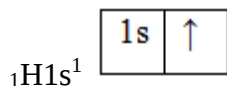
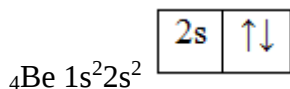


ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ГИБРИДИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

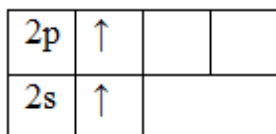
Определить тип гибридизации можно только для молекул с ковалентной связью типа AB_n , где n больше или равно двум, A – центральный атом, B – лиганд. В гибридизацию вступают только валентные орбитали центрального атома.

молекула BeH_2 .

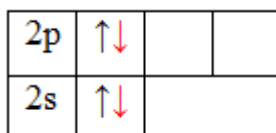
Первоначально записываем электронные конфигурации центрального атома и лиганда, рисуем электронно-графические формулы.



Атом бериллия (центральный атом) имеет вакантные 2р-орбитали, поэтому, чтобы принять по одному электрону от каждого атома водорода (лиганд) для образования молекулы BeH_2 ему необходимо перейти в возбужденное состояние:



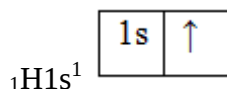
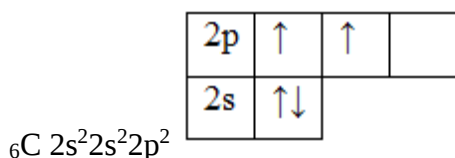
Образование молекулы BeH_2 происходит за счет перекрывания валентных орбиталей атома Be



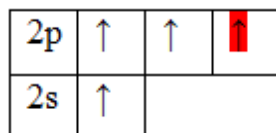
* красным цветом обозначены электроны водорода, черным – бериллия.

Тип гибридизации определяют по тому, какие орбитали перекрылись, т.о., молекула BeH_2 находится в sp – гибридизации.

Помимо молекул состава AB_n , методом валентных связей можно определить тип гибридизации молекул с кратными связями. Рассмотрим на примере молекулы этилена C_2H_4 . В молекуле этилена кратная двойная связь, которая образована σ - и π -связями. Чтобы определить гибридизацию, записываем электронные конфигурации и рисуем электронно-графические формулы атомов, входящих в состав молекулы:



У атома углерода имеется еще одна вакантная р-орбиталь, следовательно, чтобы принять 4 атома водорода ему необходимо перейти в возбужденное состояние:



Одна р-орбиталь необходима для образования π -связи (выделена красным цветом), поскольку π -связь образуется за счет перекрывания «чистых» (негибридных) р- орбиталей. Остальные валентные орбитали идут в гибридизацию. Таким образом, этилен находится в гибридизации sp^2 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Геометрическую структуру молекул, а также катионов и анионов состава AB_n можно с помощью метода Гиллеспи. В основе этого метода – валентные пары электронов. На геометрическую структуру оказывают влияние не только электроны, участвующие в образовании химической связи, но и неподеленные электронные пары. Каждую неподеленную пару электронов в методе Гиллеспи обозначают Е, центральный атом – А, лиганд – В.

Если неподеленных электронных пар нет, то состав молекул может быть AB_2 (линейная структура молекулы), AB_3 (структура плоского треугольника), AB_4 (тетраэдрическая структура), AB_5 (структура тригональной бипирамиды) и AB_6 (октаэдрическая структура). От базисных структур могут быть получены производные, если вместо лиганда появляется неподеленная электронная пара. Например: AB_3E (пирамидальная структура), AB_2E_2 (угловая структура молекулы).

Чтобы определить геометрическую структуру (строение) молекулы необходимо определить состав частицы, для чего вычисляют количество неподеленных электронных пар (НЕП):

$НЕП = (\text{общее число валентных электронов} - \text{число электронов, пошедших на образование связи с лигандами}) / 2$

На связь с H, Cl, Br, I, F уходит по 1-му электрону от А, на связь с O – по 2 электрона, а на связь с N – по 3 электрона от центрального атома.

Рассмотрим на примере молекулы BCl_3 . Центральный атом – В.

${}_5B\ 1s^2 2s^2 2p^1$

$НЕП = (3-3)/2 = 0$, следовательно неподеленных электронных пар нет и молекула имеет структуру AB_3 – плоский треугольник.

