

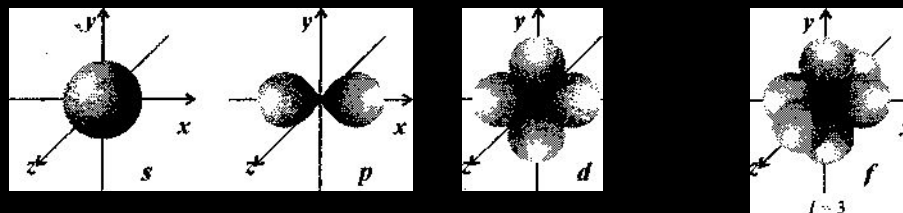
## ХИМИЯ - это наука о веществах и их превращениях.

- все вещества состоят из мельчайших, далее неделимых частиц - атомов (греч. *атомос* означает «неделимый») - (, Эпикур, Демокрит, V - III вв. до н. э.).
- **1911 г.** Планетарная модель Э. Резерфорда
- **1913 г.** ее развил Н. Бор :
  - 1) электрон в атоме может находиться только в стационарных состояниях с дискретными значениями энергии  $E_n$ , в которых атом не излучает.
  - 2) при переходе из одного стационарного состояния в другое атом испускает или поглощает квант электромагнитного излучения с частотой  $\nu = (E_n - E_m)/h$ .
- **1920-е** годы квантово-механическая модель Л. де Бройля, В. Гейзенберг, Э. Шредингер и П. Дирак.
- Современная теория :
- Атом - наименьшая химически неделимая частица , представляющая собой сложную электромагнитную систему, состоящую из ядра и электронов.
- Ядро состоит из нейтронов и протонов По таблице Менделеева:  ${}_{19}K$   $Ar=39$
- Число нейтронов = **39-19-20**, протонов - **19**, электронов - **19**.
- Электрону - присущи как свойства волны (дифракция и интерференция), так и свойства частицы (масса, заряд)
- Уравнение Л. де Бройля  
$$\lambda = h/mv$$
- Часть атомного пространства, где вероятность пребывания электрона составляет свыше **90 %**, называется атомной орбиталью.
- Электрон в атоме движется: а) вокруг ядра. б) вокруг своей оси

Для полного описания его движения используются **4** квантового числа:

**$n = 1, 2, 3, \dots$**  главное квантовое число и определяет общую энергию электрона.

**$L$**  - орбитальное квантовое число, принимающее значения  **$0, 1, 2, \dots, (n-1)$** , характеризует форму орбитали,



**$m_l$**  - магнитное квантовое число описывает направление орбитали в пространстве и принимает значения  **$0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$** .

спиновое число, которое описывает собственный момент и может принимать лишь два значения:  **$\pm 1/2$**

- Распределение электронов по орбиталям по 3 законам:
- 1) Принцип наименьшей энергии - в первую очередь электроны заполняют орбитали, имеющие наименьшую потенциальную энергию.
- Порядок следования орбиталей по энергии определяется по правилам Клечковского :
- 1 правило Клечковского - меньшую энергию имеет та орбиталь, для которой меньше сумма  $(n+L)$ ;
- 2 правило Клечковского - если у двух орбиталей сумма  $(n+L)$  одинакова, то меньшую энергию имеет орбиталь с меньшим значением главного квантового числа) и составляет следующую последовательность
- $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f$  и т.д.
- 2) Принцип Паули - два электрона в одном атоме не могут иметь одинаковый набор из четырех квантовых чисел.
- 3) Правило Хунда – в пределах одного подуровня электроны распределяются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален.
- Электронное строение атома записывается:
- 1. в электронной формуле указывается количество электронов на подуровнях атома:  $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$  ( Cl)
- 2) на энергетической диаграмме

