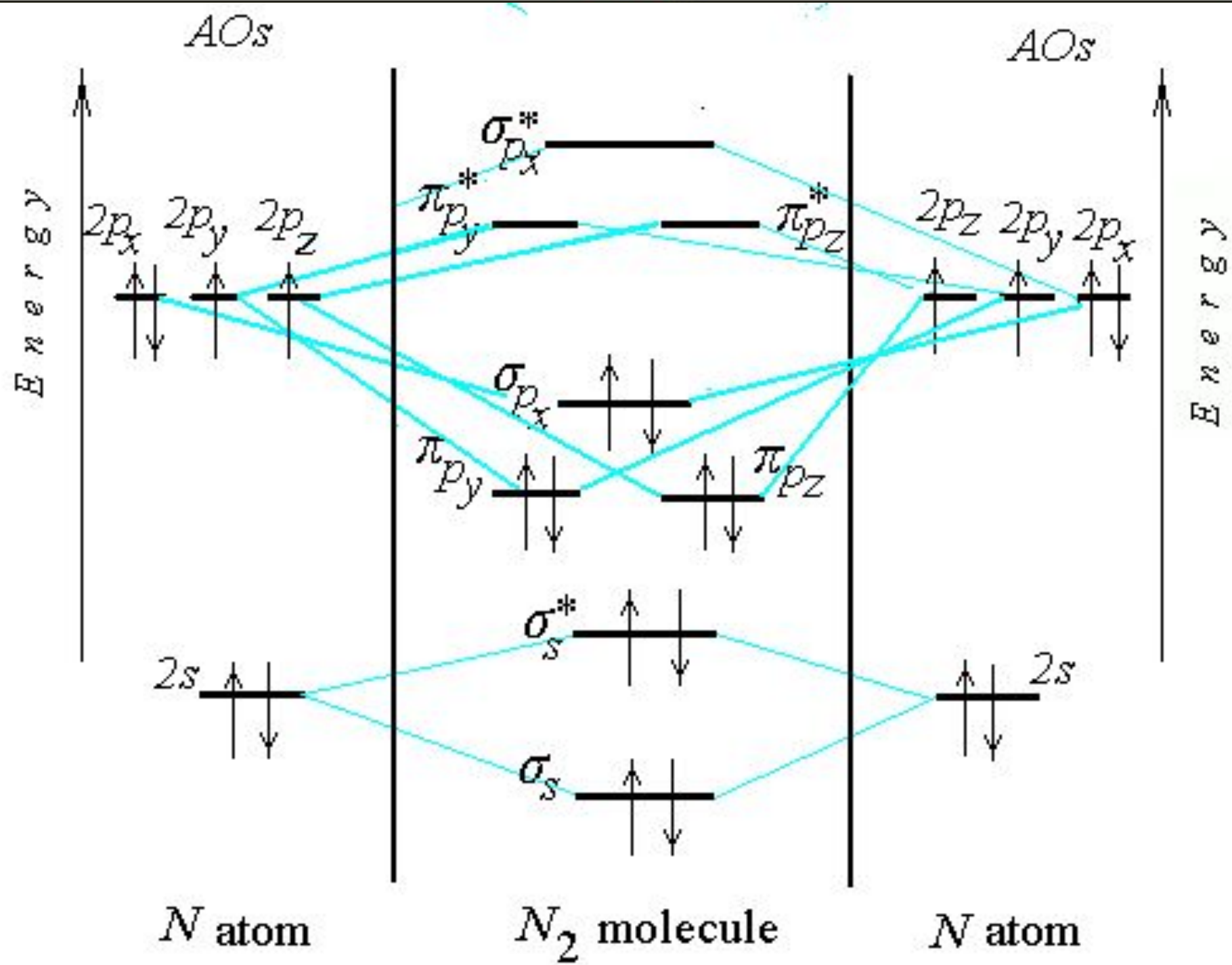
**последовательность,**

**заселенность электронами и**

**одинаковый порядок связи**

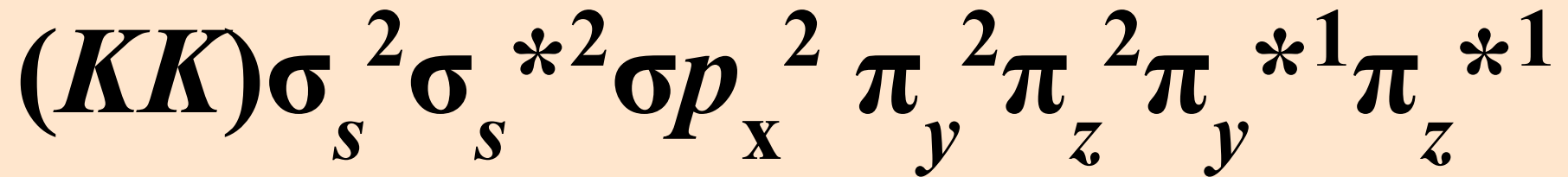






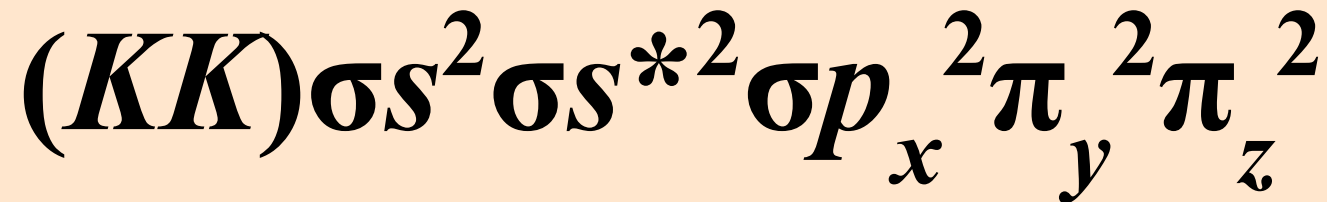
# Электронная формула молекулы

$O_2$