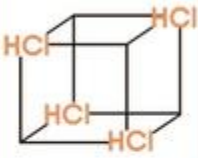
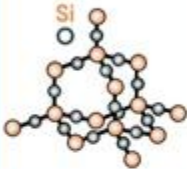
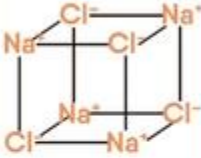
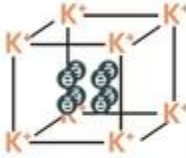
Таблица - Пространственное строение молекул

Формула молекулы	Тип гибридизации	НЕП	Тип молекулы	Геометрия молекулы	Пример
AB_2	sp	0	AB_2	линейная	BeH_2
AB_3	sp^2	0	AB_3	треугольная	BCl_3
		1	AB_2E	угловая	GeF_2
AB_4	sp^3	0	AB_4	тетраэдр	CH_4
		1	AB_3E	тригональная пирамида	NH_3
		2	AB_2E_2	угловая	H_2O
AB_5	sp^3d	0	AB_5	тригональная бипирамида	PF_5
		1	AB_4E	дисфеноид	SCl_4
		2	AB_3E_2	Т-образная	ICl_3
		3	AB_2E_3	линейная	XeF_2
AB_6	sp^3d^2	0	AB_6	октаэдр	SF_6
		1	AB_5E	квадратная пирамида	IF_5
		2	AB_4E_2	квадрат	XeF_4

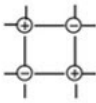
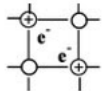
Кристаллические решетки

Вид решетки	Частицы в узлах решетки	Тип химической связи	Физические свойства веществ	Соединения
Ионная	Ионы	Ионная	Твердые, тугоплавкие, прочные	Все вещества с ионной связью: соли, основания, оксиды металлов
Атомная	Атомы	Ковалентная	Высокая температура плавления, могут быть твердыми и мягкими	B, C, Si, Ge, As, Se, Sb, Te, красный P, Al_2O_3 , SiO_2
Молекулярная	Молекулы	Между узлами - водородная, в молекуле - ковалентная	Малая твердость, низкая температура плавления, большинство летучи	Вещества с ковалентной связью (кроме атомных)
Металлическая	Атом или ион металла	Металлическая	Твердые (кроме ртути), электро- и теплопроводные, ковкие, пластичные, имеют металлический блеск	Все металлы и сплавы

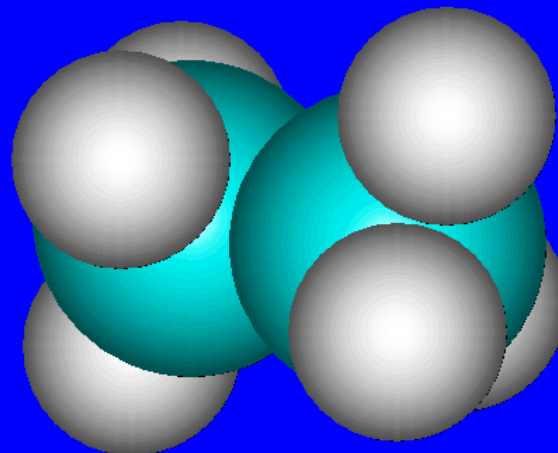
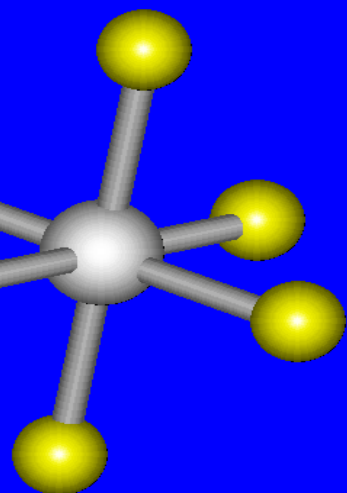
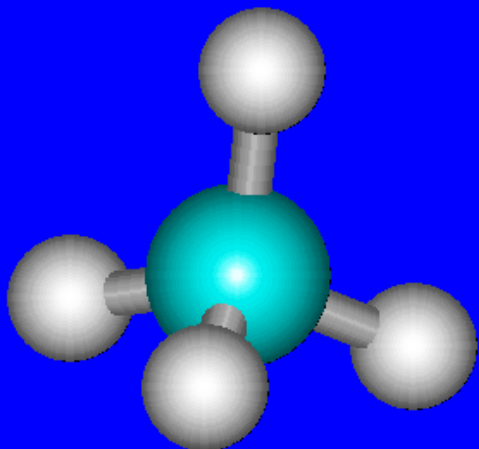
Характеристики кристаллических решеток различных типов

Вид решетки	Молекулярная	Атомная	Ионная	Металлическая
Частицы в узлах решетки	Молекулы 	Атомы 	Ионы 	Катионы металлов и электроны 
Характер сил между частицами	Слабые взаимодействия между молекулами	Ковалентные связи	Ионные связи	Металлические связи
Характерные свойства веществ с данной решеткой	Малая твердость, низкие температуры плавления, летучесть	Высокая твердость, высокие температуры плавления, хрупкость, нерастворимость в воде	Высокая твердость, высокие температуры плавления, хрупкость, электропроводность, растворимость в воде	Ковкость, пластичность, электро- и теплопроводность
Примеры веществ с данной решеткой	Органические вещества, многие неметаллы	Бор В, алмаз С, графит С, кремний Si, кремнезем SiO ₂ , кварц SiO ₂	Соли, щелочи, оксиды металлов, а также соединения аммония	Металлы и сплавы

ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

	ионная	атомная	молекулярная	металлическая
Что в узлах?	ионы 	атомы 	молекулы 	атомы и катионы 
Тип химической связи между частицами узла	ионная	ковалентная: полярная и неполярная	ковалентная: полярная и неполярная	металлическая
Силы взаимодействия между частицами кристалла	электростатические	ковалентные	межмолекулярные	электростатические
Физические свойства, обусловленные кристаллической решёткой	1. Силы притяжения между ионами велики, 2. Высокие $T_{пл}$ (тугоплавкие), 3. Легко растворяются в воде, 4. Расплавы и растворы проводят ток, 5. Нелетучие (не имеют запаха)	1. Ковалентные связи между атомами велики, 2. Высокие $T_{пл}$ и $T_{кип}$, 3. В воде не растворяются, 4. Расплав не проводит ток	1. Силы притяжения между молекулами невелики, 2. Низкие $T_{пл}$, 3. Некоторые растворяются в воде, 3. Обладают запахом – летучи	1. Силы взаимодействия велики, 2. Высокие $T_{пл}$, 3. Высокие тепло и электропроводность
Агрегатное состояние вещества при обычных условиях	твёрдое	твёрдое	твёрдое, газообразное, жидкое	твёрдое, жидкое (Hg)
Примеры	большинство солей, щелочей, оксиды типичных металлов	C (алмаз, графит), Si, Ge, B, SiO_2 , CaC_2 , SiC (карборунд), BN, Fe_3C , TaC ($t_{пл}=3800^\circ C$) Красный и чёрный фосфор. Оксиды некоторых металлов.	все газы, жидкости, большинство неметаллов: инертные газы, галогены, H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , P_4 (белый), S_8 . Водородные соединения неметаллов, оксиды неметаллов: H_2O , CO_2 «сухой лёд». Большинство органических соединений.	Металлы, сплавы

Гибридизация электронных орбиталей и геометрия молекул



Алгоритм определения геометрии молекул:

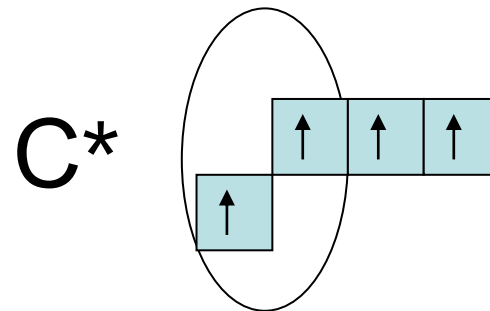
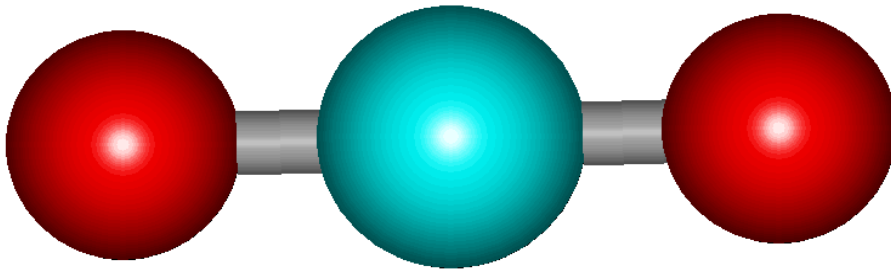
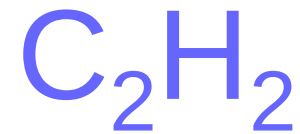
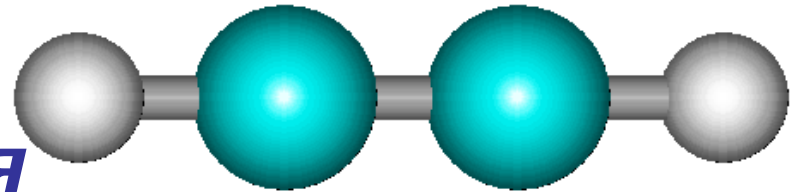
- Определить число σ — СВЯЗЕЙ для центрального атома
- Составить электронно-графическую схему валентных электронов (по числу связей)
- Определить тип гибридизации
- Дать характеристику гибридным орбиталям (число, направленность, валентный угол)

sp-гибридизация (dp)