- **Периодический закон (ПЗ) :**
- свойства элементов и их однотипных соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер элементов
- ПЗ был создан Д. И. Менделеевым на основе разработанной им в **1867 г.** период. Системы (таблицы).
- ПЗ позволяет определить электронное строение внешних уровней атомов элементов и тем самым сразу выявить особенности, определяющие их химические свойства, т. е. способность отдавать или присоединять электроны.
- Способность атома отдавать и присоединять электроны также зависит от
- его радиуса и характеризуется величинами энергии ионизации, энергии сродства к электрону,
- а в составе молекулы — относительной электроотрицательностью атома.
- **Энергия сродства к электрону ( $E_{\text{ср}}$ )** - это энергия присоединения электрона атомом элемента с образованием аниона:  $\text{Э} + e^- \rightarrow \text{Э}^-$  ( $E_{\text{ср}}$ , кДж/моль).



# Основные характеристики атомов элементов.



- **Радиус атома.** - в пикометр (пм):  $1 \text{ пм} == 10^{-12} \text{ м}$ . В каждом периоде наибольшим радиусом обладает атом элемента, стоящий в начале периода, в периоде - уменьшаются вследствие увеличения сил взаимодействия электронов с ядром.
- **Относительной электроотрицательностью (ОЭО)** атома элемента называют величину, характеризующую относительную способность атома элемента притягивать к себе общие электроны в молекуле.
- **Энергия ионизации ( $E_{\text{и}}$ )** - это энергия отрыва электрона от атома элемента с образованием катиона:
- $\text{Э} - e^- \rightarrow \text{Э}^+$  ( $E_{\text{и}}$ , кДж/моль).
- $E_{\text{и}}$ , достигающее максимума для атомов благородных газов, обладающих энергетически выгодной конфигурацией  $ns^2np^6$ .

- **Химическая связь** - это совокупность сил, связывающих атомы или молекулы друг с другом в новые устойчивые структуры.
- **Энергия связи** - энергия, выделяющаяся в процессе образования связи и характеризующая прочность этой связи (Есв, кДж/моль).
- Химическая связь, осуществляемая за счет одной или нескольких электронных пар, сильно взаимодействующих с ядрами обоих соединяемых атомов, называется **ковалентной связью (КС)**.
- Для ковалентной связи характерно:
  - 1)** взаимодействие между двумя атомами, несильно отличающихся по электроотрицательности;
  - 2)** атомы обобществляют свои валентные электроны, путем образования общих электронных пар;
  - 3)** одна общая электронная пара между двумя атомами соответствует одной ковалентной связи;
  - 4)** при взаимодействии атомов, одинаковых по электроотрицательности, образуется неполярная ковалентная связь;
  - 5)** при взаимодействии атомов, различающихся по электроотрицательности, образуется полярная ковалентная связь;





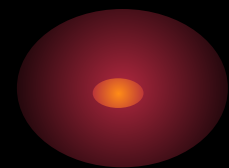
- **К.с. может образоваться**
- по обменному механизму (каждый из атомов на одну связь предоставляет по одному электрону)
- или
- по донорно-акцепторному механизму (донор предоставляет электронную пару, акцептор - пустую валентную орбиталь).
- Для к.с. Характерны:
- **кратность, насыщенность, направленность, сопряжение, полярность и поляризуемость.**
- **Кратность** ковалентной связи характеризуется числом общих электронных пар между соединяемыми атомами.
- **Насыщенность** - каждый атом в соединении способен образовывать определенное число ковалентных связей.
- **Направленность** обусловлена тем, что атомные орбитали, участвующие в образовании молекулярных орбиталей, имеют различную форму и разную ориентацию в пространстве и стремятся к максимальному перекрыванию.
- Молекулярная орбиталь, в которой максимальная электронная плотность сосредоточена на прямой, соединяющей ядра атомов, называется  **$\delta$ -молекулярной орбиталью.**
- Молекулярная орбиталь, возникающая в результате бокового перекрывания p-орбиталей взаимодействующих атомов,, называется  **$\pi$ -молекулярной орбиталью.**
- Л. Полинг предложил идею о гибридизации атомных орбиталей.
- **Гибридизацией** называется гипотетический процесс смешения различного типа, но близких по энергии атомных орбиталей данного атома с возникновением того же числа новых (гибридных) орбиталей, одинаковых по энергии и форме.