Обозначение  $(KK)$  относится к внутренним электронам в  $O_2$

$N_2$



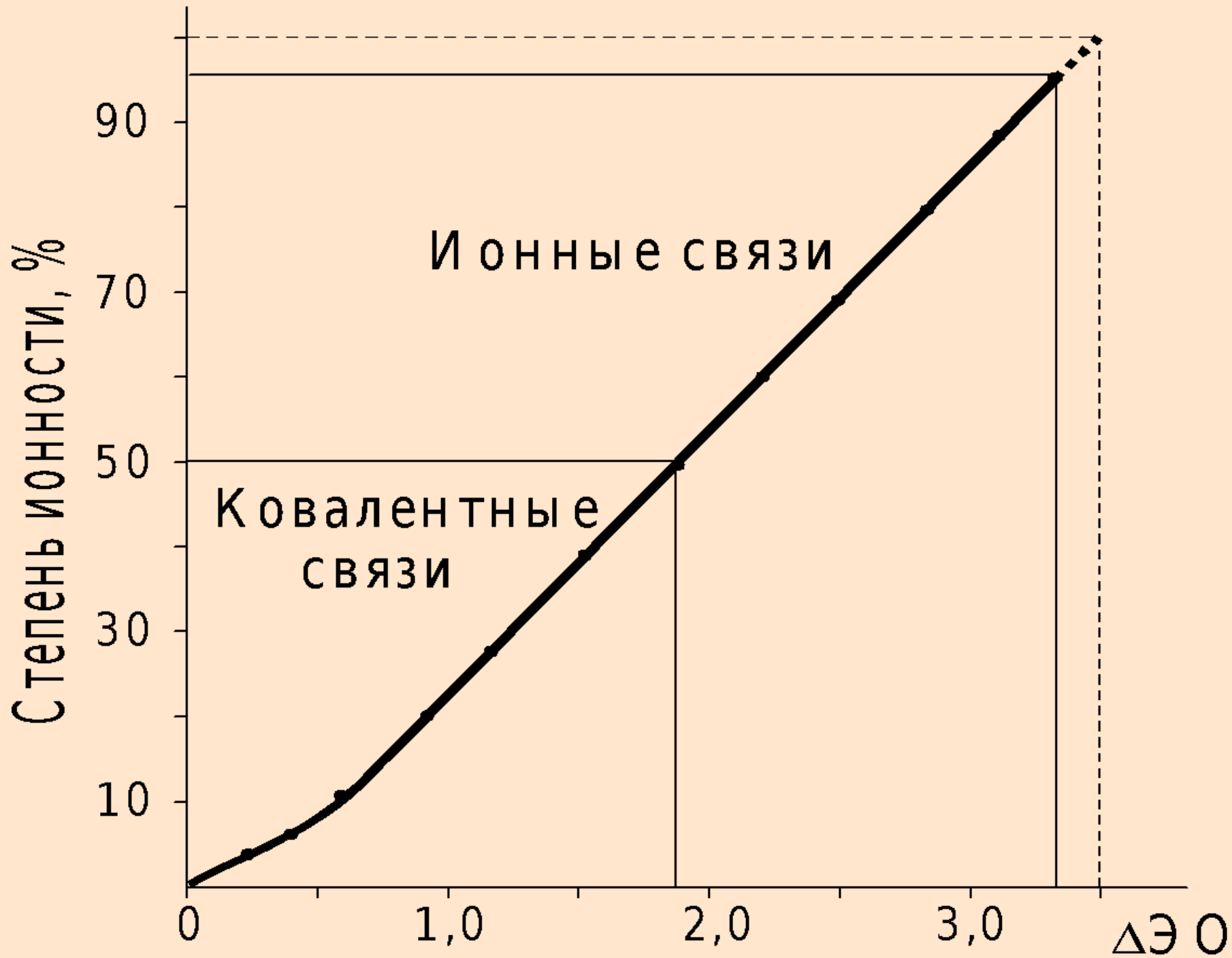
# Ионная связь

- 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**

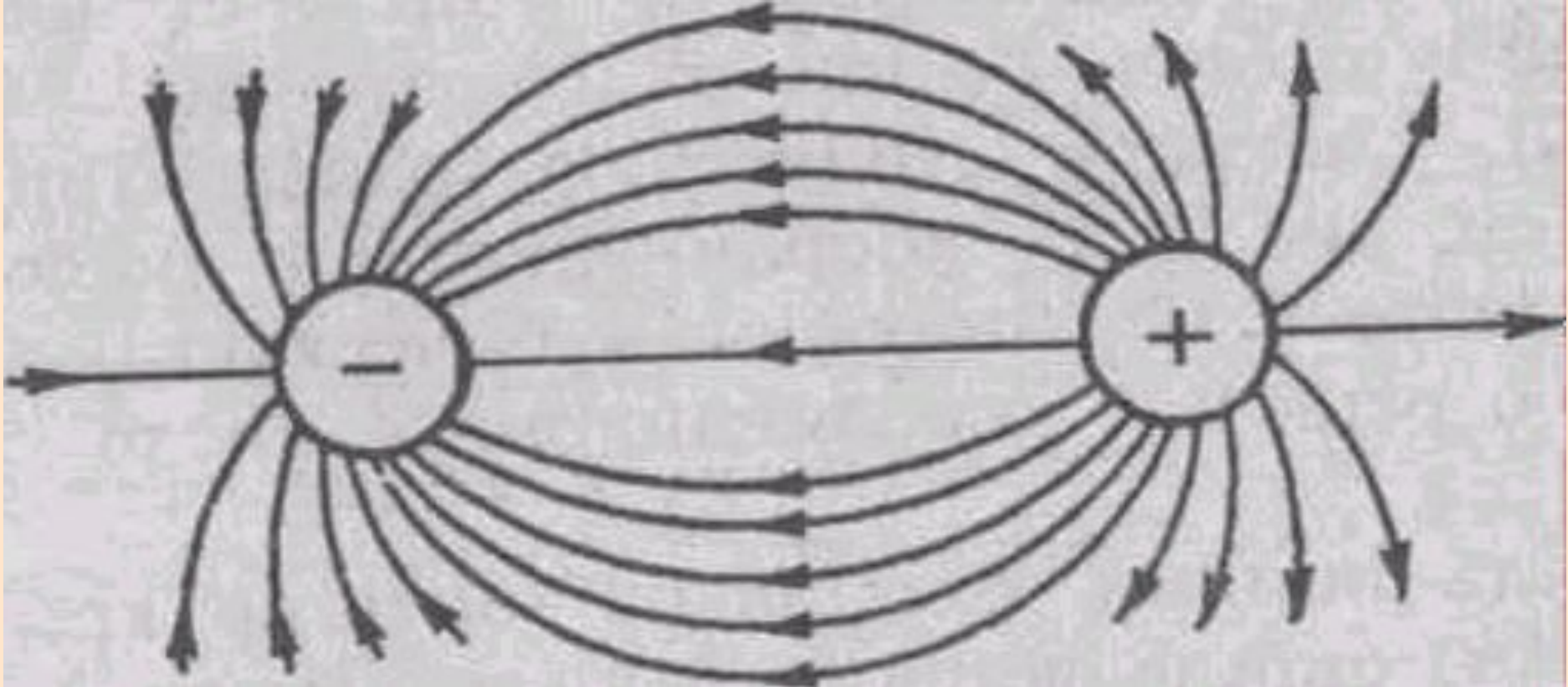