Конфигурация
орбиталей – **линейная**

Число связей -- **2**

Валентный угол – **180°**

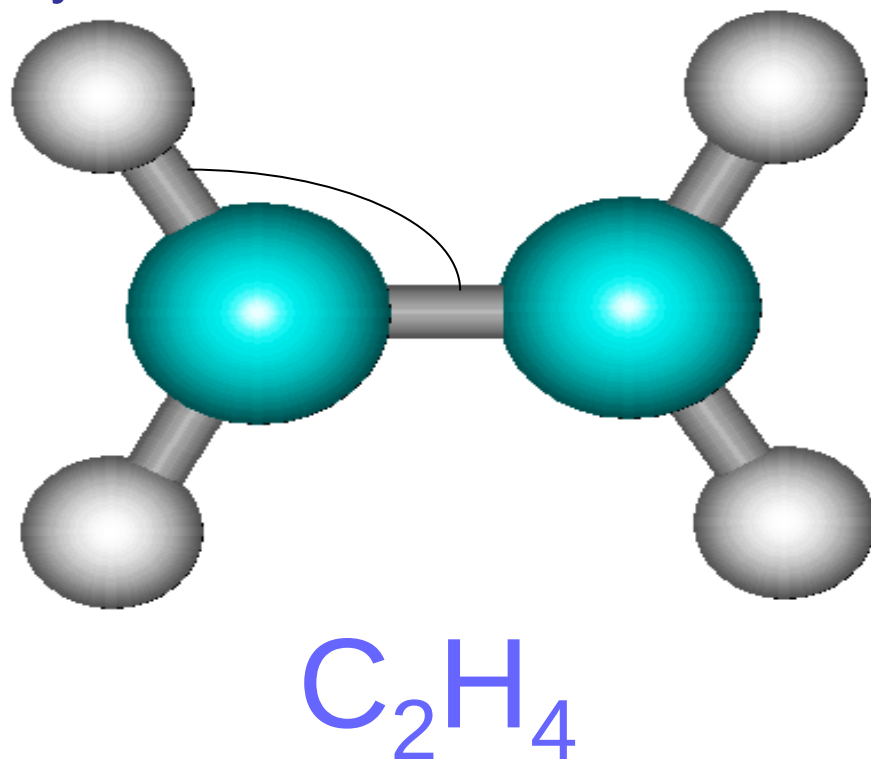
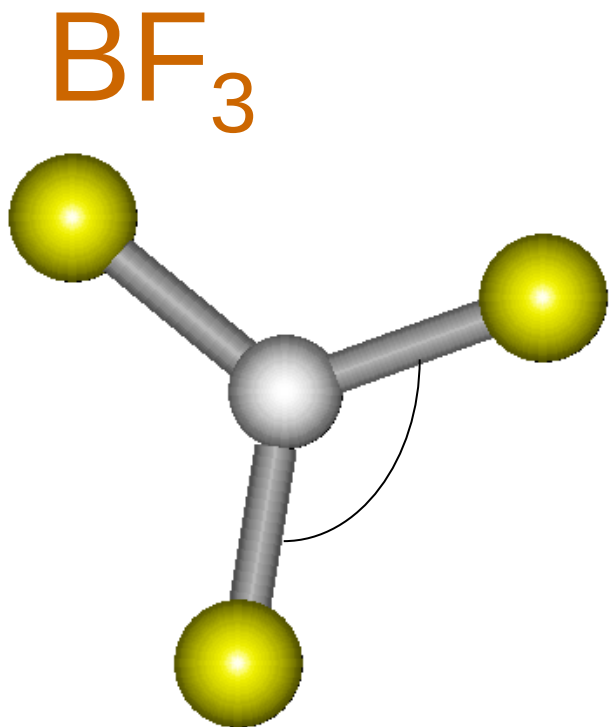


sp^2 -гибридизация (dp^2 , sd^2)

Конфигурация орбиталей – **плоская,**
треугольная

Число связей – **3**

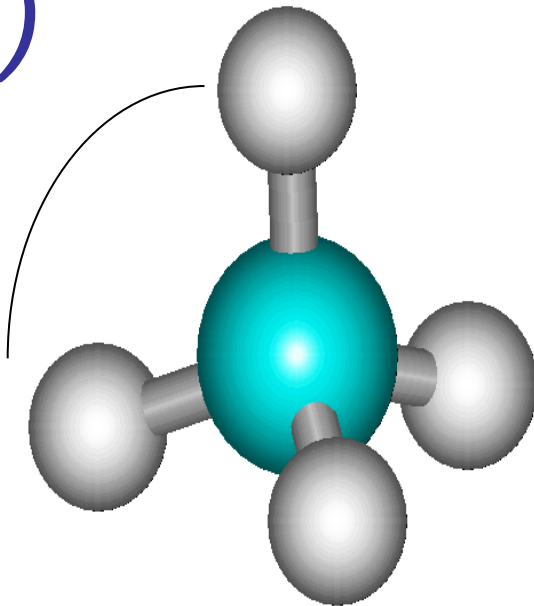
Валентный угол -- **120°**



Модель молекулы метана CH_4

sp^3

(sd^3)



