

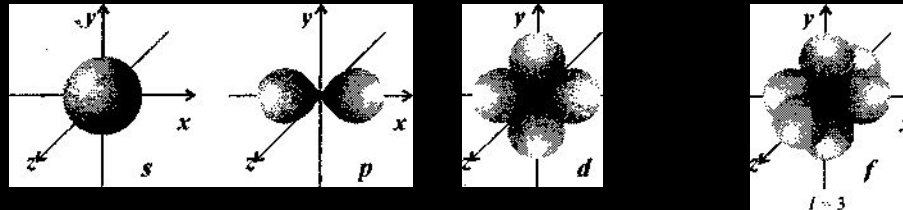
ХИМИЯ - это наука о веществах и их превращениях.

- 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 одноклассных 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 пм == 10^{-12} 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 ($E_{и}$)** - это энергия отрыва электрона от атома элемента с образованием катиона:
- $\text{Э} - e^- \rightarrow \text{Э}^+$ ($E_{и}$, кДж/моль).
- $E_{и}$, 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;

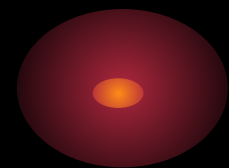


- **К.с. может образоваться**
- по обменному механизму (каждый из атомов на одну связь предоставляет по одному электрону)
- или
- по донорно-акцепторному механизму (донор предоставляет электронную пару, акцептор - пустую валентную орбиталь).
- Для к.с. Характерны:
- **кратность, насыщенность, направленность, 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 **δ -молекулярной орбиталью.**
- Молекулярная орбиталь, возникающая в результате бокового перекрывания p-орбиталей взаимодействующих атомов,, называется **π -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**

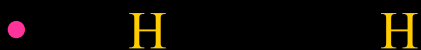
- может возникать между положительно поляризованным атомом водорода и отрицательно поляризованным атомом очень сильного неметалла (фтор, кислород, азот).

- 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

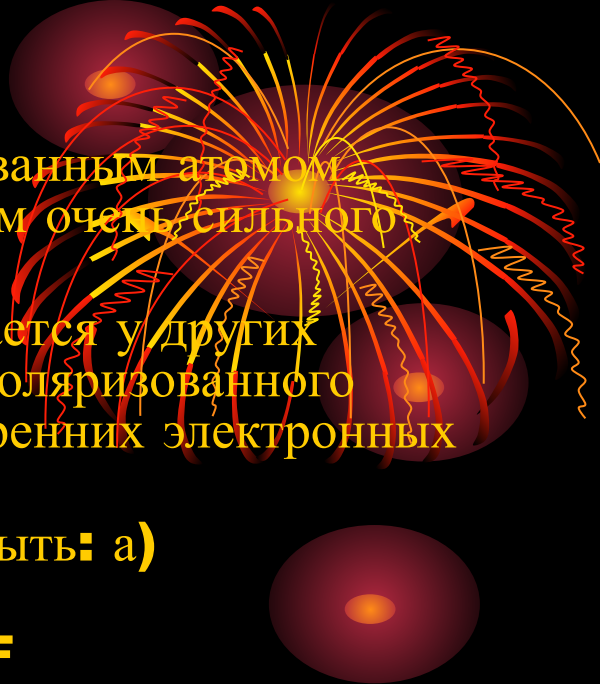


-



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

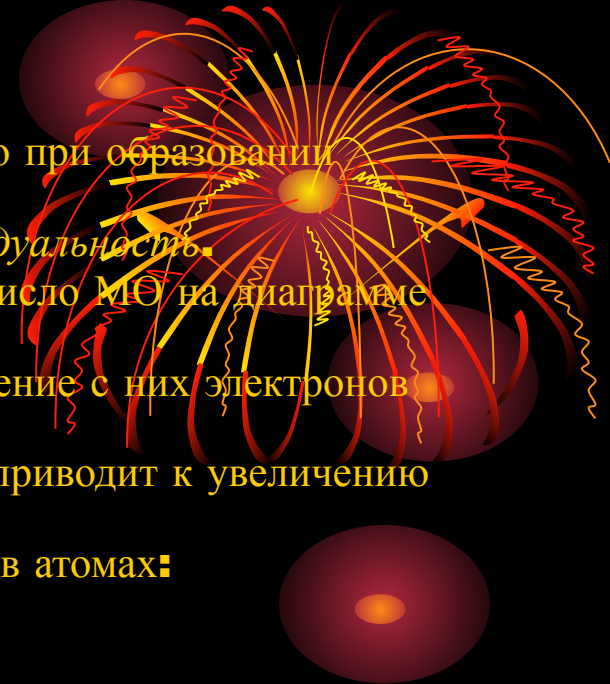
- Ряд важных физико-химических свойств молекулярных веществ определяется наличием в них водородных связей (температуры плавления и кипения, вязкость, плотность, растворимость).