## **ионной связи:**

- ненаправленность**
- ненасыщаемость**

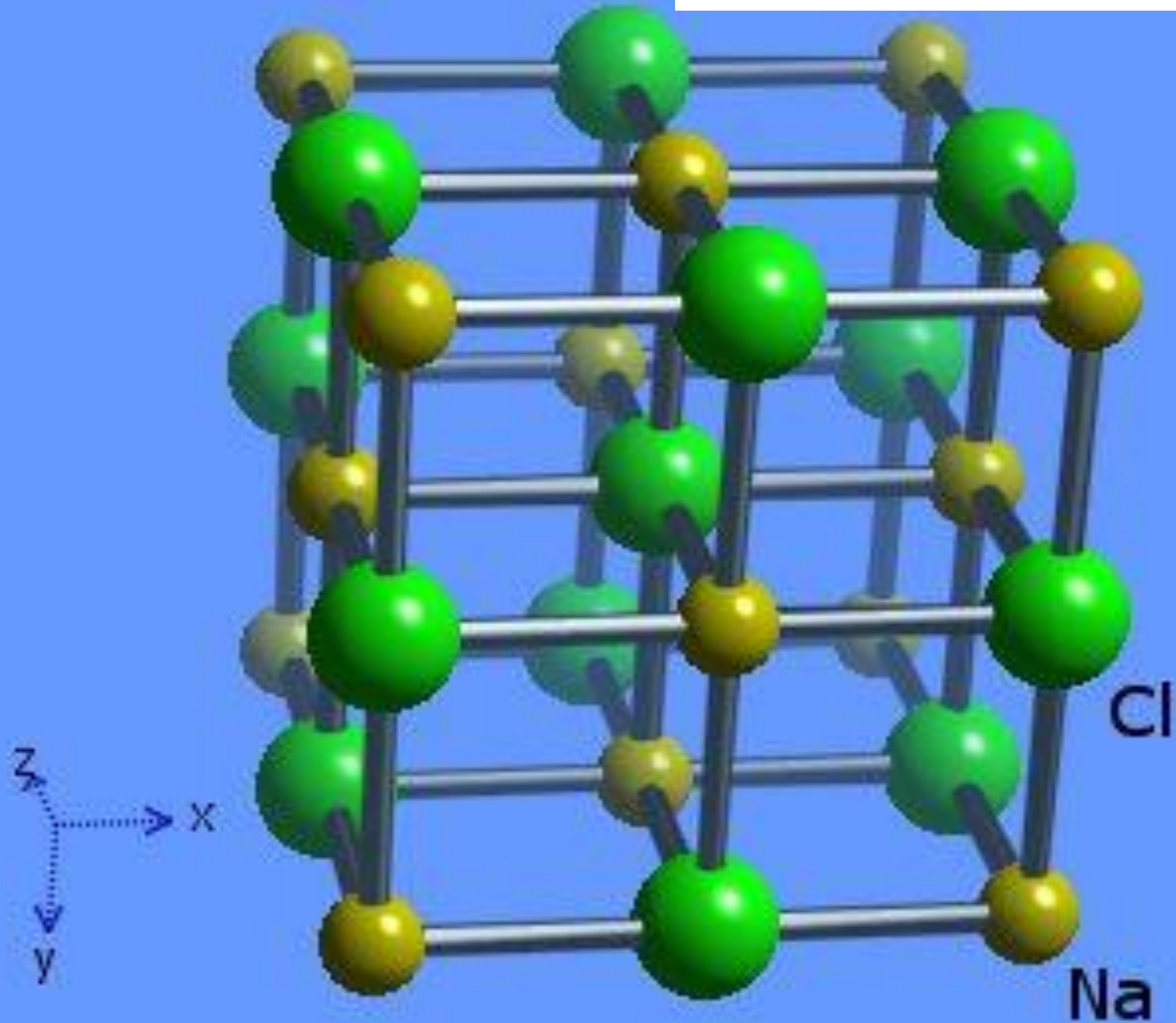
# **Ненаправленность и ненасыщаемость**

- **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

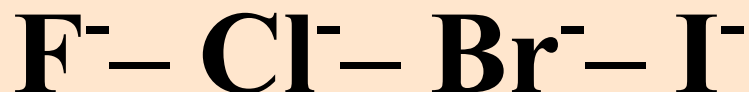
- Это влияние друг на друга ионов, которое приводит к деформации электронных оболочек
- **Причина** - действие электрического поля, создаваемого соседними противоположно заряженными ионами
- В результате электронная оболочка смещается в сторону соседнего иона и деформируется