Тип гибридизации для атома **C** – sp^3

Si – sp^3

конфигурация орбиталей –

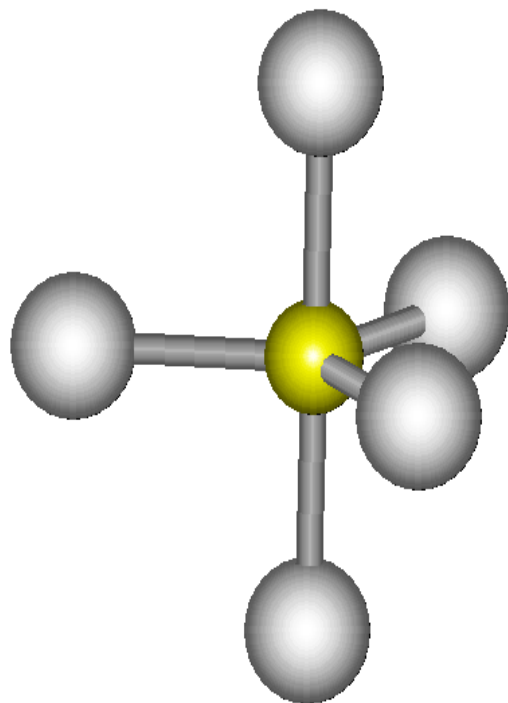
тетраэдрическая

число связей – **4**

валентный угол – **$109^{\circ}28'$**

Модель молекулы силана SiH_4

$sp^3d_{z^2}$ -гибридизация



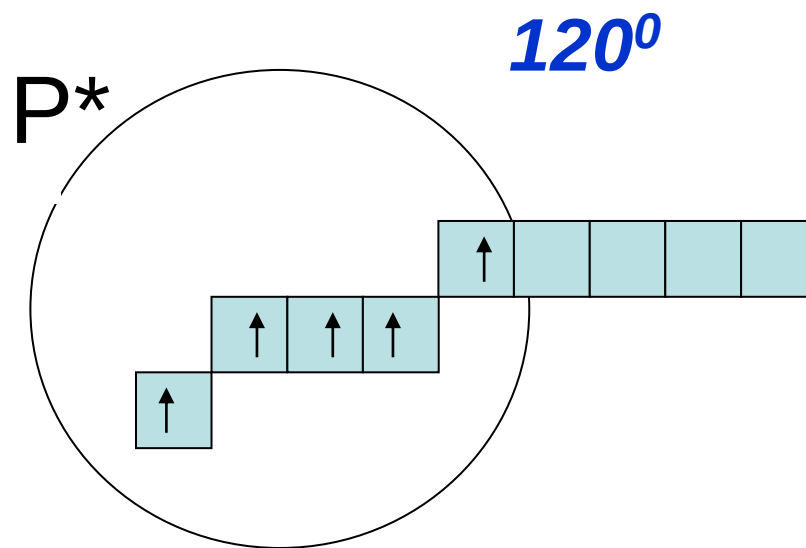
Конфигурация орбиталей –
тригонально-

бипирамидальная

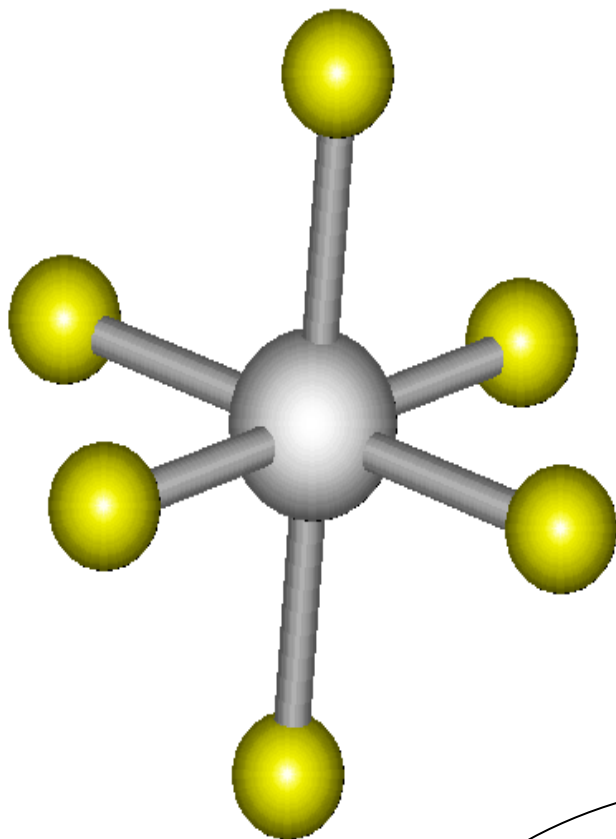
Число связей -- 5

Валентный угол – 90°

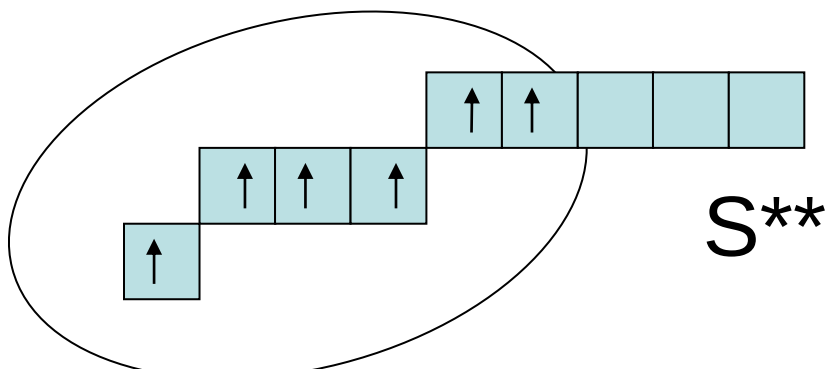
PCl_5



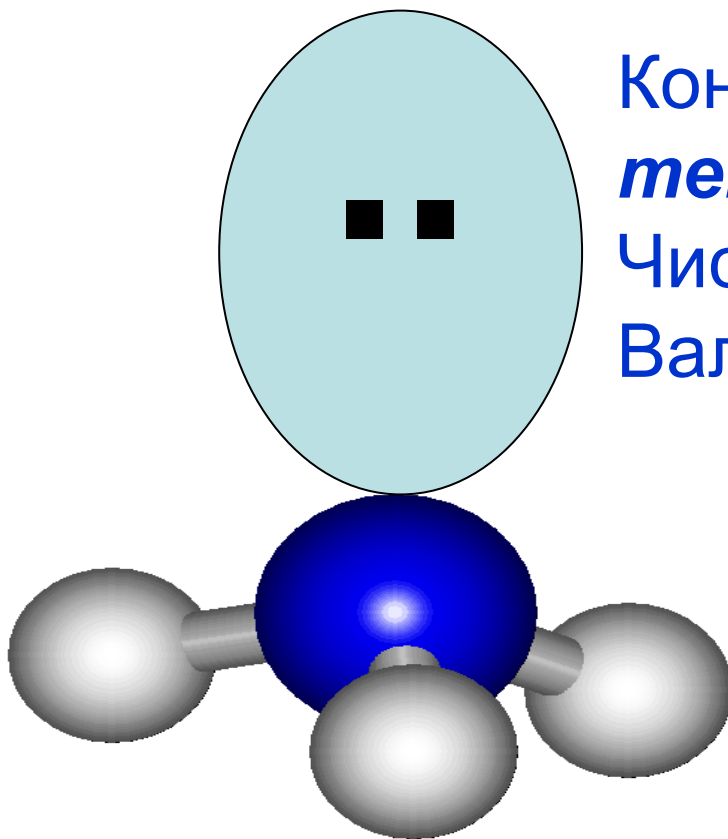
$sp^3d^2(d_{z^2} d_{x^2-y^2})$ -гибридизация



Конфигурация
орбиталей –
октаэдрическая
Число связей -- **6**
Валентный угол – **90°**



sp^3 -гибридизация

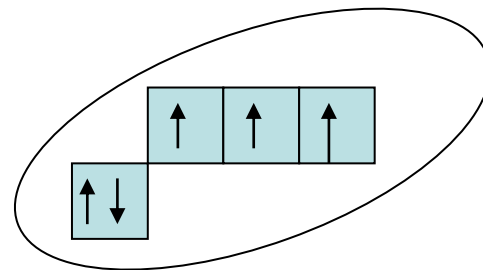


Конфигурация орбиталей – *тетраэдрическая*

Число связей -- 3

Валентный угол – **$107,3^\circ$**

N



Тема «Химическая связь»

Примеры решения тестовых заданий

Пример 4.1. Укажите, какие из пар частиц, формулы которых приведены ниже, могут служить донорами электронов при образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:

- 1) N_2 , CH_4 ;
- 2) CO , NH^{4+} ;
- 3) N_2 , NH^{4+} ;
- 4) CO , H_2O .

