© Неребецкий 2008 – 2010

Лекция № 2

Химическая связь и строение химических соединений

ВАЖНЕЙШИЕ ПОНЯТИЯ

1. **Льюисовы (валентные) структуры. Обобществление электронных пар и связывающие электронные пары. Неподеленные пары электронов. Степень оксиления.**
2. **Типы химических связей. Валентность. Одинарные, двойные и тройные связи.**
3. **Атомные и молекулярные орбитали.**
4. **Теория валентных связей.**
5. **Метод молекулярных орбиталей. Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО).**
6. **Диамагнетики и парамагнетики.**

СТРУКТУРЫ ЛЬЮИСА

1. Рассчитать количество электронов, которое нужно включить в структуру путем сложения вместе всех валентных электронов, отдаваемых атомами.

H $1s^1$, O [He]$2s^2 2p^4$

(*каждый отрицательный заряд на ионе соответствует дополнительному электрону, а положительный – уменьшению числа электронов на один*)

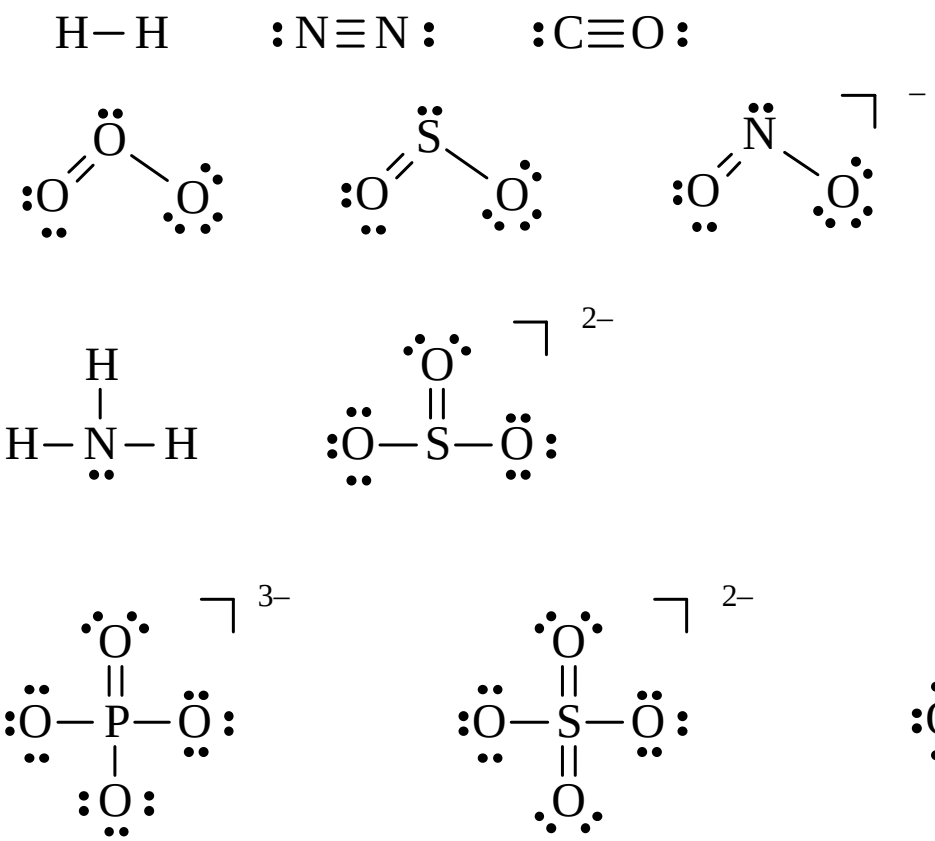
2. Написать химические символы элементов так, чтобы их расположение показывало, как они связаны между собой:

3. Распределить электроны по парам так, чтобы по одной паре электронов располагалось между связанными атомами, добавляя электронные пары (*образуя НЭП или кратные связи*), пока каждый атом не получит октет валентных электронов

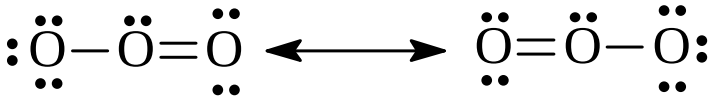
Пример 2.1

Изобразить льюисовскую структуру иона тетрафтор бората

ЛЬЮИСОВСКИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ



Резонанс (резонансный гибрид)



$\Psi = \Psi(O–O=O) + \Psi(O=O–O)$

1. Резонанс усредняет характеристики связей внутри молекулы
2. Энергия резонансного гибрида меньше, чем любой структуры, вносящей вклад в резонанс

<u>Степень окисления</u> (*формальный заряд*) —

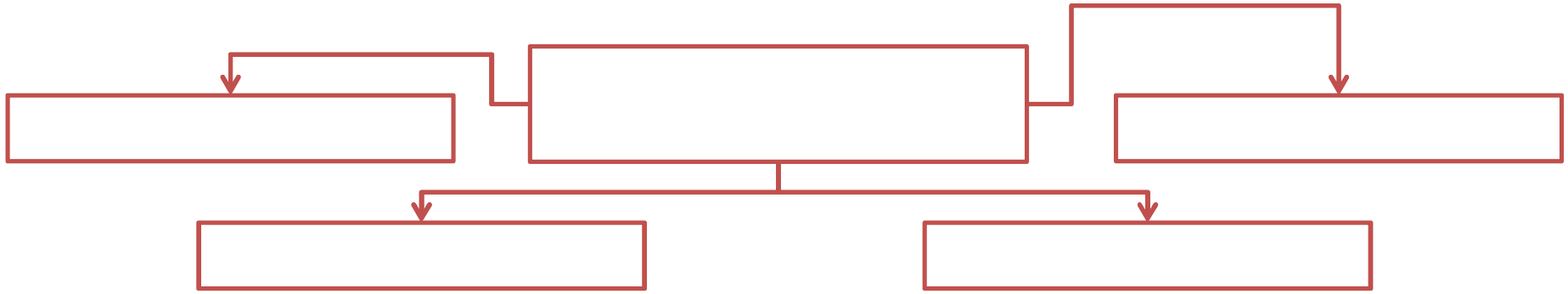
$\overset{+1\ -1}{NaCl}$ $\overset{+2\ -1}{MgCl_2}$ $\overset{+3\ -1}{NH_3}$ $\overset{+2\ -2}{CO}$ $\overset{+4\ -2}{CO_2}$ $\overset{+1\ -1}{ClF}$ $\overset{+1\ +5\ -2}{HNO_3}$ $\overset{-4\ -1}{CH_4}$ $\overset{+1\ +7\ -2}{KMnO_4}$

$\overset{+1\ +3\ -2}{HNO_2}$ $\overset{0}{O_3}$ $\overset{0}{Br_2}$ $\overset{0}{C}$ $4\overset{+3\ -3/2}{FeS_2} + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

$\overset{+1\ -1}{H_2O_2}$ $\overset{+2\ -1}{OF_2}$ $\overset{+1\ -1}{O_2F_2}$

$\overset{+1\ +6\ -2}{H_2SO_4}$: $(+1 \bullet 2) + (+6 \bullet 1) + (-2 \bullet 4) = +2 + 6 - 8 = 0$