**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

# **Поляризуемая 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

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

## Причина

- более сильное поляризующее действие  $\text{Ag}^+$  на  $\text{Cl}^-$  и связи становятся более ковалентны в  $\text{AgCl}$ , 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

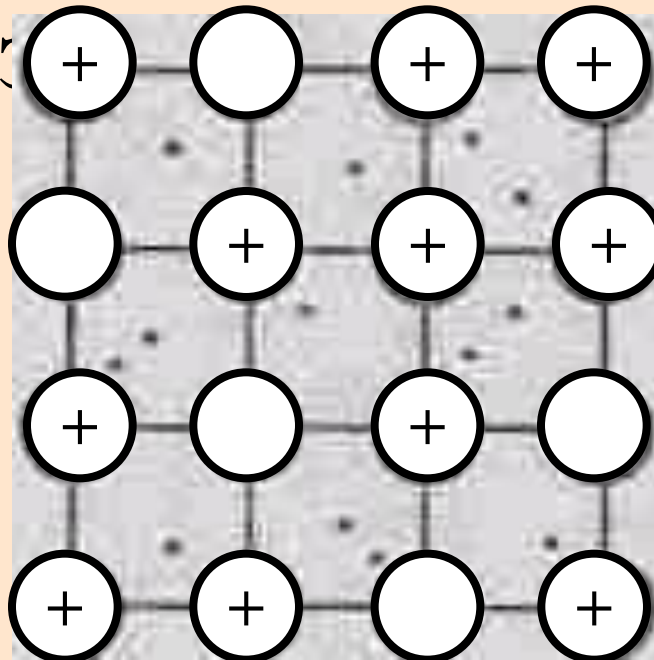
- **Природа металлической связи основана на обобществлении валентных электронов, т.к. валентных электронов меньше, чем вакантных орбиталей, валентные электроны могут переходить с одной орбитали на другую**

# Теория электронного газа

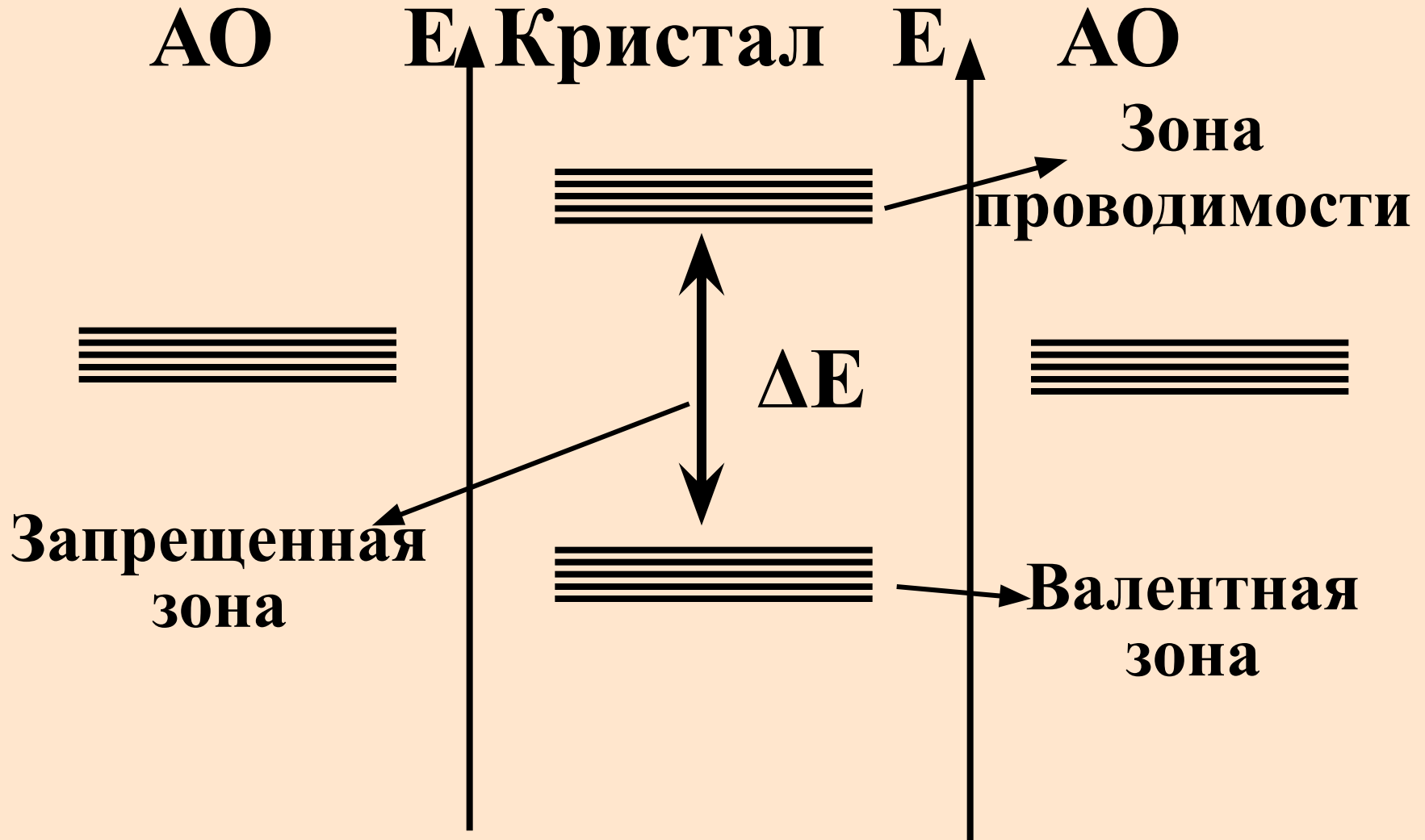
- Все валентные электроны свободны и принадлежат всей кристаллической решетке.