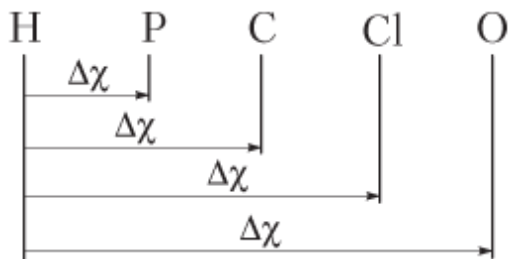
Решение. Донорами электронов могут быть частицы, содержащие неподеленные пары электронов. Таковыми являются молекулы CO и H_2O , а также молекула N_2 .

Ответ: 4).

Пример 4.2. Укажите наименее полярную химическую связь в молекулах:

- 1) CH_4 ;
- 2) HCl ;
- 3) H_2O ;
- 4) PH_3 .

Решение. Записываем в ряд по возрастанию электроотрицательностей χ атомы элементов, образующих указанные вещества,



Длина отрезков $\Delta\chi$ — это разность электроотрицательностей атомов, образовавших химическую связь: чем больше длина отрезка, тем более полярная связь Н–Э, чем она меньше, тем менее полярная связь Н–Э.

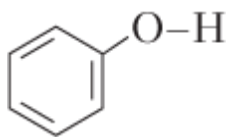
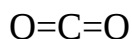
Видим, что длина отрезка $\Delta\chi$ наименьшая в случае элемента фосфора. Таким образом, наименее полярная связь Н–Р.

Ответ: 4).

Пример 4.3. Укажите формулу молекулы с наиболее прочной связью углерод — кислород:

- 1) CO_2 ;
- 2) CO ;
- 3) CH_3OH ;
- 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Решение. Изобразим структурные формулы указанных молекул:



Наиболее прочная связь углерод — кислород в составе молекулы CO , поскольку она в этом случае тройная.

Ответ: 2).

Энергия ковалентных связей составляет порядка 100–1000 кДж/моль. Наиболее прочные тройные связи в молекулах N_2 (940 кДж/моль) и CO (1076 кДж/моль).

С ростом кратности связи ее длина уменьшается, а энергия — возрастает

Пример 4.4. Изобразите электронную формулу молекулы CO_2 .

Решение. Графическая формула молекулы $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (см. табл. 4.1). Учитывая, что каждая связь (независимо, σ - или π -типа) образована парой электронов, а атом кислорода имеет две неподеленные пары электронов (из шести валентных электронов только два участвуют в образовании связей с атомом углерода, а четыре остаются, это как раз и есть две пары), электронная формула CO_2 имеет вид



В табл. 4.1 приведены структурные характеристики (пространственная конфигурация, тип связей, полярность) некоторых молекул и ионов, а также веществ.

Задача 4.5 Какая связь называется σ - и какая — π -связью? Какая из них менее прочная? Изобразите структурные формулы этана C_2H_6 , этилена C_2H_4 и ацетилен C_2H_2 . Отметьте σ - и π -связи на структурных схемах углеводородов.

Решение: Взаимное перекрывание облаков может происходить разными способами, ввиду их различной формы. Различают σ -, π - и δ -связи.

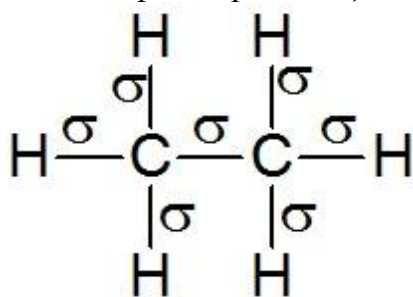
Сигма – связи образуются при перекрывании облаков вдоль линии, проходящей через ядра атомов.

Пи – связи возникают при перекрывании облаков по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов.

Дельта – связи осуществляются при перекрывании всех четырех лепестков d – электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях.

Сигма – связь более прочная, чем *Пи – связь*.

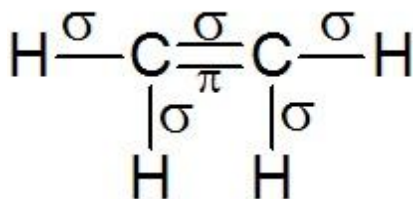
C_2H_6 – sp^3 -гибридизация.



$C-C$ — σ -связь (перекрывание $2sp^3-2sp^3$)

$C-H$ — σ -связь (перекрывание $2sp^3$ -АО углерода и $1s$ -АО водорода)

C_2H_4 – sp^2 -гибридизация.

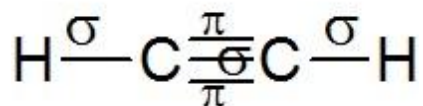


Двойная связь реализуется наличием 2-х видов связи — σ - и π -связей (хотя она изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность). **σ -Связь** образуется при центральном перекрывании sp^2 -гибридизованных орбиталей, а **π -связь** – при боковом перекрывании лепестков p -орбиталей соседних sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Образование связей в молекуле этилена можно изобразить следующей схемой:

$C=C$ — σ -связь (перекрывание $2sp^2-2sp^2$) и π -связь ($2p_z-2p_z$)

$C-H$ — σ -связь (перекрывание $2sp^2$ -АО углерода и $1s$ -АО водорода)

C_2H_2 — *sp*-гибридизация



Тройная связь реализуется сочетанием σ - и двух π -связей, образуемых двумя *sp*-гибридизованными атомами.