<u>Химическая связь</u> —

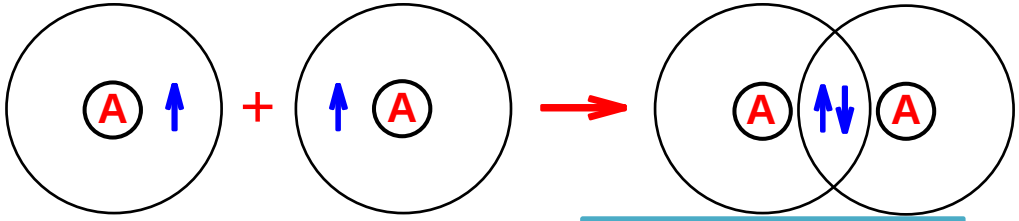


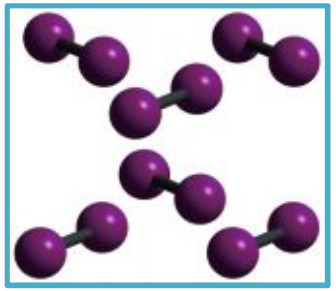
Степени окисления неметаллов

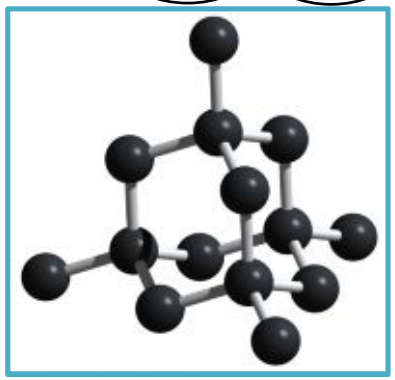
Элемент	Степень окисления	Примеры соединений	Элемент	Степень окисления	Примеры соединений
F	–1	Фториды: HF, Na^+F^-	P	–3	PH_3, PH_4^+, P^{3-}
O	–2	H_2O, OH^-, O^{2-}, SO_2		+5	H_3PO_4, P_4O_{10}, PO_4^{3-}, PCl_5
	–1	Пероксиды: H_2O_2, O_2^{2-}		Промежуточные значения	H_3PO_3, H_3PO_2
N	–3	NH_3, NH_4^+, N^{3-}	Si	+4	SiO_2, SiO_4^{4-}
	+5	HNO_3, NO_3^-, N_2O_5	Br	–1	HBr, Br^-
	Промежуточные значения	N_2H_4, NH_2OH, N_2O, NO, NO_2^-, NO_2		+5	$HBrO_3$, BrO_3^-, BrF_5
C	+4	CO_2, CCl_4, CF_4		Промежуточные значения	BrF, BrF_3
	–4	CH_4	I	–1	HI, I^-
Cl	–1	HCl, Cl^-		+5, +3, +1	IO_3^-, ICl_4^-, ICl
	+7	$HClO_4$, ClO_4^-		+7	HIO_4, H_5IO_6, IF_7
	Промежуточные значения	ClO^-, ClO_2^-, ClO_2, ClO_3^-	Se, Te	–2	H_2Se, H_2Te
S	–2	H_2S, S^{2-}		+4	SeO_2, TeO_2
	+4	H_2SO_3, SO_2, HSO_3^-, SO_3^{2-}		+6	H_2SeO_4, $Te(OH)_6$
	+6	H_2SO_4, SO_3, SO_4^{2-}, SF_6	As, Sb	–3	AsH_3, SbH_3
	Промежуточные значения	$S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$		+3 +5	$AsCl_3$, $SbCl_3$ AsO_4^{3-}, $Sb(OH)_6^-$

Ковалентная связь —

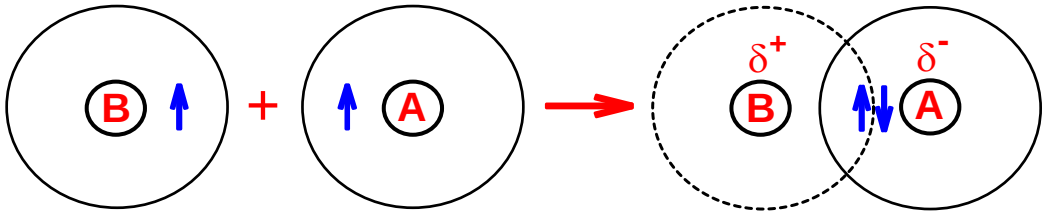
а) Ковалентная неполярная (H–H или Cl–Cl)





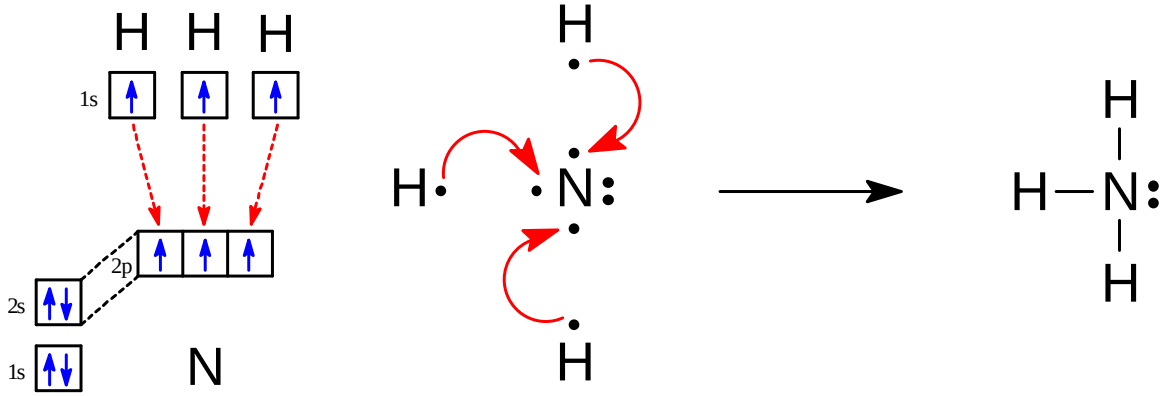


б) Ковалентная полярная (H→Cl)

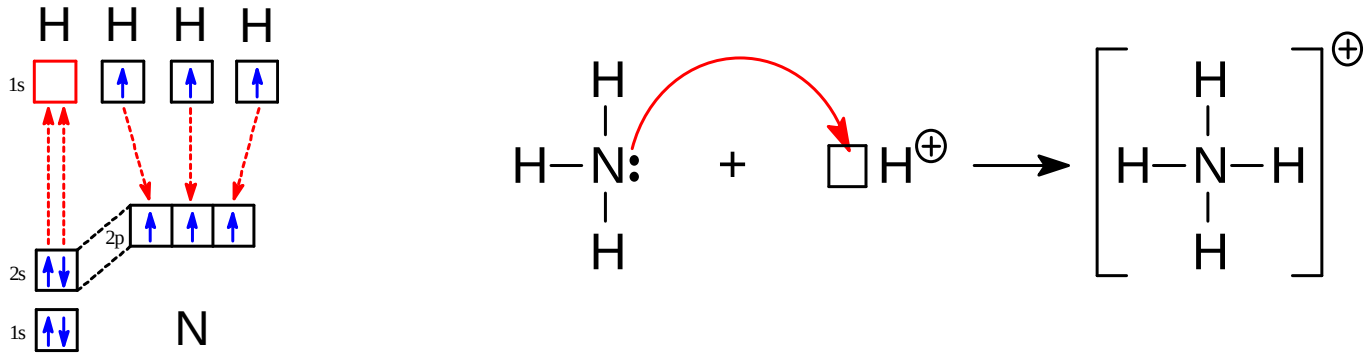


СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

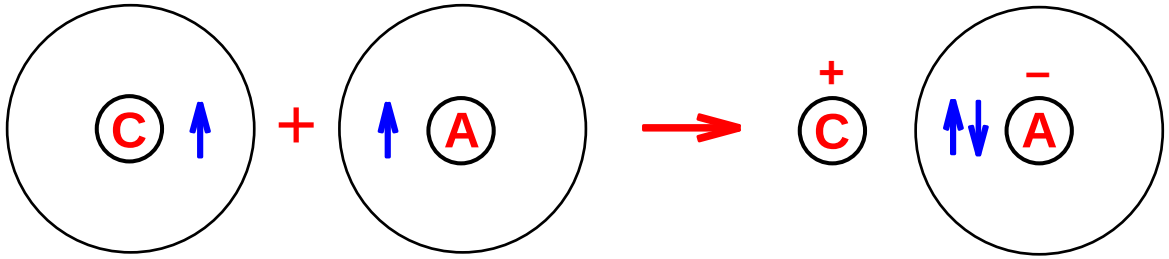
а) "Обменный" (объединение неспаренных электронов)



б) Донорно–акцепторный (передача электронной пары)



Ионная связь —



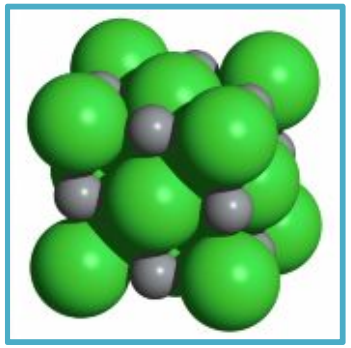
$Na \longrightarrow Na^{+} + e^{-}$

(2.8.1) (2.8)