Совокупность электронов

называется **электронным газом**



# Метод МО – Зонная теория



$\Delta E$  – ширина запрещенной зоны

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

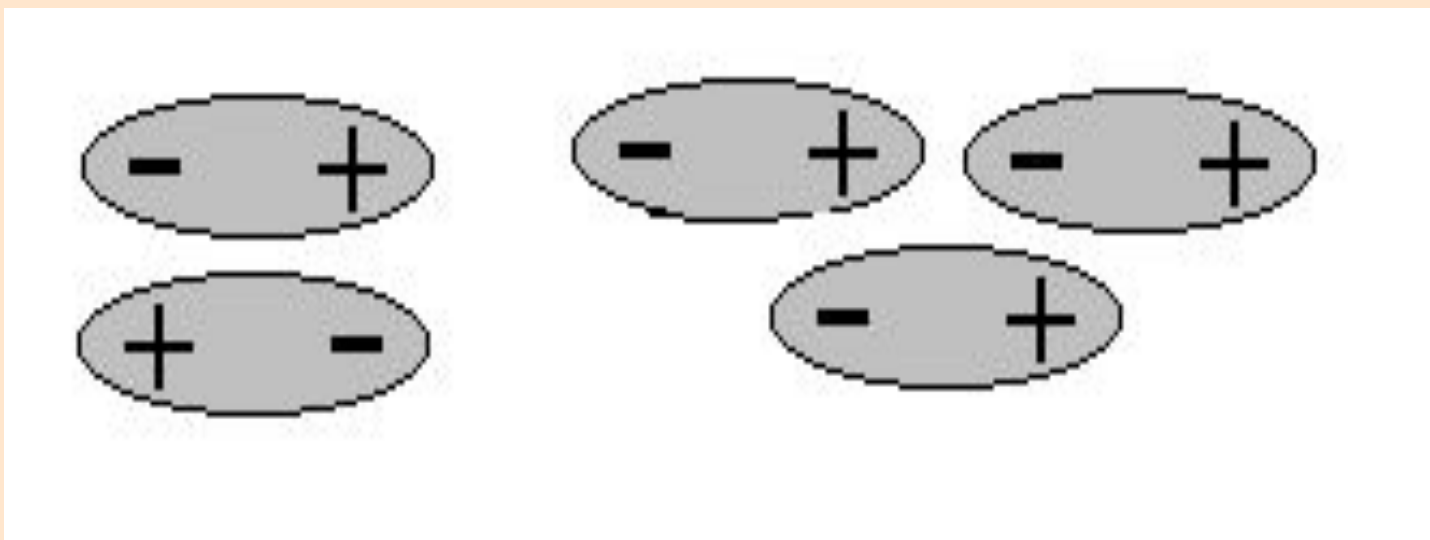


# **Межмолекулярные взаимодействия**

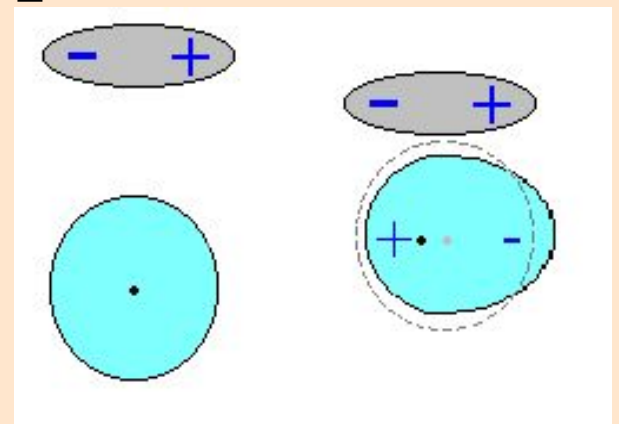