- Химическая связь, для которой характерно сильное взаимодействие общей электронной пары с ядром только одного из соединяемых атомов, что приводит к образованию противоположно заряженных ионов, электростатически притягивающихся друг к другу, называется *ионной связью*.
- И. с. не обладает насыщенностью, т.к. один катион может притягивать все соседние анионы.
- И с. ненаправленна, электрическое поле зарядов имеет сферическую симметрию.



- **Металлическая связь.**
- Металлы имеют особую кристаллическую решетку, в узлах которой находятся как атомы, так и катионы металла, а между ними свободно перемещаются обобществленные электроны ("электронный газ"). Металлический тип взаимодействия является случаем предельной делокализации химической связи.
- Особые свойства металлической связи (ненаправленность,
- ненасыщаемость,
- многоэлектронность
- и многоцентровость) определяют ряд специфических физических свойств металлов и их сплавов: очень высокие значения тепло- и электропроводности, большую пластичность, особые оптические свойства и т.д.



- **Водородная связь**

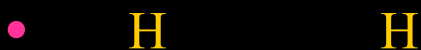
- может возникать между положительно поляризованным атомом водорода и отрицательно поляризованным атомом очень сильного неметалла (фтор, кислород, азот).

- То, что подобное взаимодействие не обнаруживается у других атомов, обусловлено уникальными свойствами поляризованного атома водорода (малый размер, отсутствие внутренних электронных слоев).