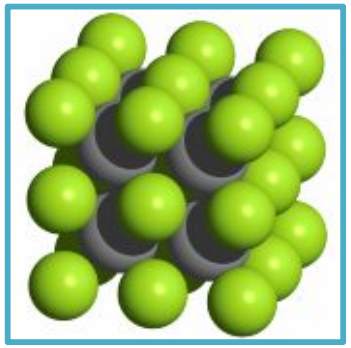
$Cl + e^{-} \longrightarrow Cl^{-}$

(2.8.7) (2.8.8)

Ионные кристаллические решетки



Хлорид натрия (NaCl)



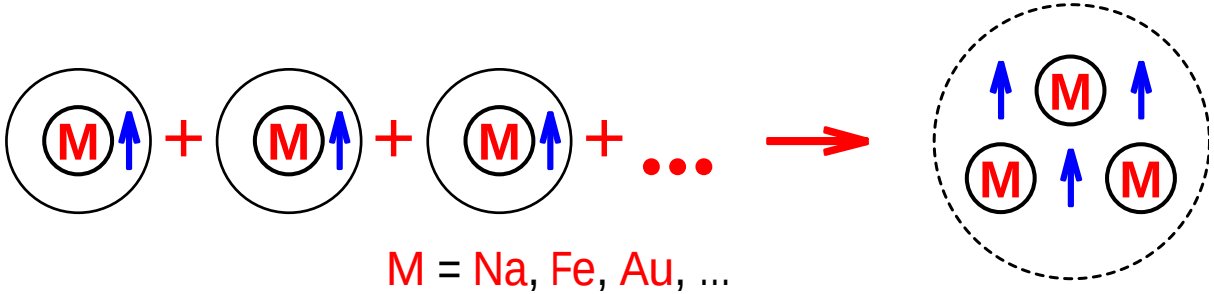
Фторид цезия (CsF)

СВОЙСТВА: 1.

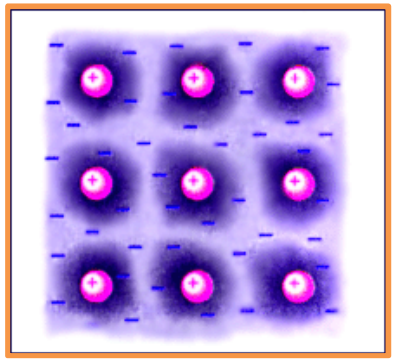
2.

Исключение!

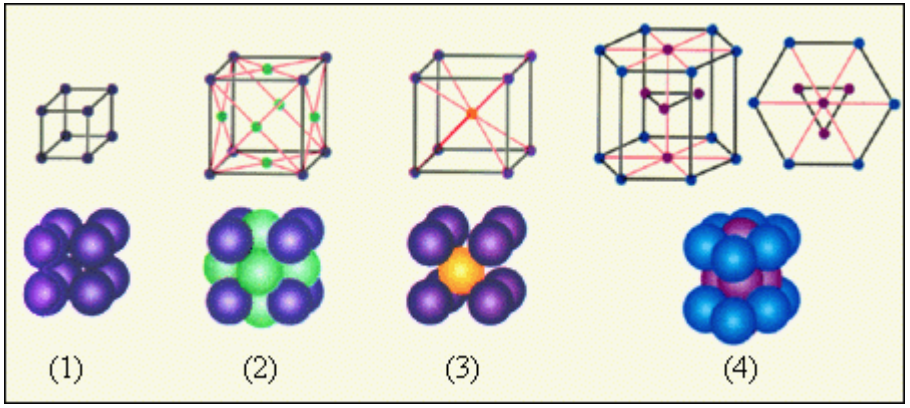
Металлическая связь —

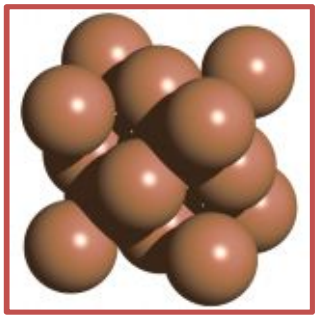


M = Na, Fe, Au, ...



Кристаллические решетки металлов





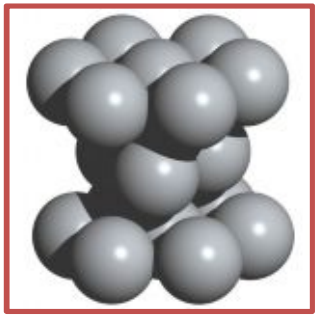
Простые кристаллические решетки:

1 –

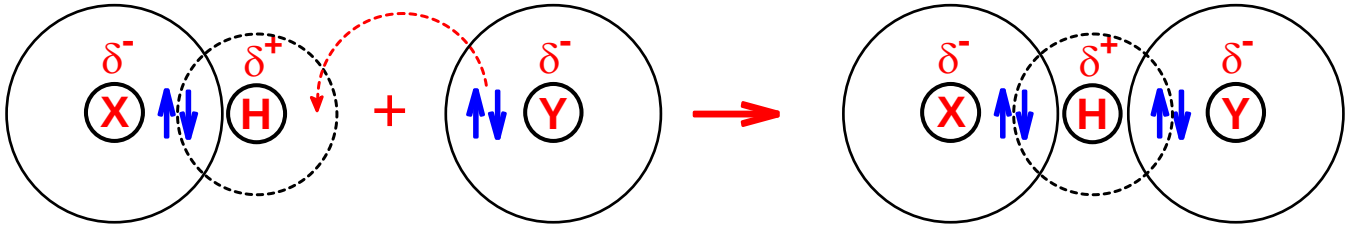
2 –

3 –

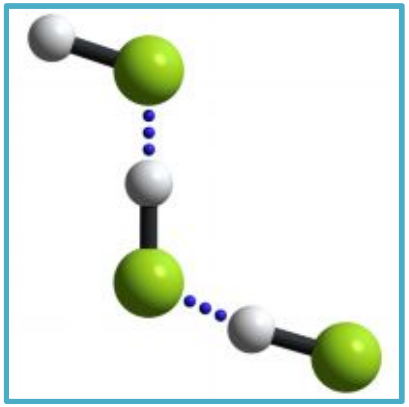
4 –

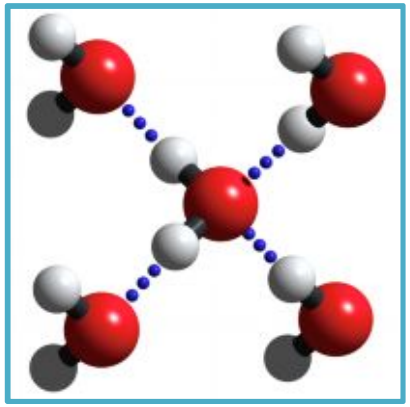


<u>Водородная связь</u> —



HF, H_2O, NH_3, …

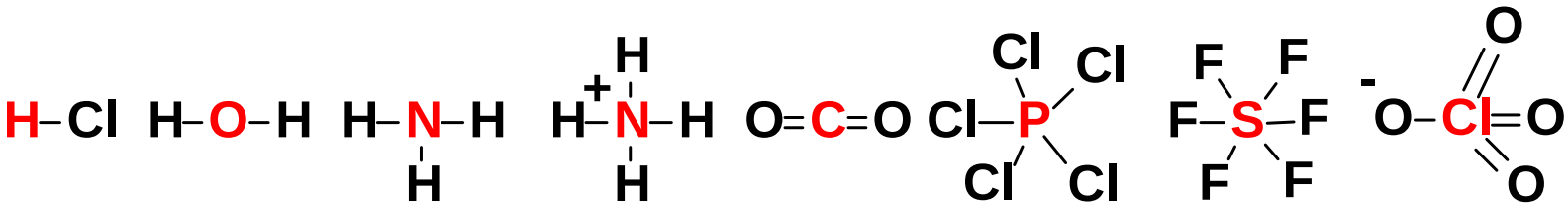


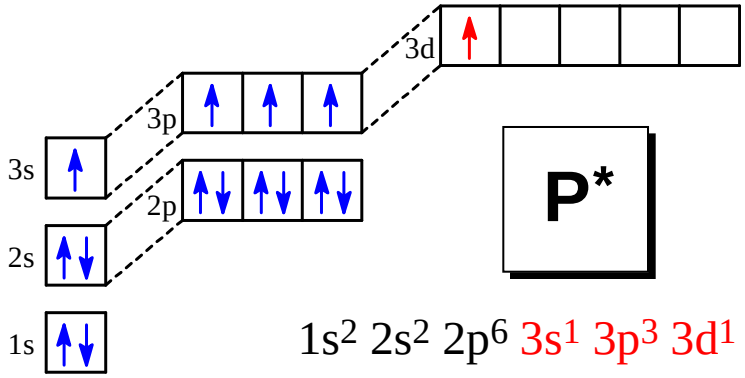


Факторы, влияющие на прочность водородной связи

Прочность водородной связи зависит от полярности комплекса:

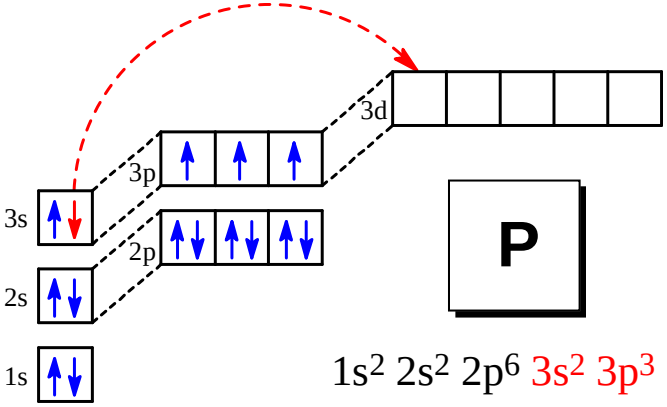
Валентность —





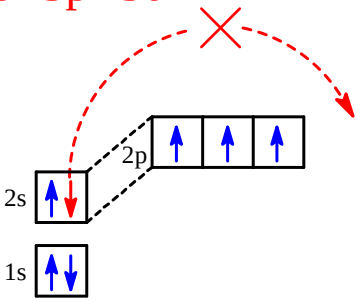
P*

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^3\ 3d^1$



P

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$



N

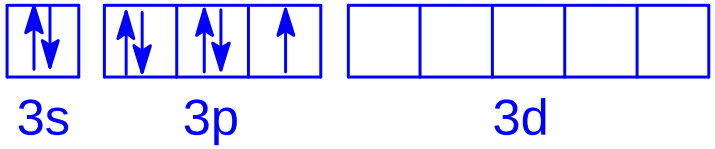
$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

ВАЛЕНТНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМА ОПРЕДЕЛЯЮТСЯ:

1)

Основное состояние

$_{17}Cl$ $3s^2 3p^5 3d^0$

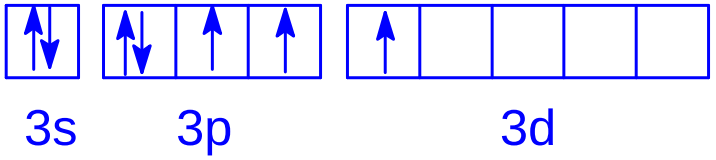


Валентность I

H–Cl

Возбужденные состояния:

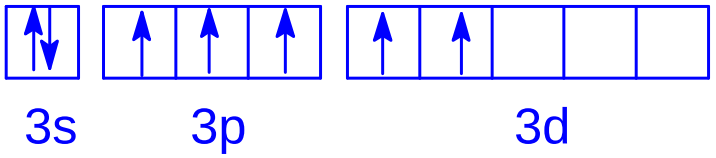
$_{17}Cl$ $3s^2 3p^4 3d^1$



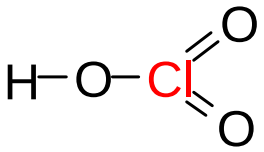
Валентность III

H–O–Cl=O

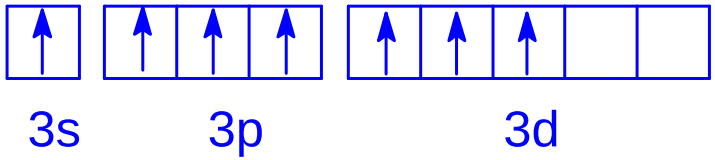
$_{17}Cl$ $3s^2 3p^3 3d^2$



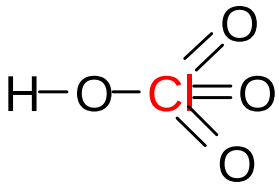
Валентность V



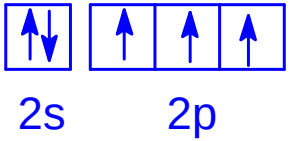
$_{17}Cl$ $3s^1 3p^3 3d^3$



Валентность VII



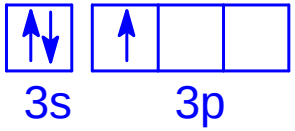
2)

$_{7}N$ $2s^2 2p^3$ 

три неспаренных электрона – валентность III (NH_3)

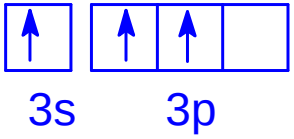
три неспаренных электрона + неподеленная пара – валентность IV (NH_4^+)

основное состояние:

$_{13}Al$ $3s^2 3p^1$ 

один неспаренный электрон – валентность I, которую алюминий практически не проявляет

возбужденное состояние:

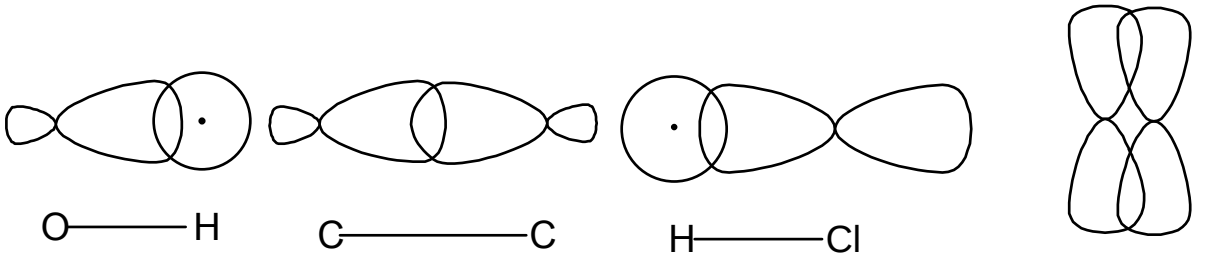
$_{13}Al$ $3s^1 3p^2$ 

три неспаренных электрона – валентность III $Al(OH)_3$

три неспаренных электрона + вакантная орбиталь – валентность IV $[Al(OH)_4]^-$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

1. **Химическая связь** –



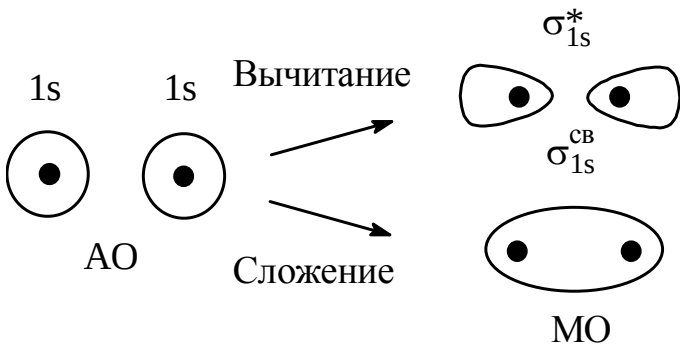
σ-связи

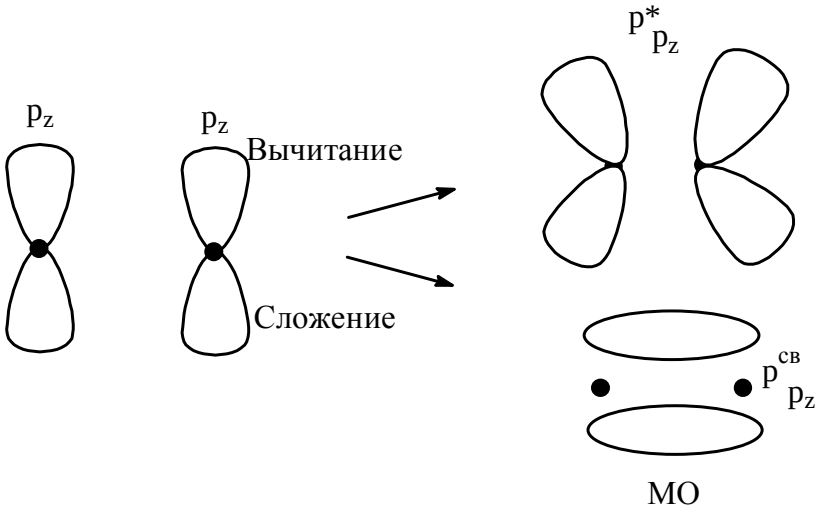
π-связь

2.