σ -Связь возникает при центральном перекрывании *sp*-гибридизованных орбиталей соседних атомов углерода; π -связи образуются при боковом перекрывании лепестков *p_y*-орбиталей и *p_z*-орбиталей. Образование связей в молекуле ацетилена $H-C\equiv C-H$ можно изобразить в виде схемы:

$C\equiv C$ — σ -связь (перекрывание $2sp-2sp$);

π -связь ($2p_y-2p_y$);

π -связь ($2p_z-2p_z$);

$C-H$ — σ -связь (перекрывание $2sp$ -АО углерода и $1s$ -АО водорода).

Строение некоторых молекул, ионов и веществ

Формула (название)	Пространственная конфигурация	Характеристика связей, строение молекул
H ₂ O (вода)		Молекула имеет угловое строение ($\alpha = 105^\circ$), полярная (диполь), 2 σ -связи по обменному механизму
NH ₃ (аммиак)		Молекула имеет пирамидальное строение ($\alpha = 107^\circ$), полярная (диполь), 3 σ -связи по обменному механизму
CO ₂ (оксид углерода(IV))		Молекула имеет линейное строение ¹ ($\alpha = 180^\circ$), неполярная, 4 связи (2 σ + 2 π) по обменному механизму
CH ₄ (метан)		Молекула имеет тетраэдрическое строение ² ($\alpha = 109^\circ$), неполярная, 4 σ -связи по обменному механизму
H ₂ O ₂ (пероксид водорода)		Молекула полярная, 3 σ -связи по обменному механизму, 2 из них полярные (связи H–O)
P ₄ (белый фосфор)		Тетраэдрическое строение ($\alpha = 60^\circ$), молекула неполярная, 6 σ -связей по обменному механизму
S ₈ (ромбическая и моноклинная сера)		Структура в виде «короны», молекула неполярная, 8 σ -связей по обменному механизму
N ₂ H ₄ (гидразин)		Молекула полярная, 5 σ -связей, 4 из них полярные (все по обменному механизму)
NH ₂ OH (гидроксиламин)		Молекула полярная. 4 σ -связи (все по обменному механизму)
CS ₂ (сероуглерод)		Молекула имеет линейное строение ($\alpha = 180^\circ$), неполярная, 4 связи (2 σ + 2 π), все по обменному механизму
COF ₂		Молекула треугольная (ядра всех атомов находятся в одной плоскости), полярная, 4 связи (3 σ + 1 π), все по обменному механизму
SO ₂ (оксид серы(IV))		Молекула имеет угловое строение ($\alpha = 120^\circ$), полярная, 4 связи (2 σ + 2 π), все по обменному механизму

SO ₃ (оксид серы(VI))		Молекула имеет вид треугольника ($\alpha = 120^\circ$), все атомы лежат в одной плоскости ⁴ , неполярная, 6 связей ($3\sigma + 3\pi$), все по обменному механизму
HCN (циановодород)		Молекула имеет линейное строение ($\alpha = 180^\circ$), полярная, 4 связи ($2\sigma + 2\pi$), все по обменному механизму
H ₃ O ⁺ (ион гидроксония)		Ион имеет пирамидальное строение (как NH ₃), $\alpha = 107^\circ$, 3 σ -связи: одна по донорно-акцепторному, две — по обменному механизму
NH ₄ ⁺ (ион аммония)		Ион имеет тетраэдрическое строение ($\alpha = 109^\circ$), 4 σ -связи: одна по донорно-акцепторному, три — по обменному механизму
C ₆ H ₆ (бензол)		Валентный угол α равен 120° . Молекула неполярная
SiC (карборунд)		Тетраэдрическое расположение атомов в пространстве ⁵ (валентный угол 109°)
Графит		В графите длина связи C–C, 0,142 нм, валентный угол равен 120°
Карбин		Валентный угол 180° , длина связи углерод — углерод равна 0,120 нм

Примечания: 1. Линейное строение имеют молекулы BeH₂, BeCl₂, BeF₂.

2. Аналогичное строение имеют молекулы SiH₄, CCl₄, CF₄, CBr₄.

3. Аналогичное строение у молекулы COCl₂.

4. Плоско-треугольное строение имеют молекулы BH₃, BF₃, BCl₃.

5. Такое же пространственное расположение у атомов кремния и алмаза (длина связи C–C в алмазе 0,154 нм).