- Водородная связь (обозначена точками) может быть: а) межмолекулярной

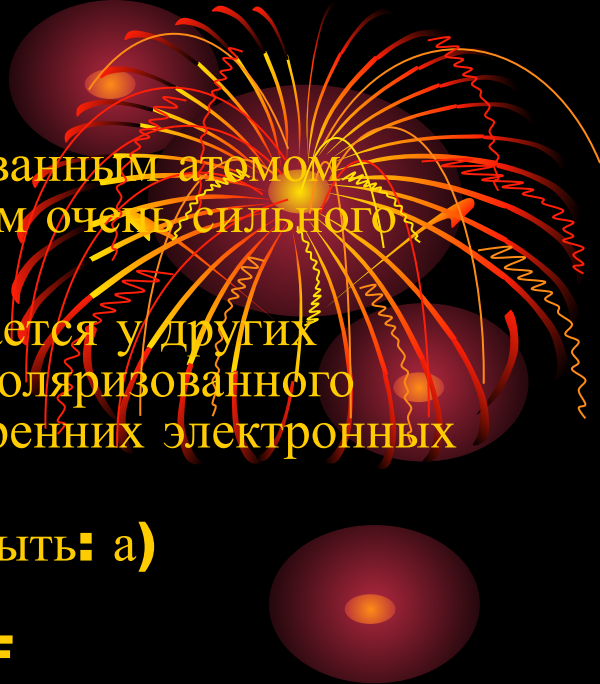


- 



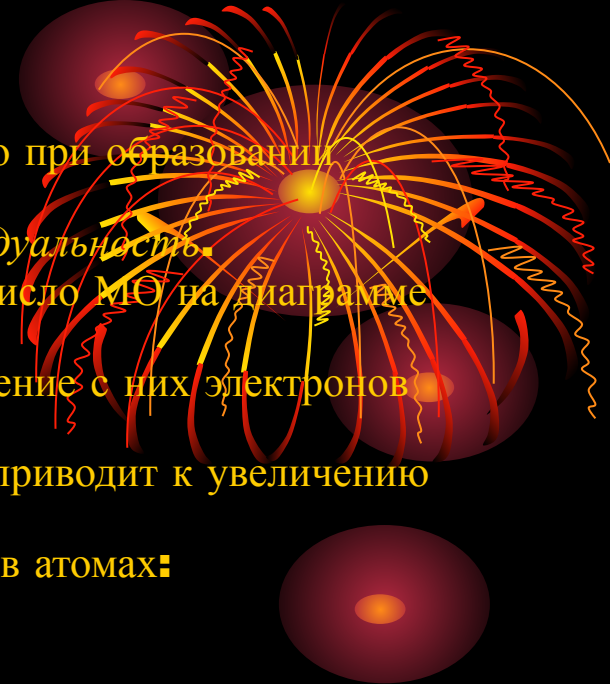
- б) внутримолекулярной (между отдельными фрагментами молекулярной структуры).