3.

4.


1s
1s
АО
Вычитание
Сложение
σ^*_{1s}
$\sigma^{св}_{1s}$
МО


p_z
p_z
Вычитание
Сложение
$p^*_{p_z}$
$p^{св}_{p_z}$
МО

Энергия связи. Образование двухатомной молекулы H_2

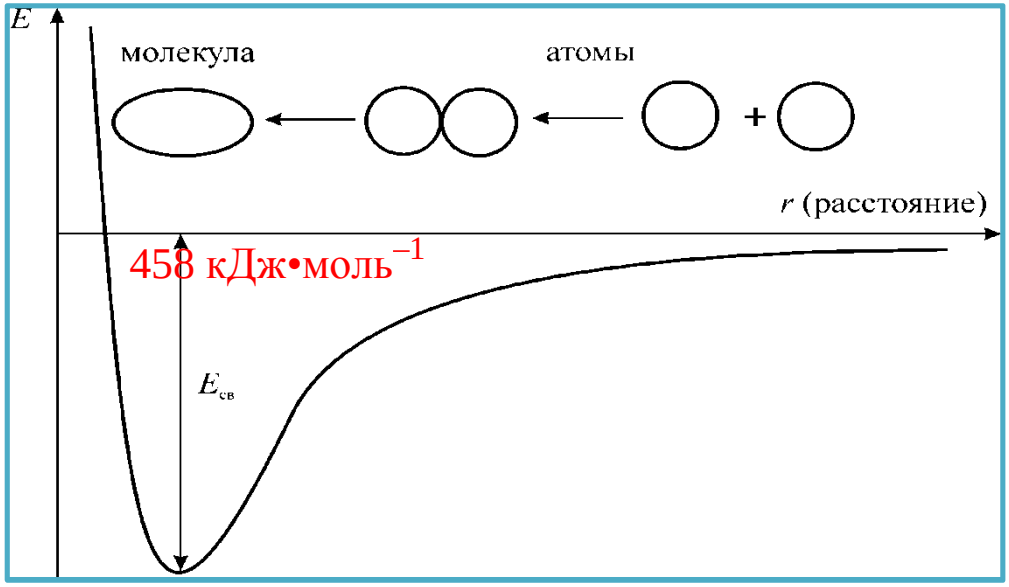
Для достижения стабильной *s*-**оболочки** **<u>атом водорода</u>** ($1s^1$) **может**:

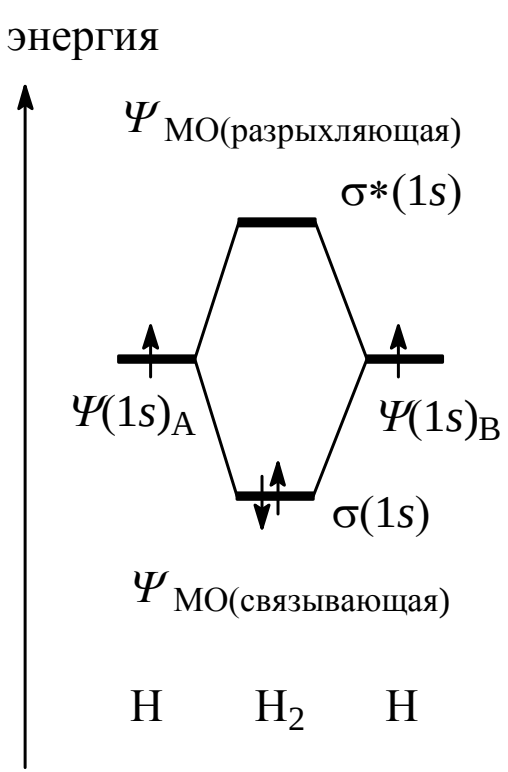
1.
2.

$H\bullet \quad \bullet H \longrightarrow H{:}H$

$1s^1 \quad 1s^1$

He, $1s^2$

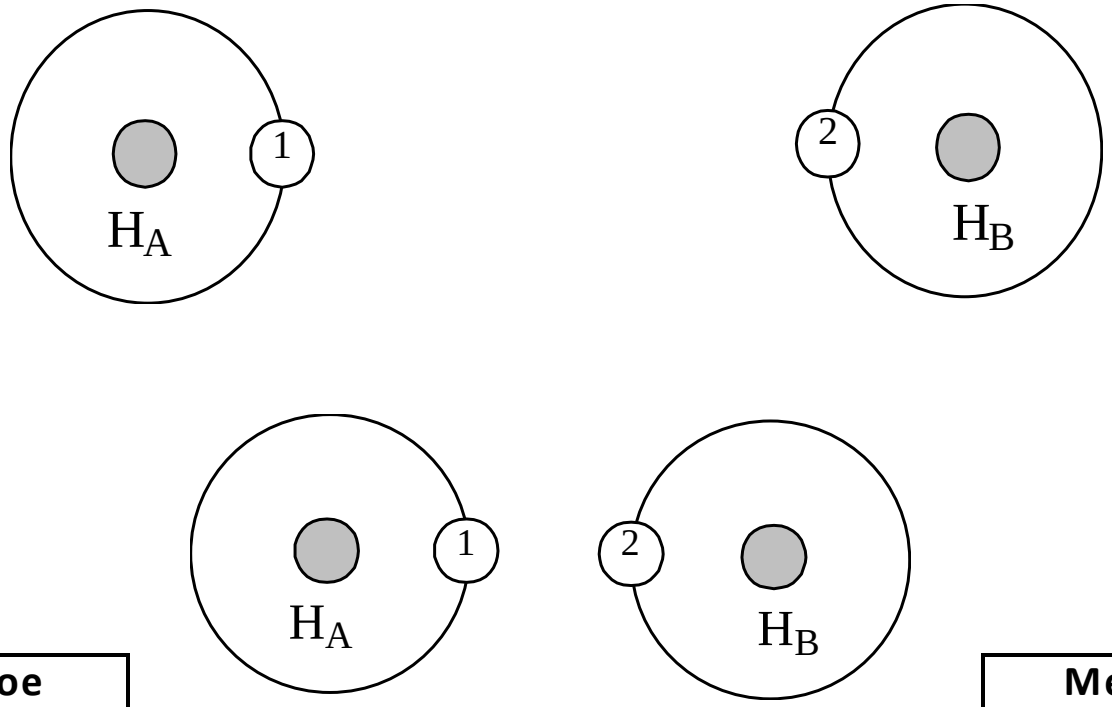




Порядок связи –

ПС =

ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ H_2: ИСХОДНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ



Межъядерное расстояние
Теор.
Энергия диссоциация
Теор

Межъядерное расстояние
Экс.
Энергия диссоциация
Экс.

ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ H_2: УТОЧНЕНИЕ МОДЕЛИ

$\Psi_{мол}$=

c = 0.25

Межъядерное расстояние

Теор.

Энергия диссоциация

Теор.

Межъядерное расстояние

Экс.

Энергия диссоциация

Экс.

Межъядерное расстояние

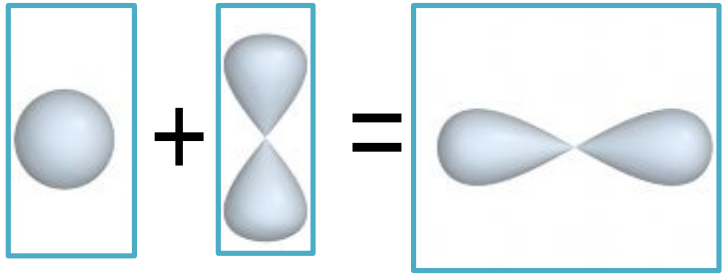
Теор.