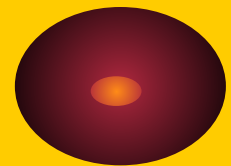
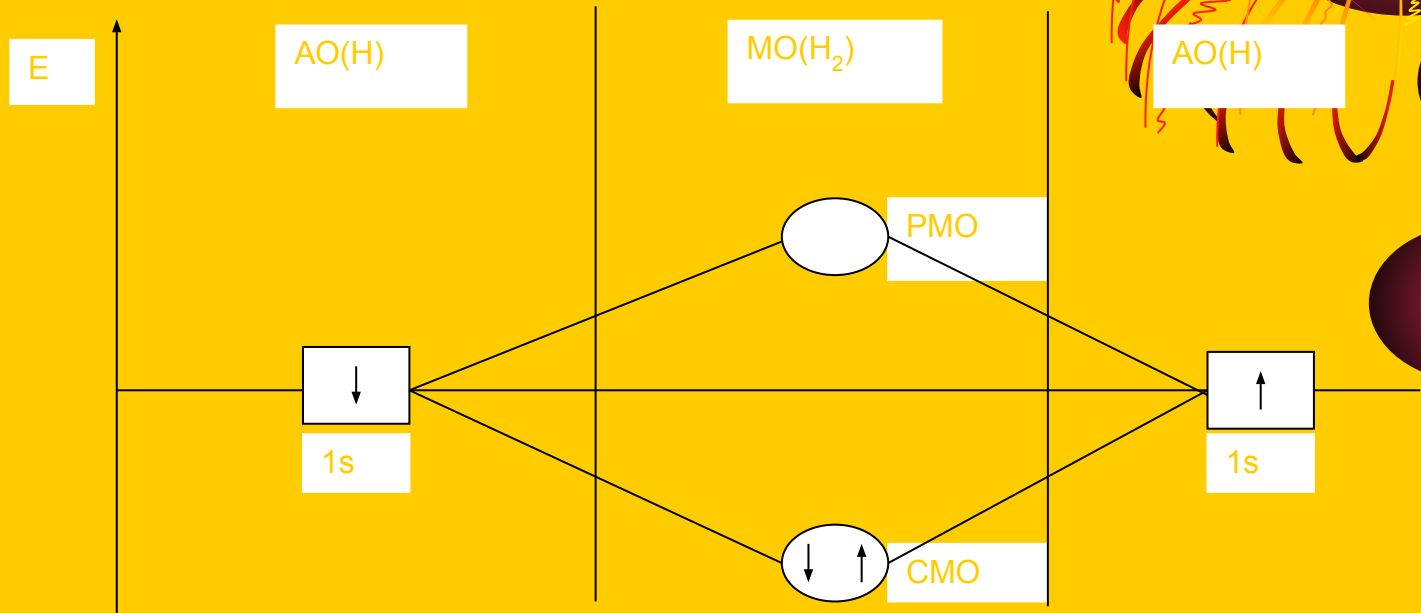
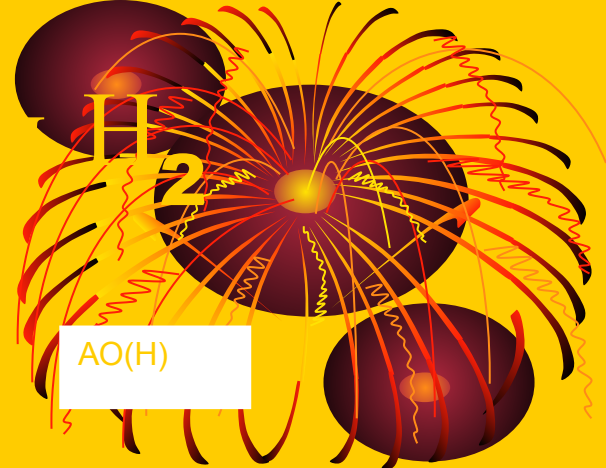