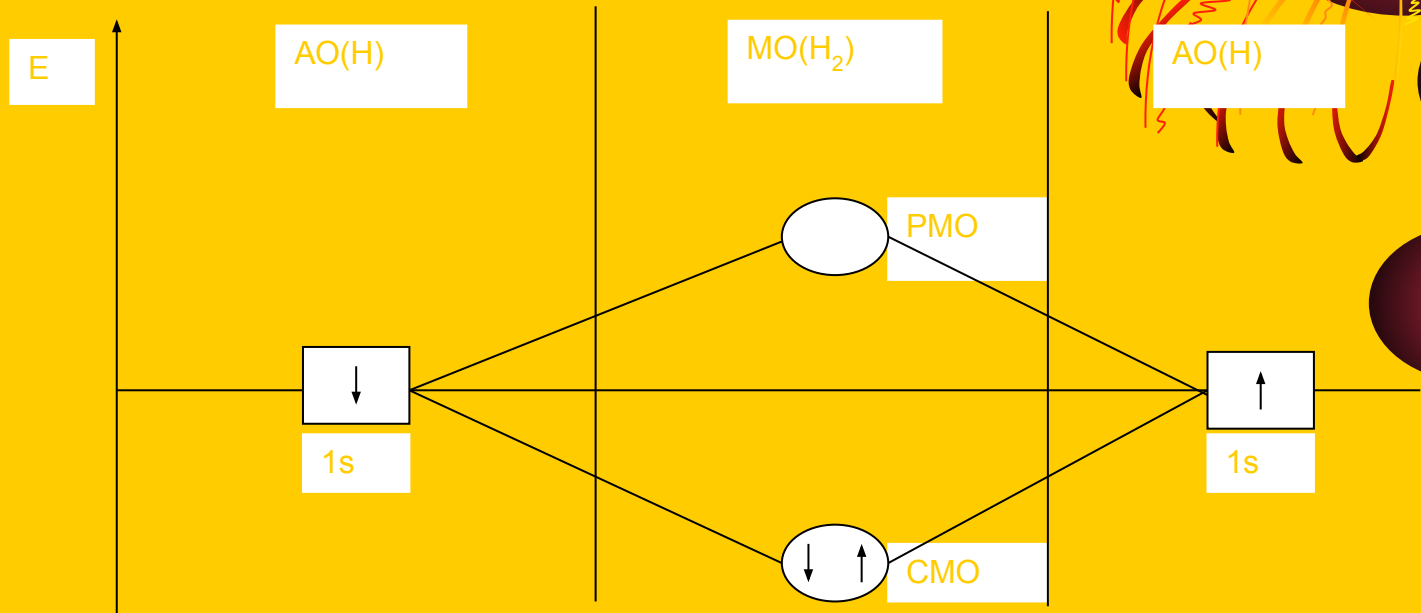
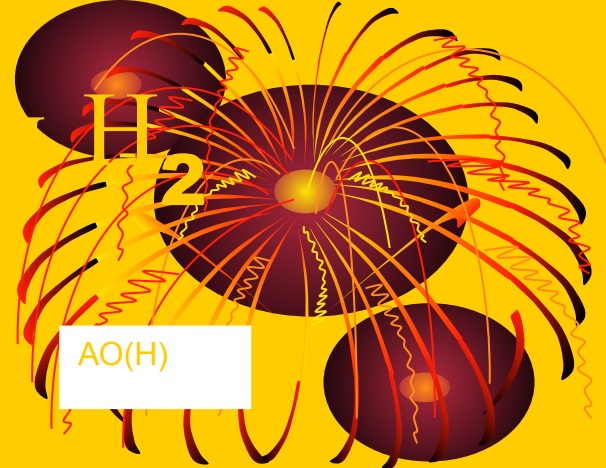
- Ряд важных физико-химических свойств молекулярных веществ определяется наличием в них водородных связей (температуры плавления и кипения, вязкость, плотность, растворимость).