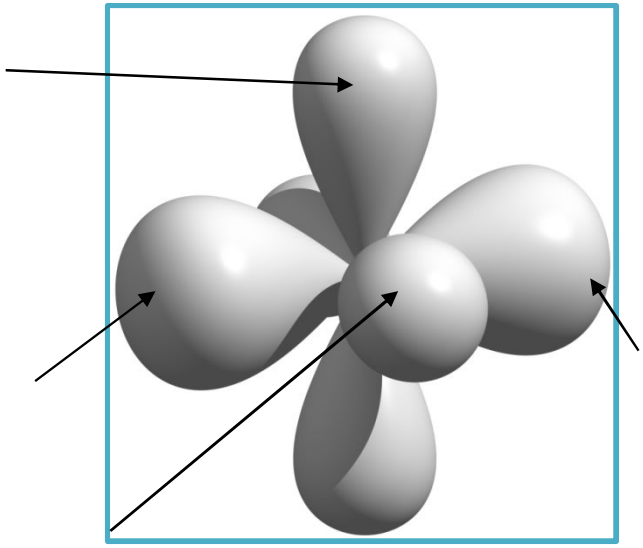
Энергия диссоциация

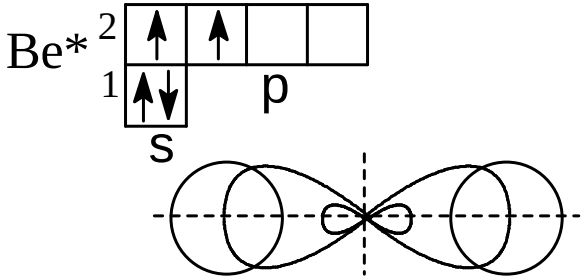
Теор.