**называют силами Ван дер Ваальса**

- 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



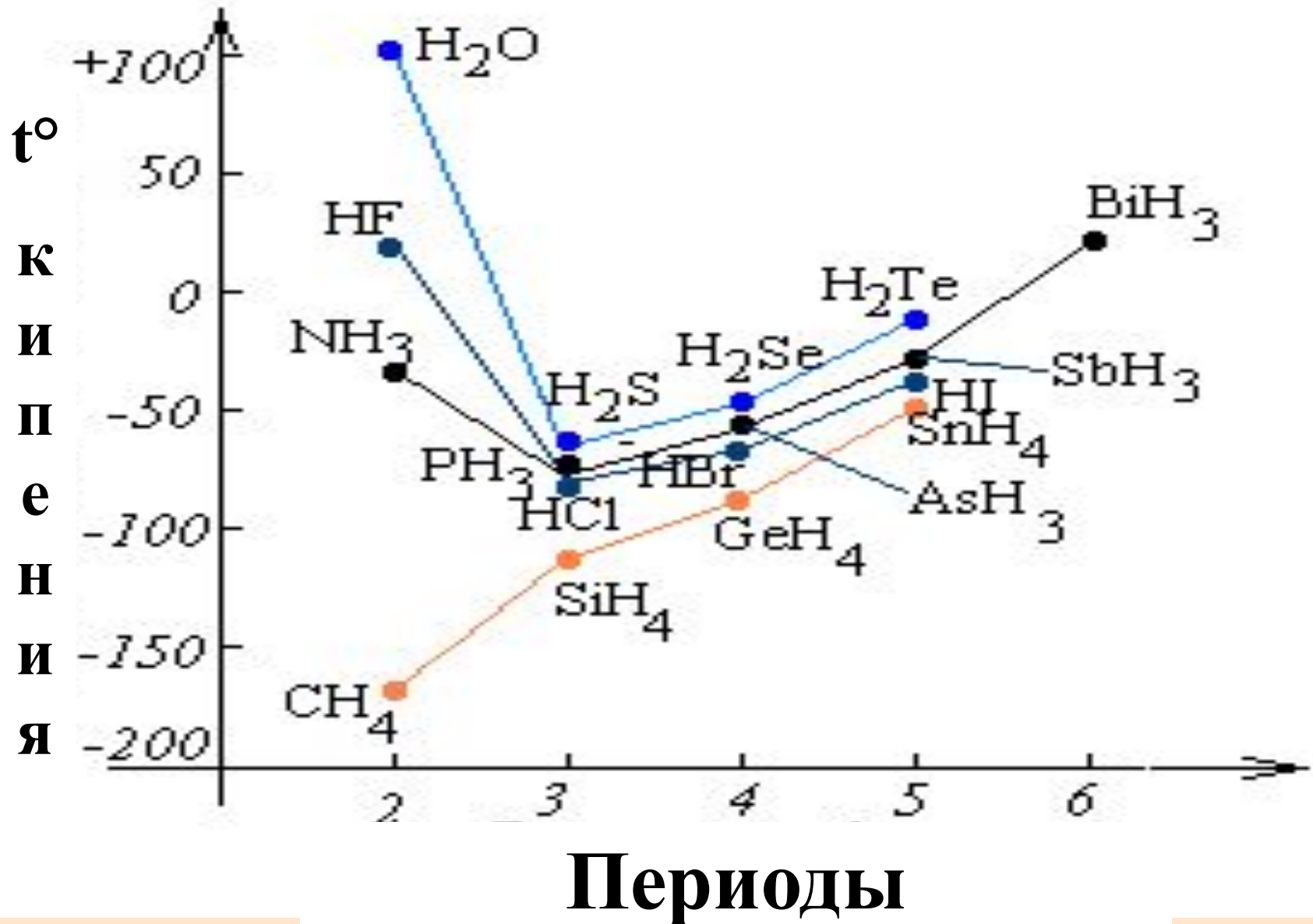
- **Индукционные силы** возникают между полярной и неполярной молекулами благодаря *поляризуемости* неполярных молекул
- Электроны и ядра неполярной молекулы смещаются в противоположных направлениях под действием электрического поля полярной молекулы