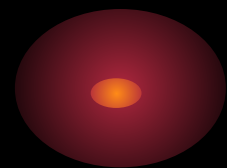
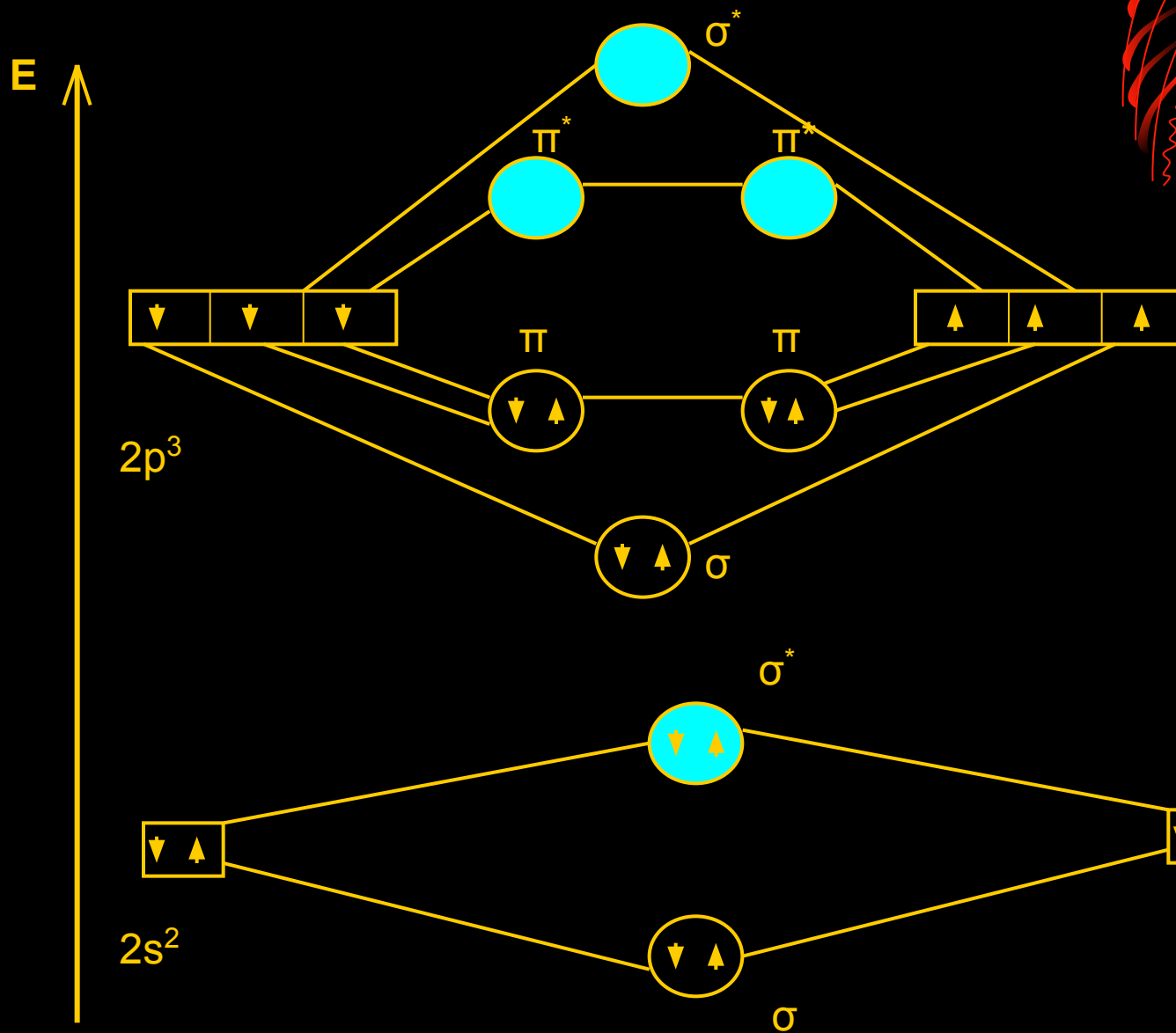
- **Квантово-механическое описание химической связи.**
- Наибольшее распространение получили два способа - метод валентных связей (**МВС**) и метод молекулярных орбиталей (**ММО**).
- *Основные положения метода валентных связей (МВС):*
- 1) в ходе химического взаимодействия *атомы сохраняют свою физическую и химическую индивидуальность;*
- 2) химическая связь рассматривается как *возмущение, приводящее к понижению общей энергии взаимодействующих атомов при их сближении;*
- 3) связь возникает при *попарном перекрывании атомных орбиталей двух атомов;*
- 4) связь обеспечивается наличием на перекрывшихся орбиталях *пары электронов с антипараллельными спинами*
- 5) атом может образовывать химические связи как в *основном*, так и в *возбужденном валентном состоянии;*
- 6) в *возбужденное валентное состояние* атом может перейти путем промотирования (переброса) валентных электронов с одних орбиталей на другие, если при этом:
  - а) увеличивается количество неспаренных электронов в атоме,
  - б) энергия, выделившаяся при образовании дополнительных связей компенсирует энергию, затраченную на промотирование;
- 7) валентные орбитали при перекрывании могут подвергаться *гибридизации,*

- Метод молекулярных орбиталей (ММО) предполагает, что при образовании химической связи:
  - а) атомы полностью утрачивают свою химическую индивидуальность.
  - б) электроны распределены по молекулярным орбиталям. Число МО на диаграмме равно числу исходных АО. МО могут быть **2** типов:
    - 1) связывающие МО (СМО)** характеризуются тем, что удаление с них электронов приводит к ослаблению химической связи в частице;
    - 2) разрыхляющие МО (РМО)** - удаление с них электронов приводит к увеличению энергии химической связи;
- Электроны заполняют МО по тем же законам, что и АО в атомах:
  - а) принцип наименьшей энергии,
  - б) принцип Паули,
  - в) правило Хунда.
- Критерием возможности существования химической частицы является порядок связи (ПС):
 
$$ПС = (N_{св} - N_{разр})/n ,$$
- Если  $ПС > 0$ , то данная частица может существовать. Если  $ПС = 0$  или  $ПС < 0$ , то такая частица существовать не может





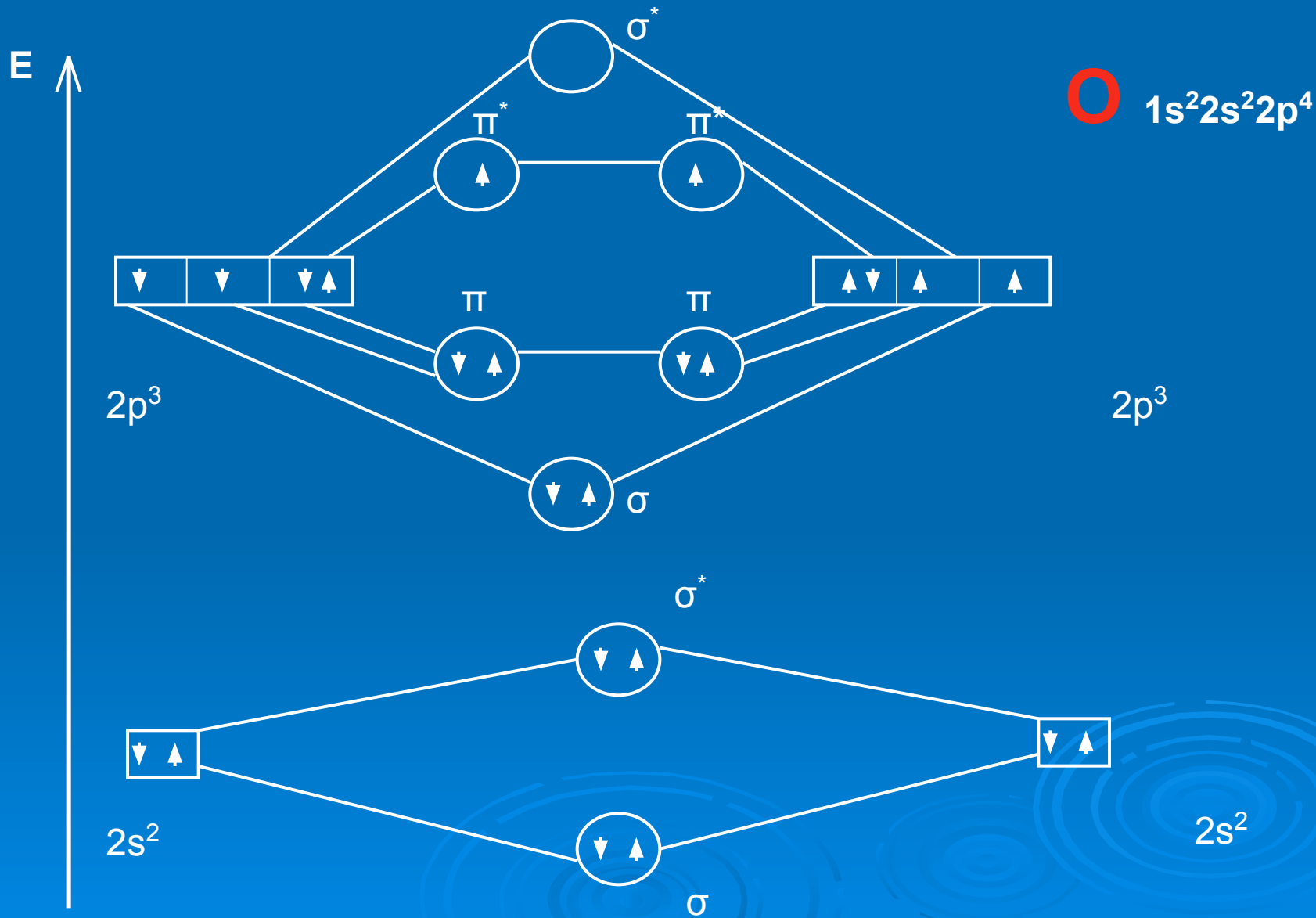
- По энергии рост  $\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{p_x} < \pi_{p_z} = \pi_{p_y} < \pi_{p_x}^* = \pi_{p_y}^* < \sigma_{p_x}^*$



$2p^3$

$2s^2$





## Активные формы кислорода



- **$O_2$**  обладает парамагнитными свойствами (из-за неспаренных эл-ов)

$$ПС = (N_{св} - N_{разр})/n = 8 - 4/2 = 2$$

- **1. Синглетный кислород** – происходит спаривание **2** e на разрыхляющей МО у одного атома
- **2. Супероксидный кислород** -  $O_2 + e \rightarrow O_2^-$
- Неустойчив, активен, активирует ПОЛ – разрушает клеточные мембраны

$$ПС = (N_{св} - N_{разр})/n = 8 - 5/2 = 1,5$$