Гибридизация —

sp-гибридизация



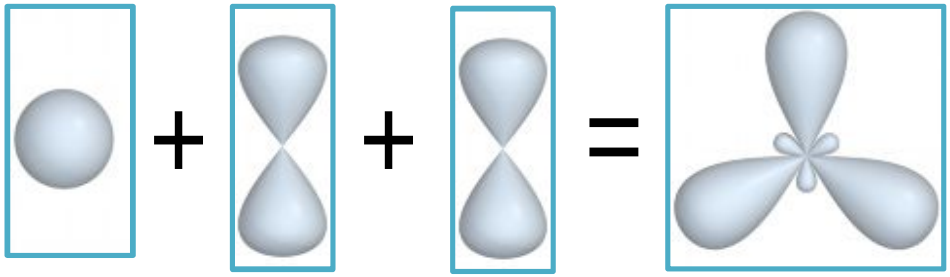


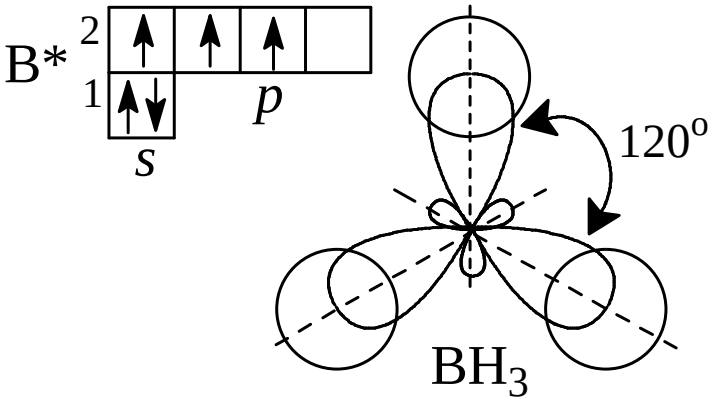


H—Be—H

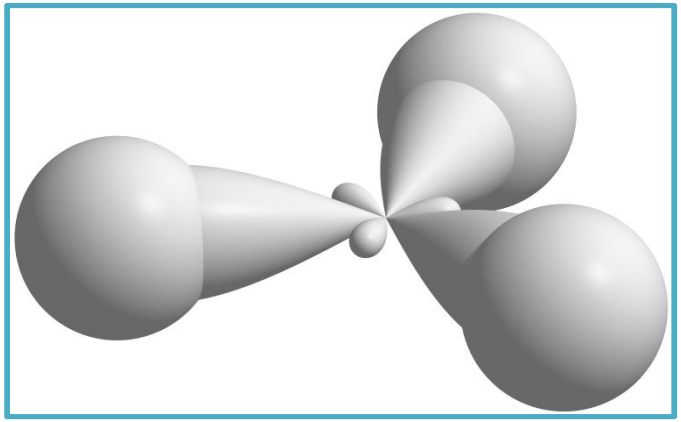
линейная молекула

sp^2-гибридизация

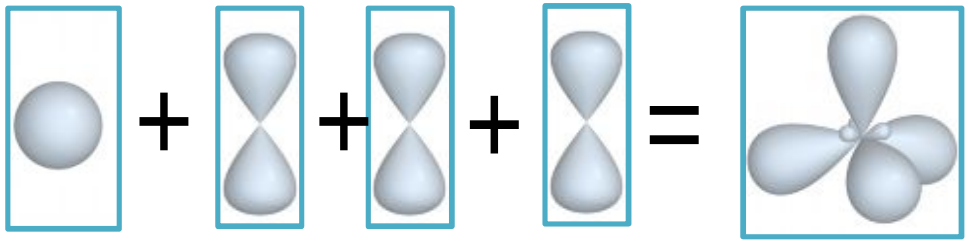


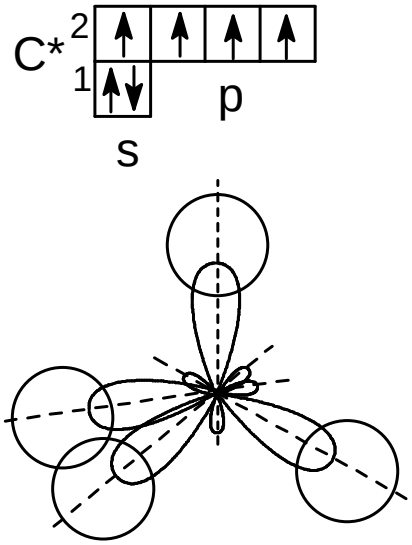


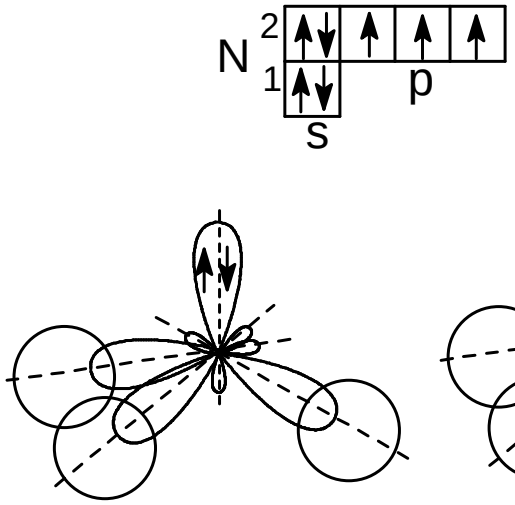
плоская (тригональная) молекула

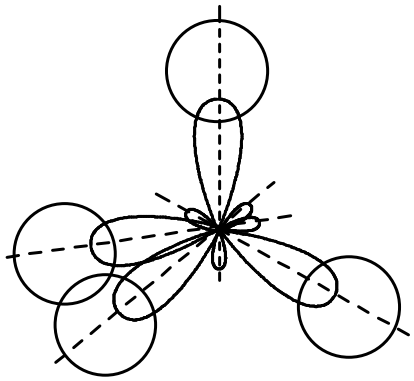


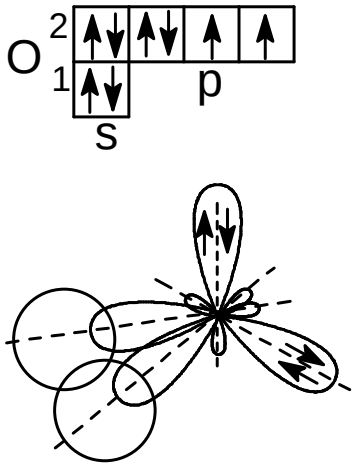
sp^3-гибридизация

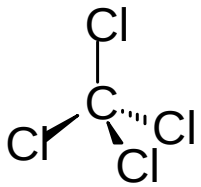




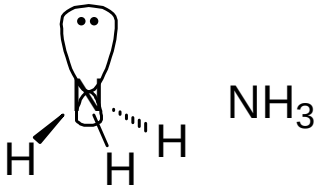




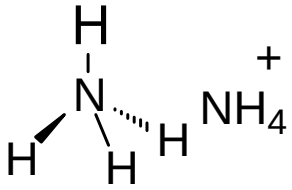




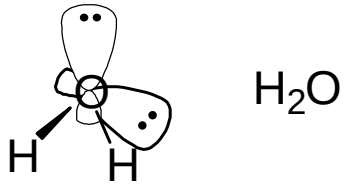
тетраэдр



пирамида

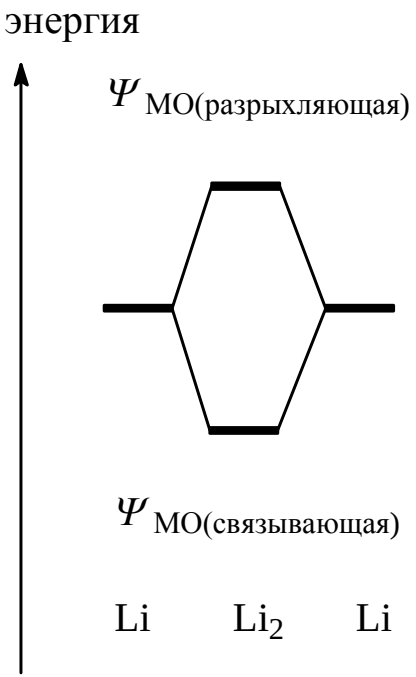


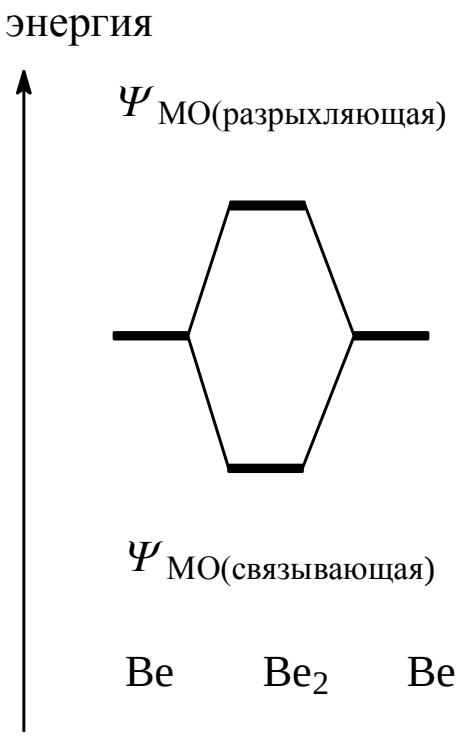
тетраэдр



угловая молекула

ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ S-ЭЛЕМЕНТОВ (II ПЕРИОД)