# Дисперсионное взаимодействие (наиболее универсальное)

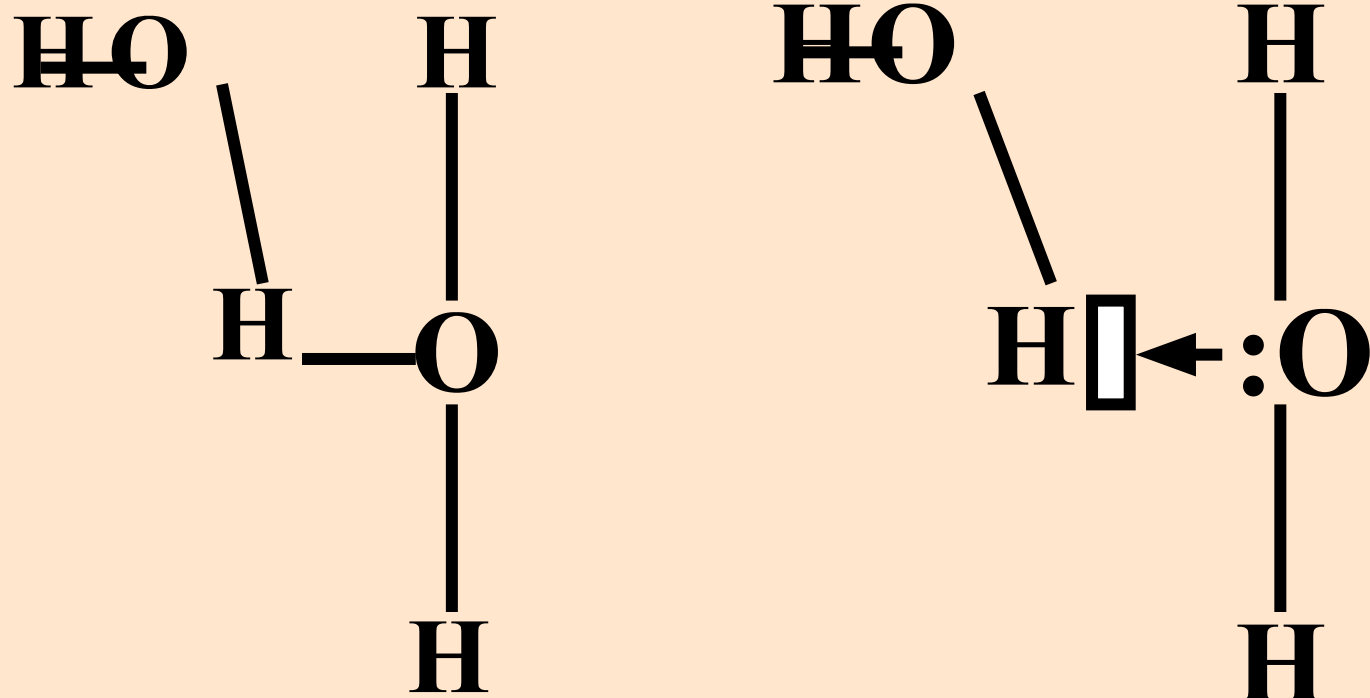
- **Возникает в неполярных молекулах, т.е. возникают мгновенные диполи в результате взаимного притяжения в любой момент времени вследствие несовпадения электрических центров тяжести электронного облака и ядер, вызванного их независимым колебанием**

# Водородная связь



- **Водородная связь** бывает внутримолекулярная (чаще в орг. молекулах) и межмолекулярная (HF, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- 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 $\text{H}_2\text{O}$



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