- **Квантово-механическое описание химической связи.**
- Наибольшее распространение получили два способа - метод валентных связей (**МВС**) и метод молекулярных орбиталей (**ММО**).
- *Основные положения метода валентных связей (МВС):*
- 1) в ходе химического взаимодействия *атомы сохраняют свою физическую 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,*

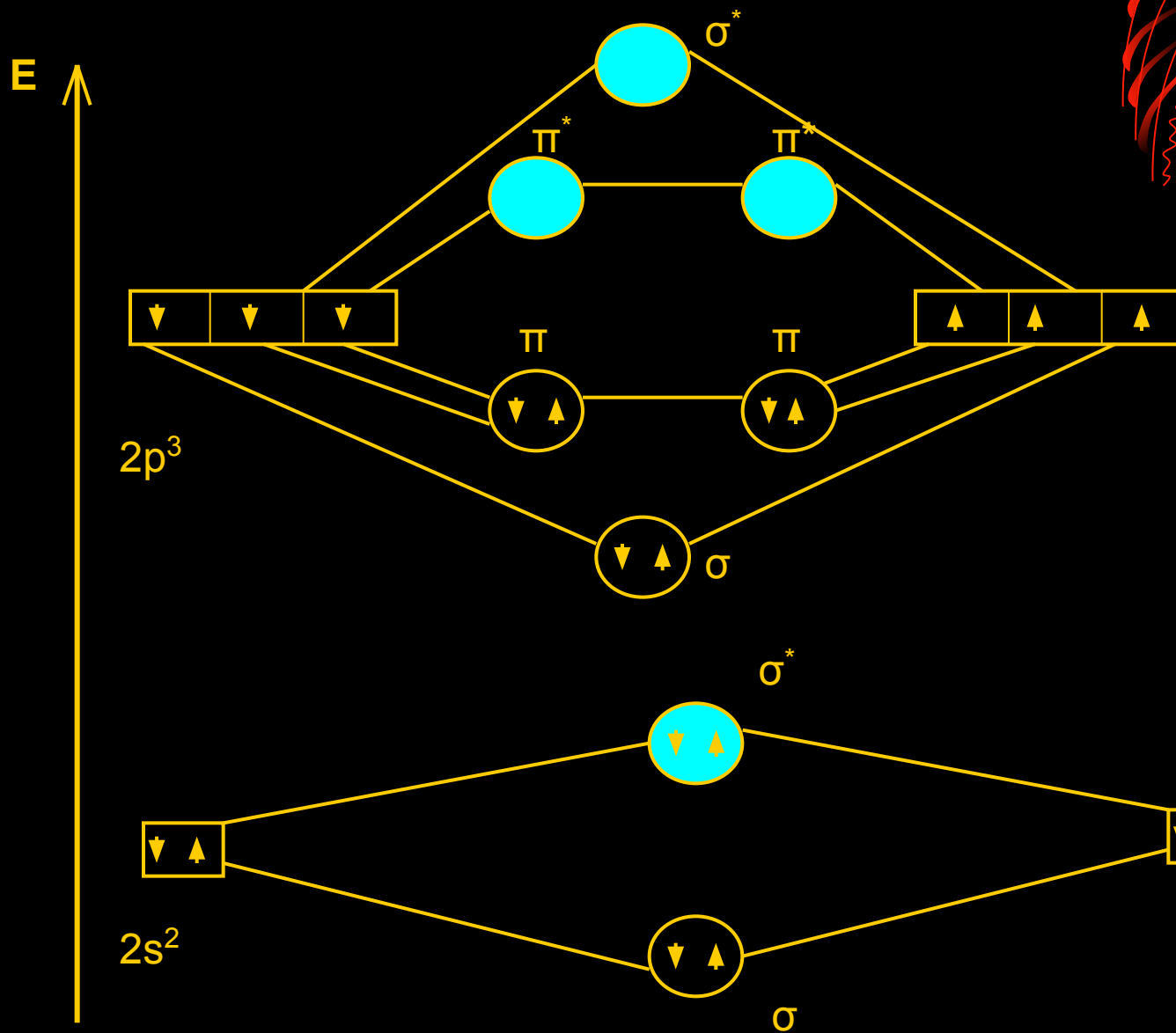
- Метод молекулярных орбиталей (ММО) предполагает, что при образовании химической связи:
 - а) атомы полностью утрачивают свою химическую индивидуальность.
 - б) электроны распределены по молекулярным орбиталям. Число МО на диаграмме равно числу исходных АО. МО могут быть **2** типов:
 - 1) связывающие 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

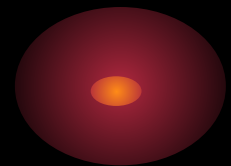




- По энергии рост $\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{p_x} < \pi_{p_z} = \pi_{p_y} < \pi_{p_x}^* = \pi_{p_y}^* < \sigma_{p_x}^*$

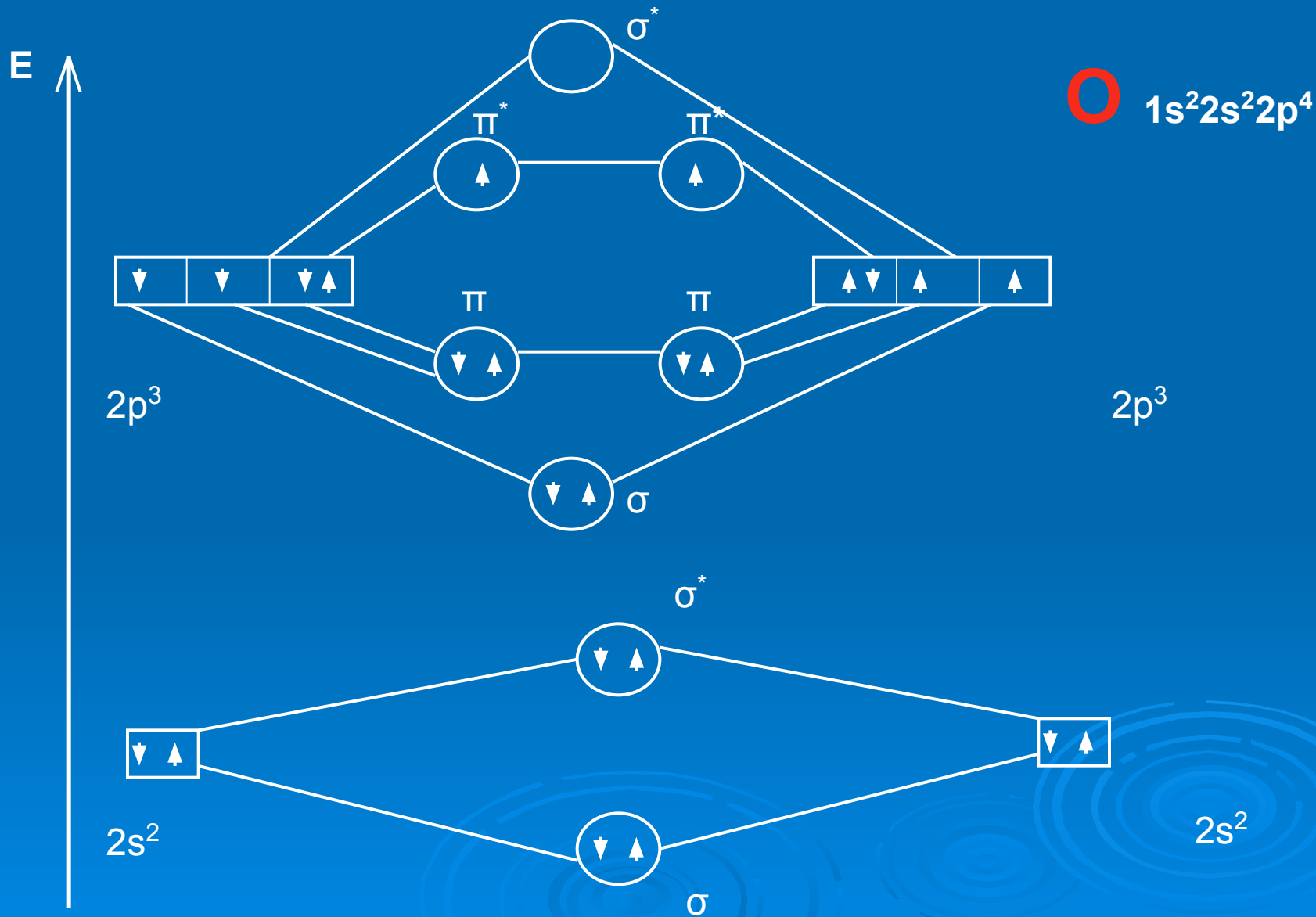


N $1s^2 2s^2 2p^3$



$2p^3$

$2s^2$



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

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