Li –

Li_2 –

Li : Li, Li–Li

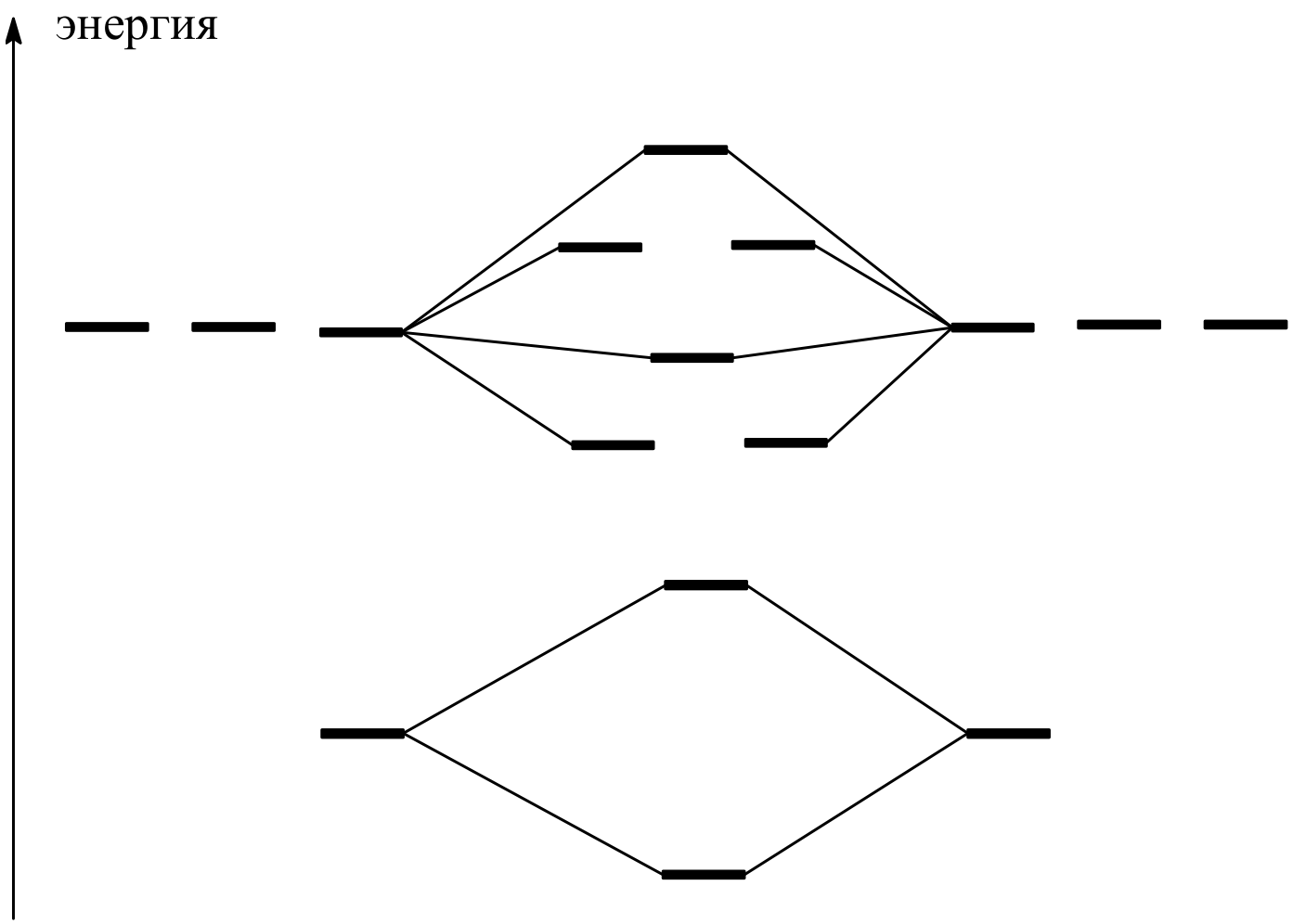
ПС =

Be –

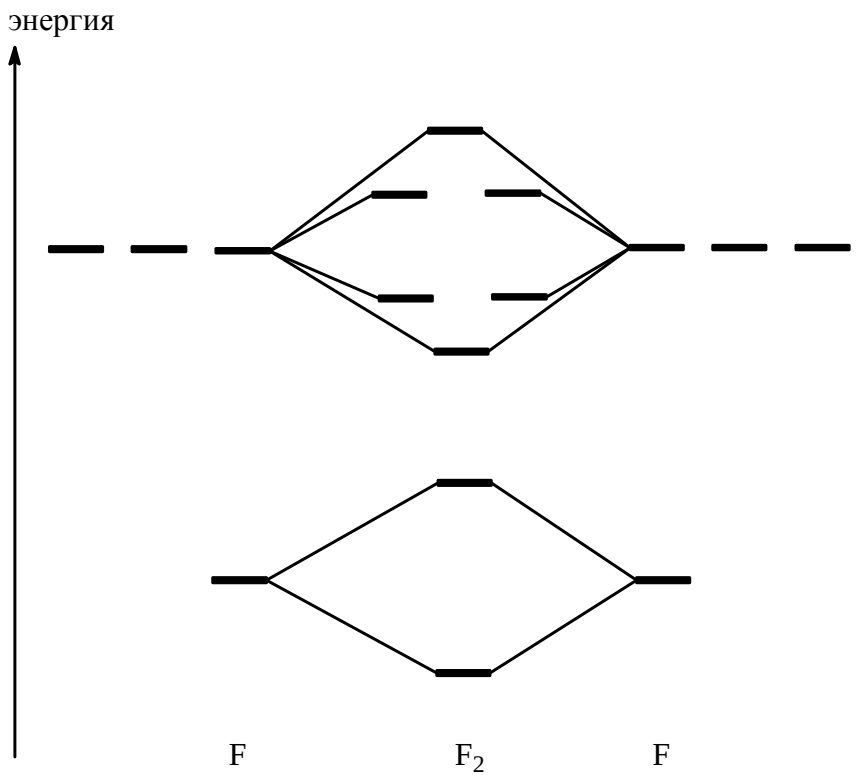
Be_2 –

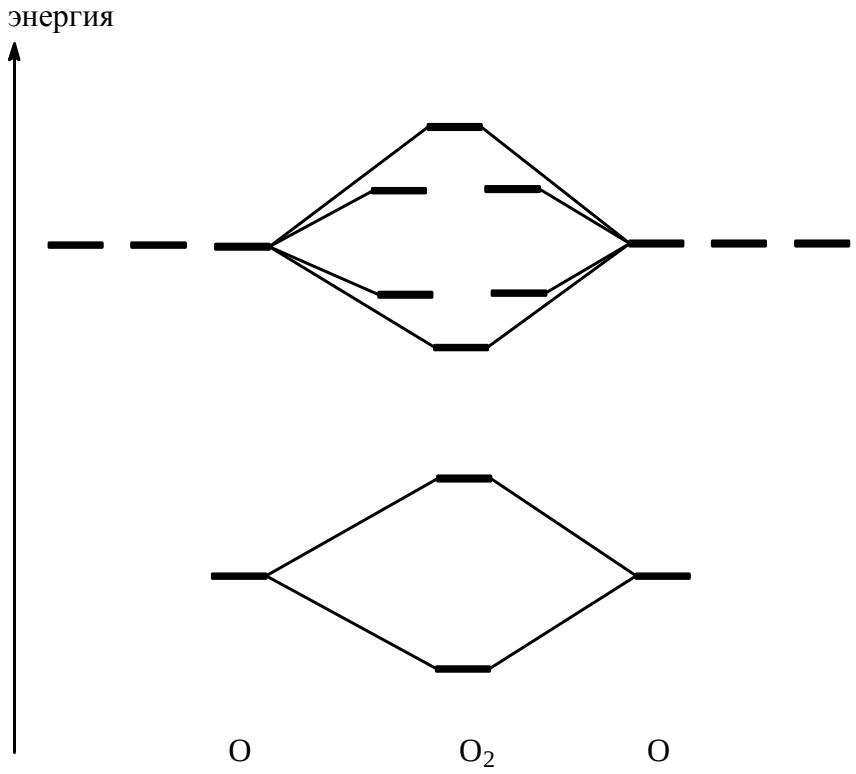
ПС =

СМЕШИВАНИЕ ОРБИТАЛЕЙ И $\sigma-\pi$-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ



ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ *P*-ЭЛЕМЕНТОВ (II ПЕРИОД)





F

F_2

ПС =

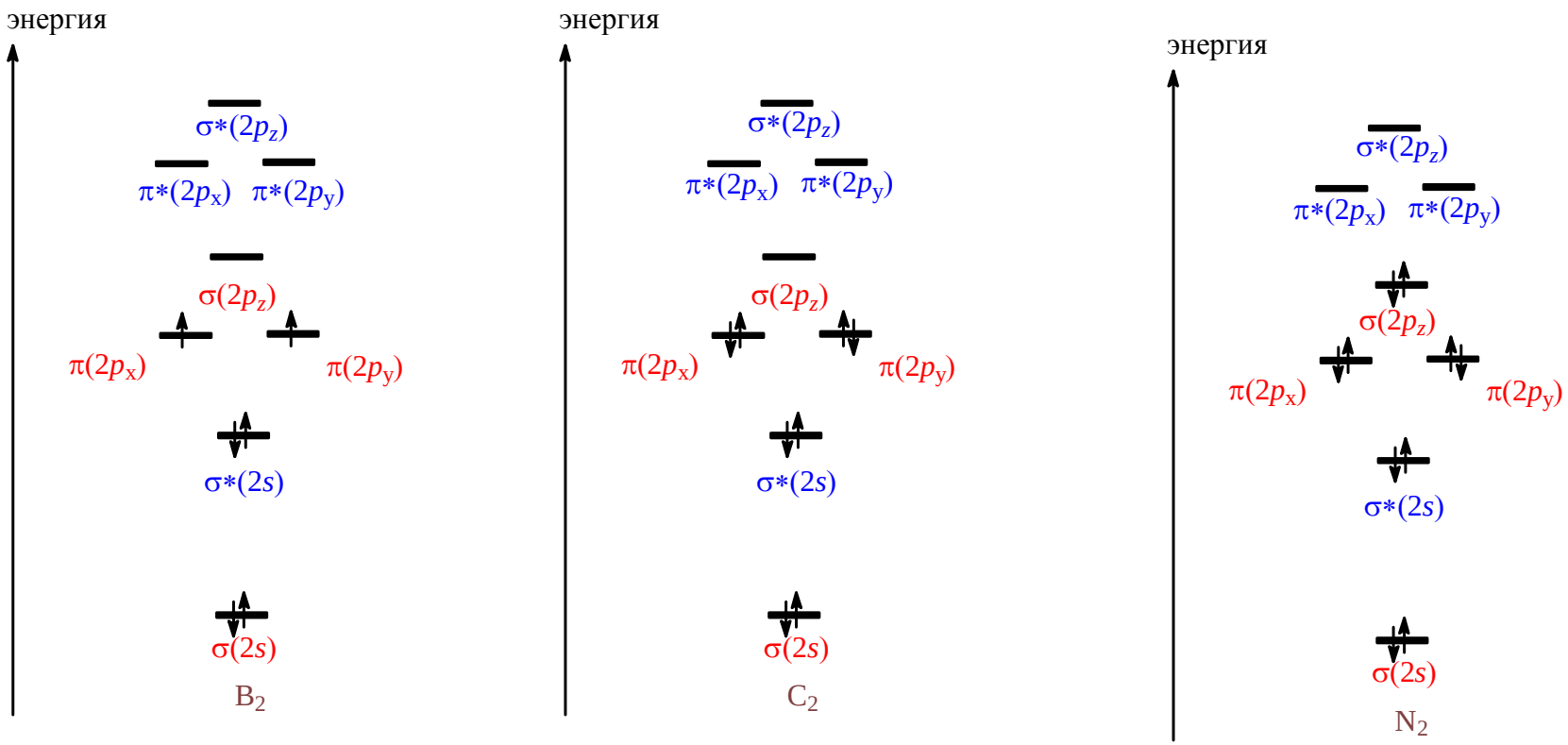
O

O_2

ПС =

B_2 – $\sigma(2s)^2\sigma*(2s)^2\pi(2p_x)^1\pi(2p_y)^1$
ПС = 0.5 • (4 – 2) = 1

N_2 – $\sigma(2s)^2\sigma*(2s)^2\pi(2p_x)^2\pi(2p_y)^2\sigma(2p_z)^2$
ПС = 0.5 • (8 – 4) = 2



C_2 – $\sigma(2s)^2\sigma*(2s)^2\pi(2p_x)^2\pi(2p_y)^2$
ПС = 0.5 • (6 – 2) = 2

КАКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ H_2 МОГУТ БЫТЬ ПРЕДСКАЗАНЫ ТЕОРИЕЙ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И МЕТОДОМ МО

Структура Льюиса

Теория ВС:

Метод МО: