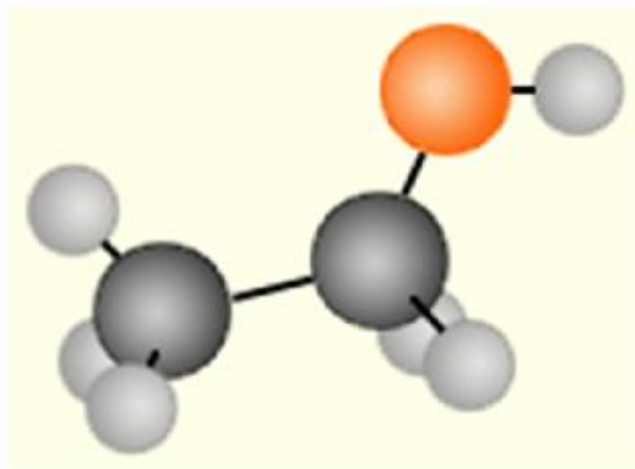


Химическая связь и строение молекул





Молекула – это...

...минимумом полной энергии системы

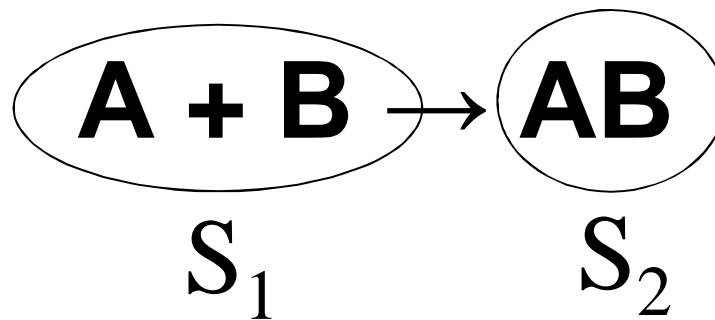
Термодинамика процесса образования ХС.

Процесс самопроизвольный, т.е. $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{\text{Энтальпийный}} - \underbrace{T\Delta S}_{\text{Энтропийный}}$$

Энтальпийный
фактор

Энтропийный
фактор



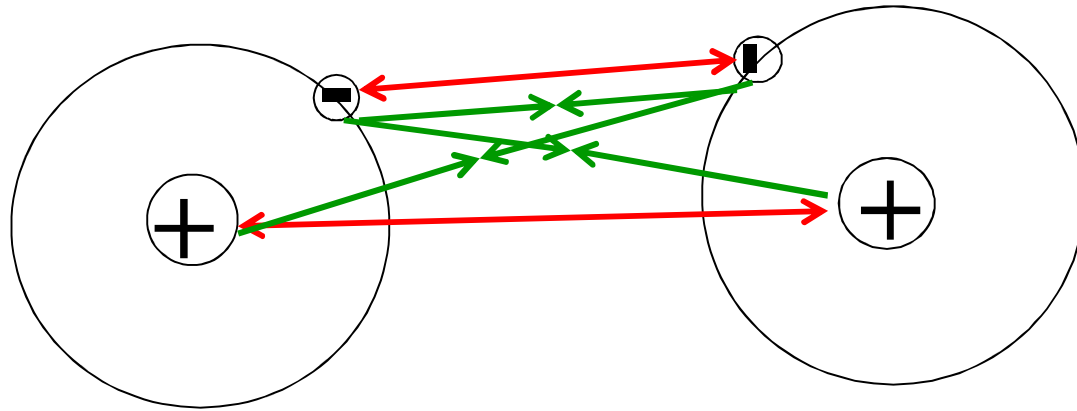
$$S_1 > S_2 \Rightarrow \Delta S < 0$$

$T\Delta S < 0$, а это не способствует образованию х.с.



$\Delta G < 0$ только если $\Delta H < 0$

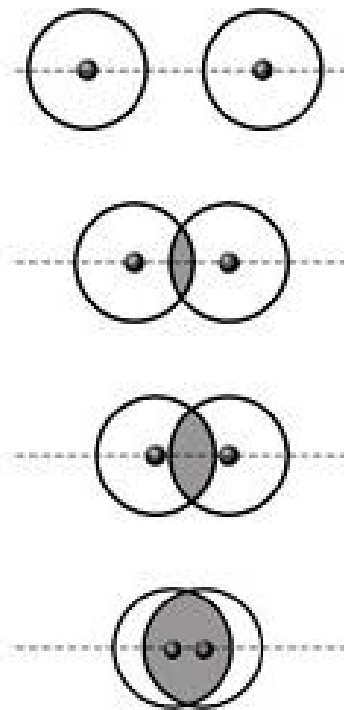
Основной причиной образования химических связей между атомами с образованием молекулы является понижение полной энергии системы при переходе от свободных атомов к молекуле.



1. Ядерно-электронные взаимодействия способствуют образованию химической связи. ($\rightarrow\leftarrow$)
2. Межэлектронные взаимодействия двух типов:
 - а) притяжение электронов с антипараллельными спинами (положительный фактор в образовании связи);
 - б) отталкивание электронов с параллельными спинами (отрицательный фактор).

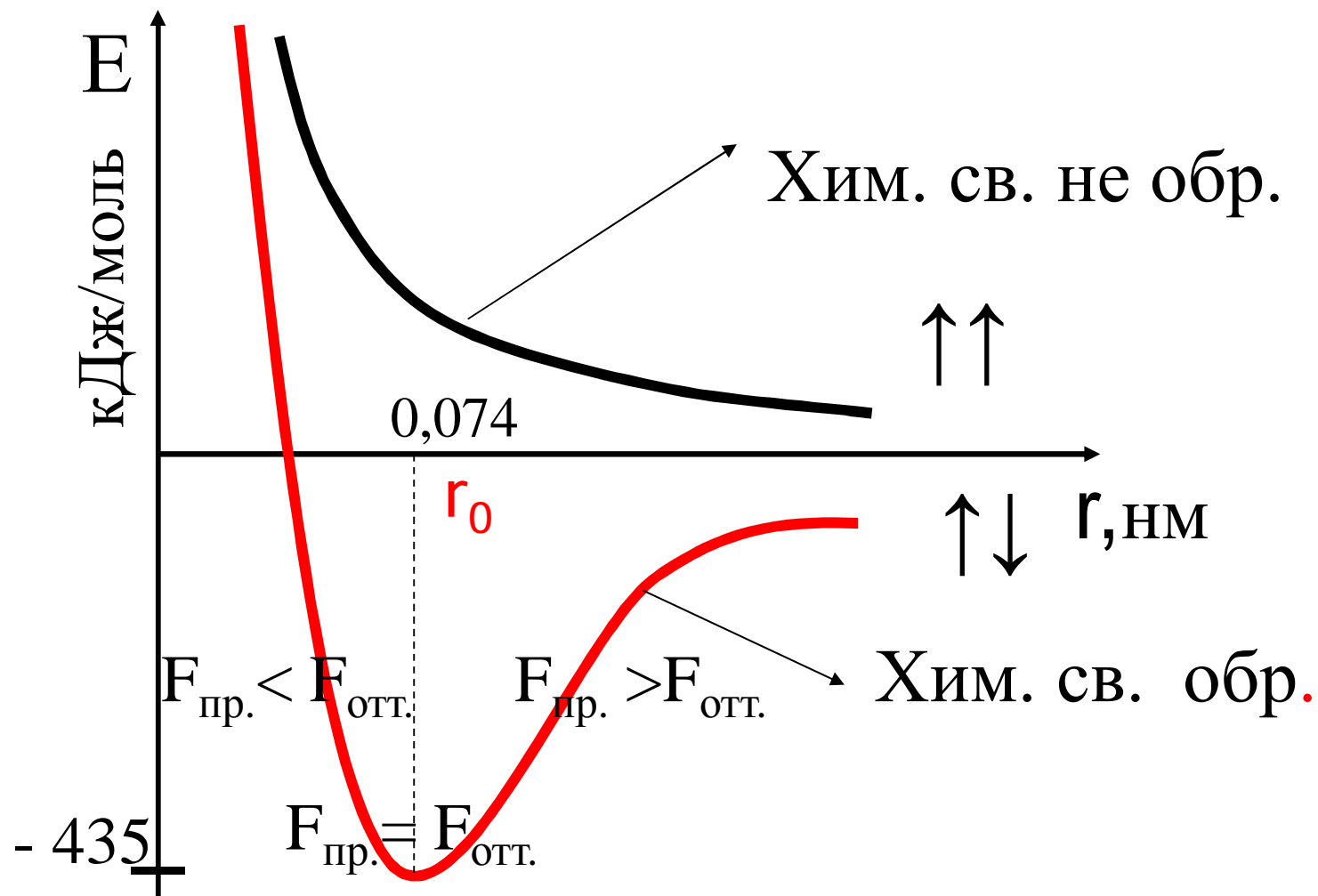
3. Межъядерное отталкивание не способствует образованию химической связи. (\longleftrightarrow)


В 1927 В. Гайтлер и Ф. Лондон



Исследовали зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов Н от расстояния между их ядрами.

Изменение потенциальной энергии в системе из двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ядрами атомов





Химическая связь – это совокупность
электронно – ядерных взаимодействий,
приводящих к минимуму потенциальной
энергии системы.

Энергия связи – это...

Длина связи – это...

Теории химической связи

```
graph TD; A[Теории химической связи] --> B[Метод валентных связей (ВС)]; A --> C[Метод молекулярных орбиталей (МО)];
```

Метод валентных
связей (ВС)

Представления о
двухцентровых
локализованных
связях (Ф.Лондон,
В.Гайтлер, Л.Полинг).
1927 г.

Метод молекулярных
орбиталей (МО)


Представления о
многоцентровых
делокализованных связях.
(Р.Малликен, Ф.Гунд,
Э.Хюккель и др.).
40-е годы XX века

Обе теории не исключают друг друга, а дополняют.



Основные положения метода ВС

1. Х. с. между атомами образуется в результате обобществления валентных электронов, т.е. образования общих электронных пар.
2. Общие электронные пары образуют лишь неспаренные электроны с антипараллельными спинами.
3. При обр. х. с. происходит частичное перекрывание АО, что приводит к увеличению электронной плотности в межъядерном пространстве.
4. Химическая связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие АО.



5. В пространстве х. с. располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания АО наибольшая.

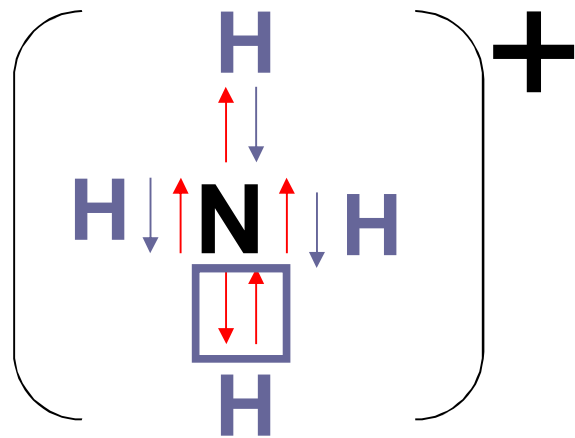
6. Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей центры атомов, называется – σ -связью, а по обе стороны от линии - π -связью.

$$E_{\sigma} > E_{\pi}$$

7. Если молекула образуется путём перекрывания двух АО, связь называется одинарной, если более двух АО – кратной. Одинарная связь представлена всегда σ -связью, а кратные связи включают σ - и π -связи.

8. Общая электронная пара соответствует единице химической связи.

* **Ковалентность** элемента или его **спинвалентность** определяется числом неспаренных валентных электронов в основном и возбуждённом состояниях атома.



-Чему равна
спинвалентность азота в
катионе аммония?

- 3.

- А валентность?

- 4.

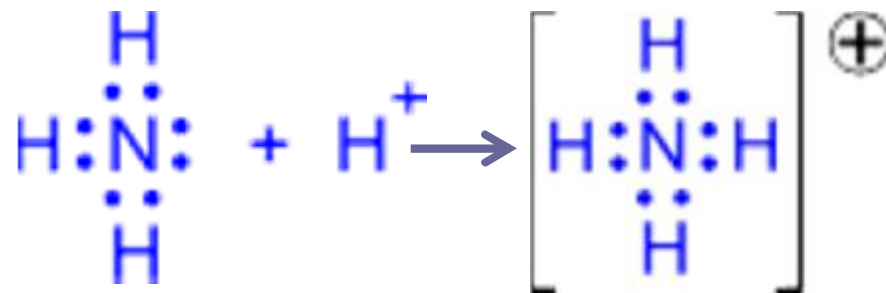
Механизмы образования ковалентной связи

Обменный



Каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару

Донорно-акцепторный



Один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь



Свойства ковалентной химической связи

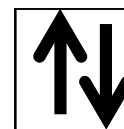
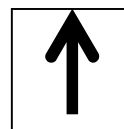
1. Энергия связи
2. Длина связи
3. Кратность связи
4. Насыщаемость
5. Направленность
6. Полярность
7. Поляризуемость



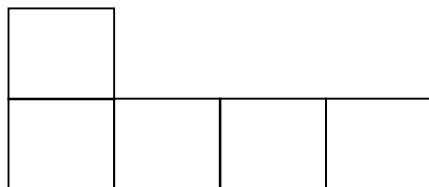
Влияние кратности связи на её энергию и длину

кратность	Тип связи	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
$C - C$	σ	347	0,154
$C = C$	σ, π	606	0,132
$C \equiv C$	σ, π, π	828	0,122

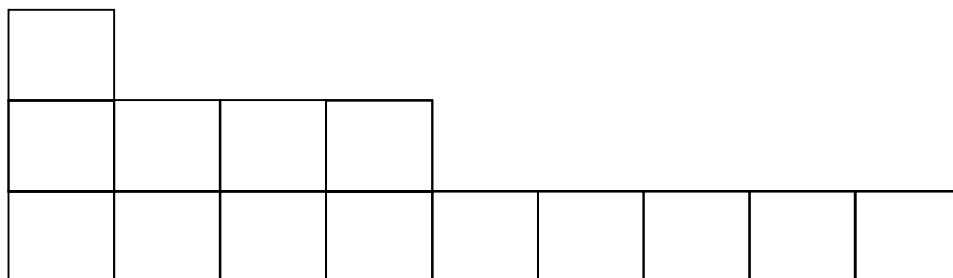
Насыщаемость связи -...



II период – макс. валентность не более IV



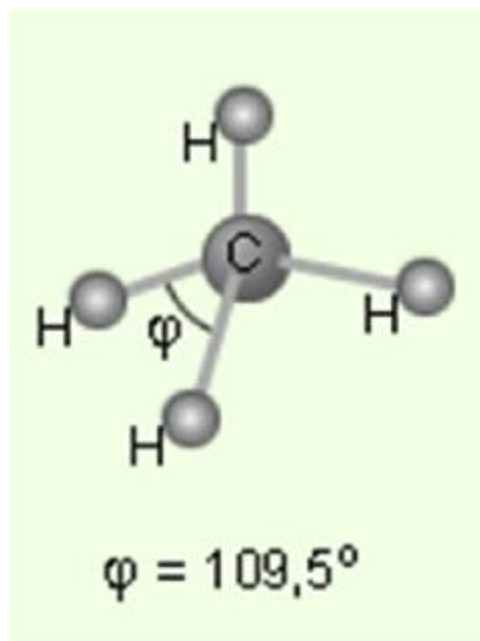
III период (s- и p-) – макс. валентность не более IX
(не всегда реализуется)



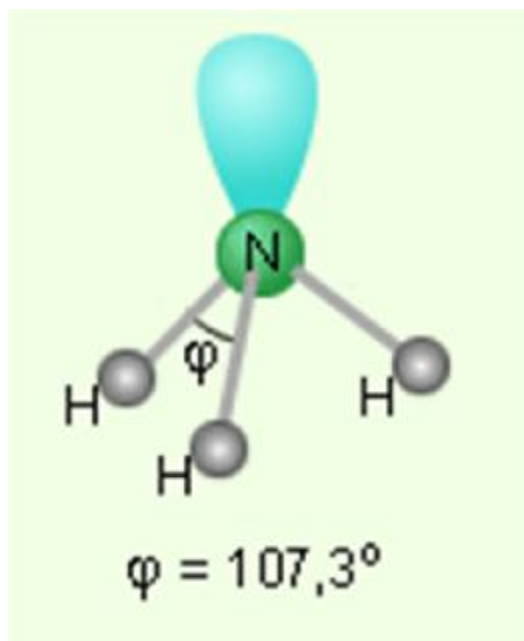
Макс. валентность атома зависит от положения элемента в ПС.

Направленность ковалентной связи-...

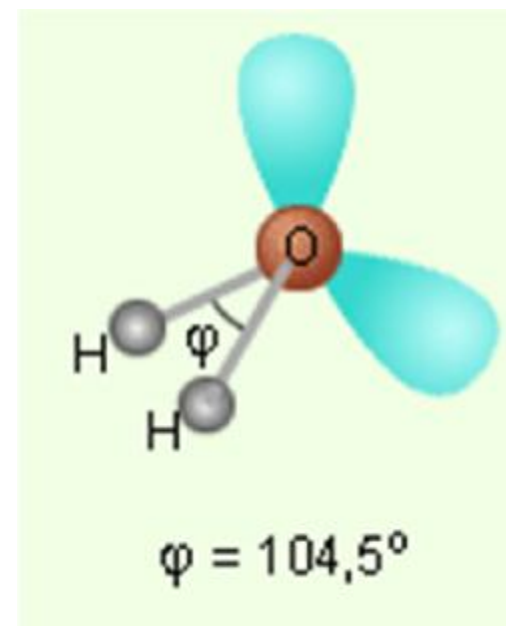
тетраэдрическая



пирамидальная



угловая



↓ φ связано с ↑ числа несвязывающих гибр. орбиталей

Гибридизация – не физическое явление, а модель, ...

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
sp	линейная	180°	BeCl_2
sp^2	треугольная	120°	BCl_3
sp^3	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	CH_4
sp^3d	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	PCl_5
sp^3d^2	октаэдрическая	90°	SF_6



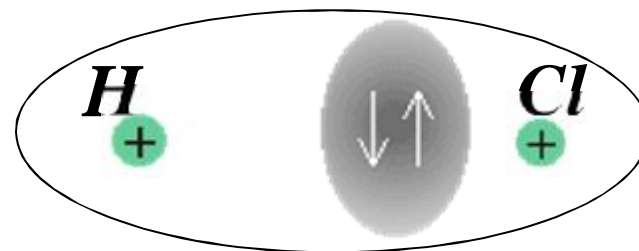
Полярность связи-...

Чем $\uparrow \Delta OЭO$, тем \uparrow полярность х.с

Если $\Delta OЭO = 0$, то связь ковалентная неполярная (H_2 , Cl_2 , $N_2 \dots$).

Если $\Delta OЭO \approx 2,5-3,2$ связь условно считают ионной и рассматривают как предельный случай ковалентной полярной связи.

Смещение электронной
плотности к более ЭО
атому

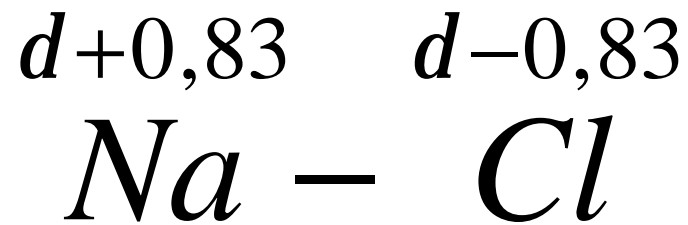


Возникновение
эффективных зарядов (d)



Степень ионности

Связь в молекуле HCl полярная, имеет
на 17 % ионный характер.



т.е. степень ионности равна 83%.

Полного перетягивания связующих пар электронов от более электроположительного к более электроотрицательному атому и образования 100 % -ной ионной связи практически не наблюдается.

Дипольный момент связи (μ)

$$\vec{m} = q \cdot l$$

→ Длина связи

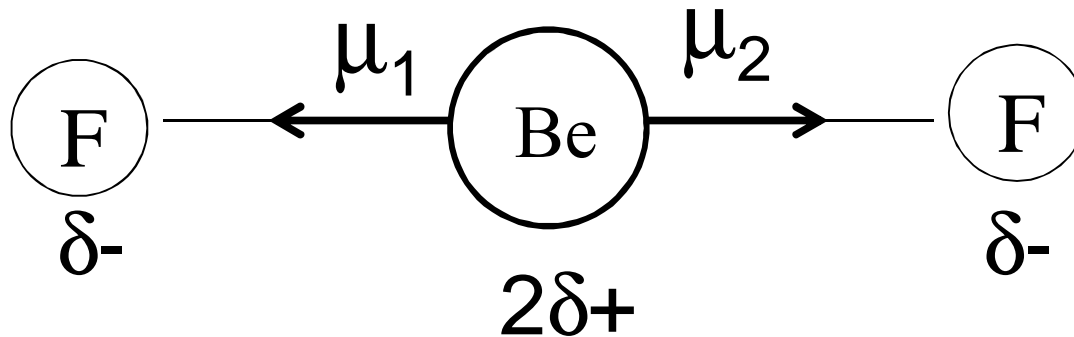
↙ Эффективный заряд

$$\vec{m} [\text{Д}] (\text{Дебай}) \quad \text{или} \quad [\text{Кл} \cdot \text{м}]$$

$$1 \text{ Д} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

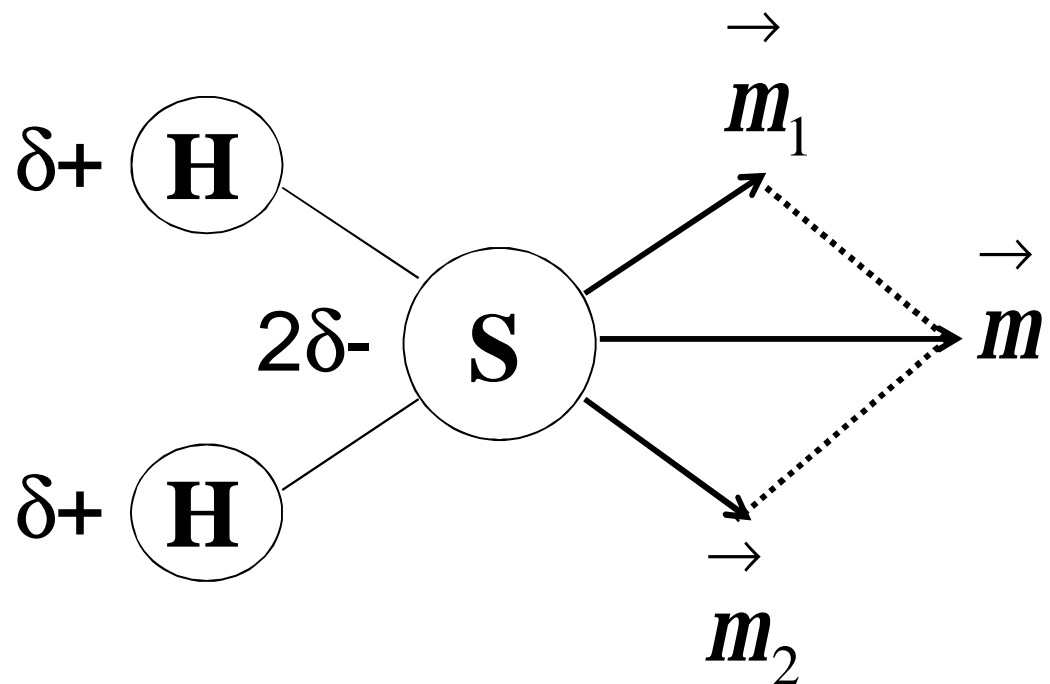
Неполярные молекулы

Молекула неполярна, если суммарный μ всех связей $= 0$.



$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \\ \mathbf{m} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 = \mathbf{0} \end{array}$$

Полярные молекулы



$$\vec{m}_1 + \vec{m}_2 = \vec{m} \neq 0$$



Дипольный момент молекулы зависит:

- от полярности связей;**
- от геометрии молекулы;**
- от наличия неподелённых пар электронов.**

Поляризуемость

Поляризуемость ковалентной связи – это ...

Полярностью и поляризуемостью обусловлено межмолекулярное взаимодействие, например,

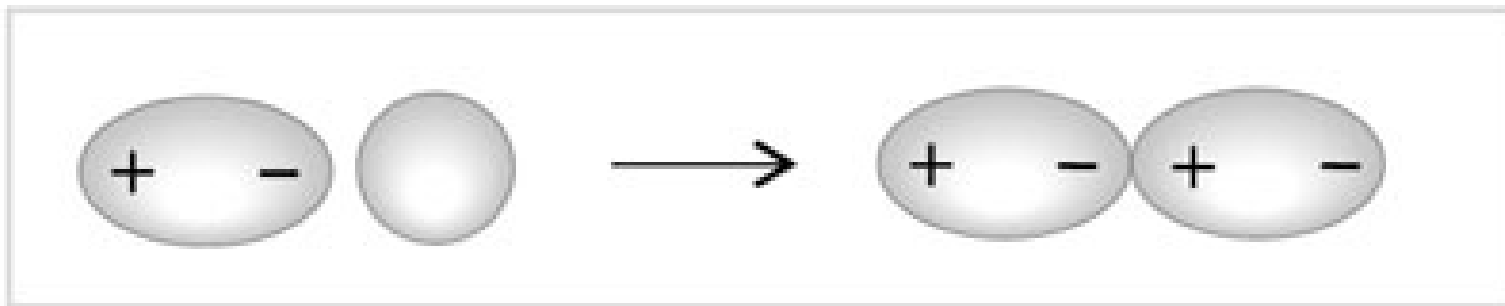


Схема индукционного взаимодействия



HCl

HBr

HI

ΔE_0 :

0,9

0,7

0,5

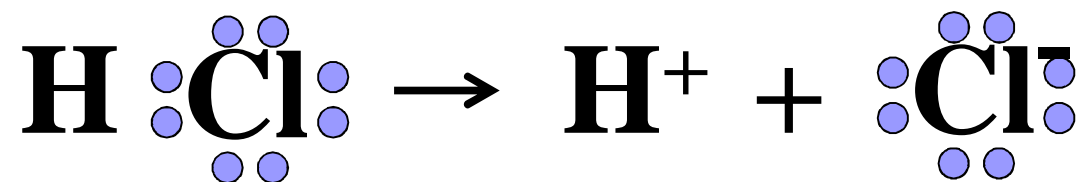


Полярность связи уменьшается

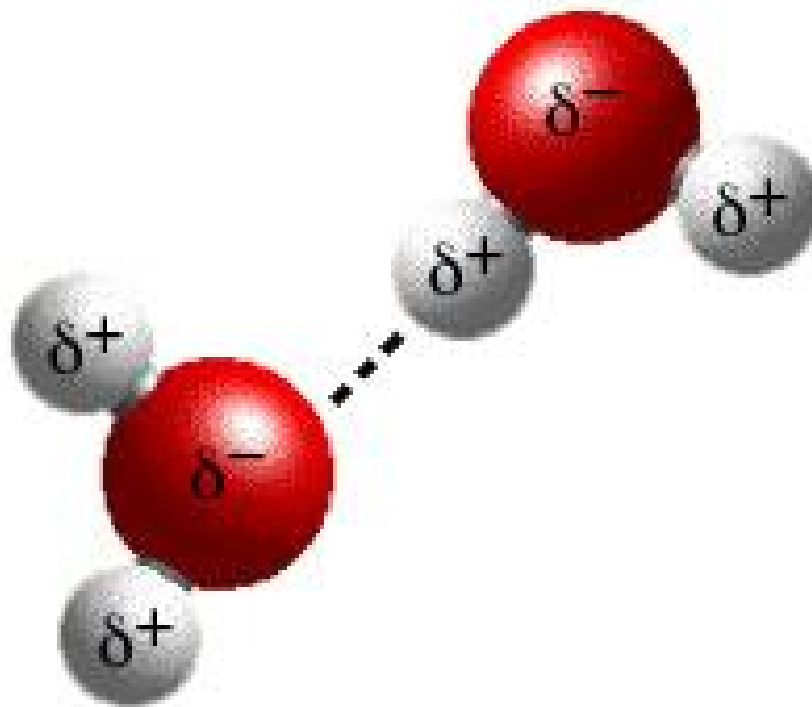
Поляризуемость увеличивается



Поляризация \longrightarrow Гетеролитический разрыв связи



Водородная связь





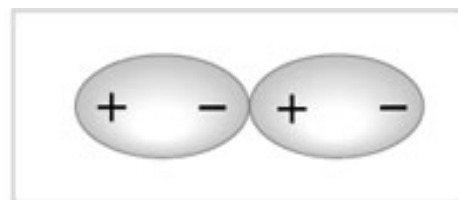
Взаимодействие между молекулами НХ:



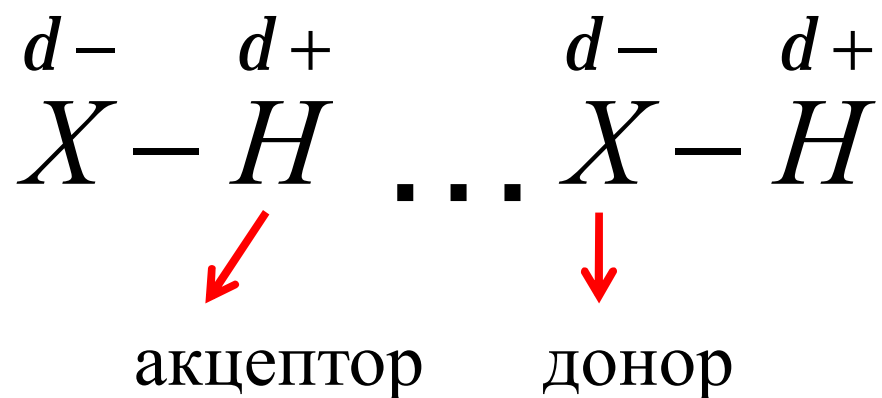
сильно ЭО элемент: F, O, N, (Cl, S)

Механизм образования Н-связи:

- Электростатическое взаимодействие (диполь-дипольное)



- Донорно-акцепторное взаимодействие:



- направленность

- насыщаемость



Энергия H-связи

межмолекулярная

0,1 -5

водородная

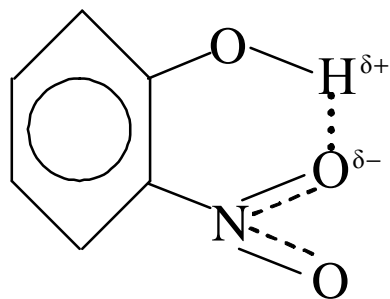
4-50

ковалентная

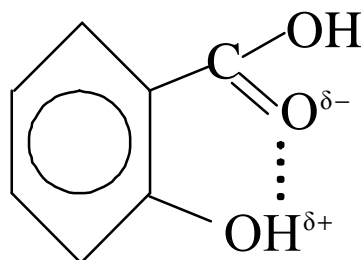
100-400

→
 $E_{\text{связи}}$, кДж/моль

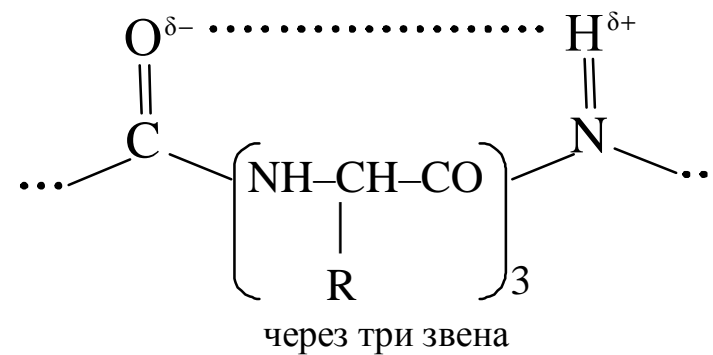
Внутримолекулярные Н - связи




2-нитрофенол



салициловая кислота




белок



Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО)

1. При образовании молекулы по ММО изменяют своё состояние не только валентные электроны, а все электроны соединяемых атомов. Они переходят с АО (одно ядро, одноцентровые) на более сложные многоцентровые - МО.
2. МО – это объём пространства в поле нескольких ядер, где вероятность нахождения электронов составляет 90-95%




3. Для получения МО используют метод линейной комбинации атомных орбиталей МЛКАО. Из двух АО разных атомов образуется две МО:

- а) связывающая, которая характеризуется меньшим запасом энергии по сравнению с запасом энергии АО;
- б) разрыхляющая – с большим запасом энергии.

4. Число МО равно сумме АО соединяемых атомов. Например, для молекулы H_2O :



5. Распределение электронов на МО молекулы подчиняется тем же правилам, что и по АО в атоме (принцип мин. полной энергии молекулы, запрет Паули, правило Гунда).

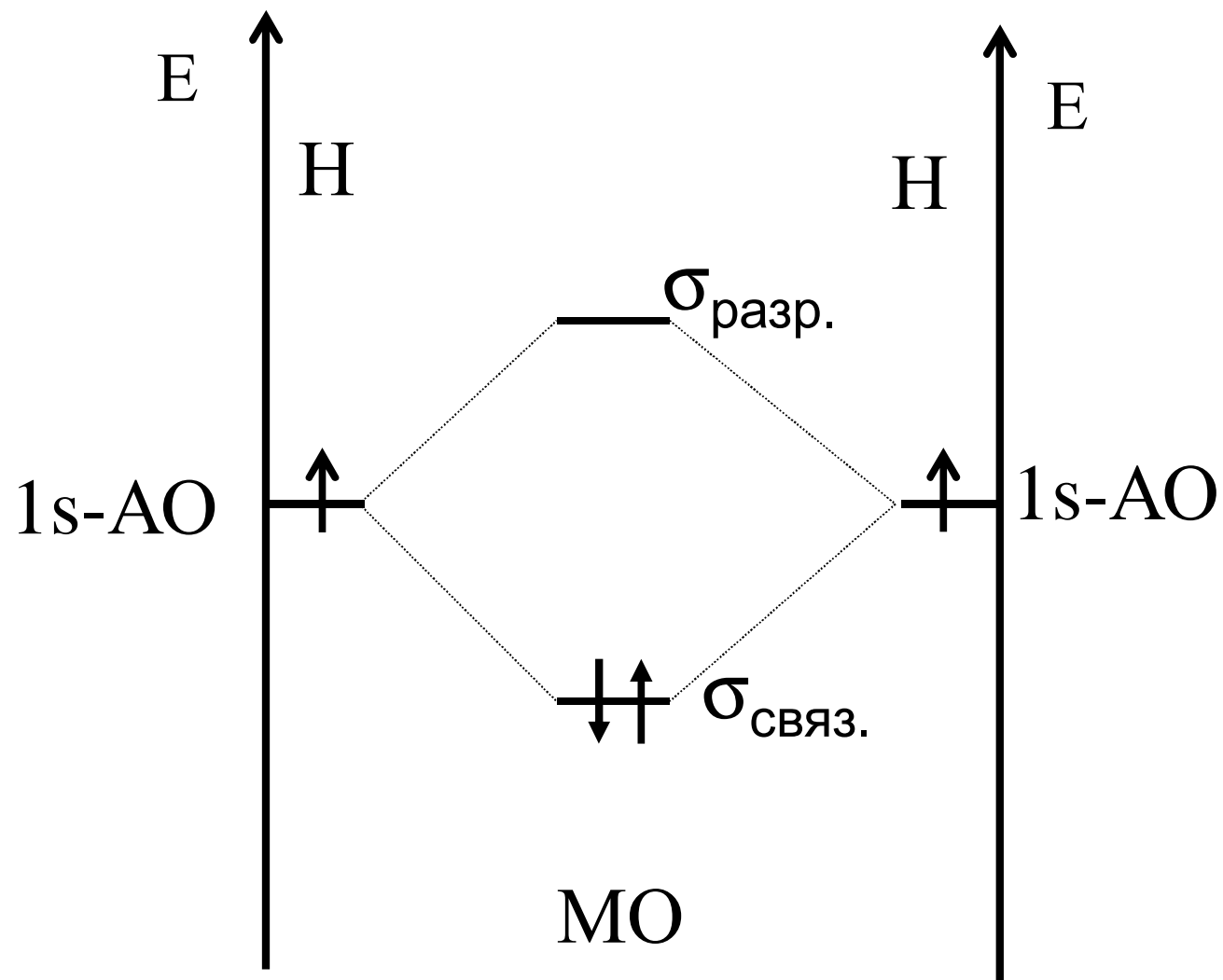


6. Химическая связь в ММО характеризуется энергией связи и кратностью. Кратность связи (p) определяется по формуле:

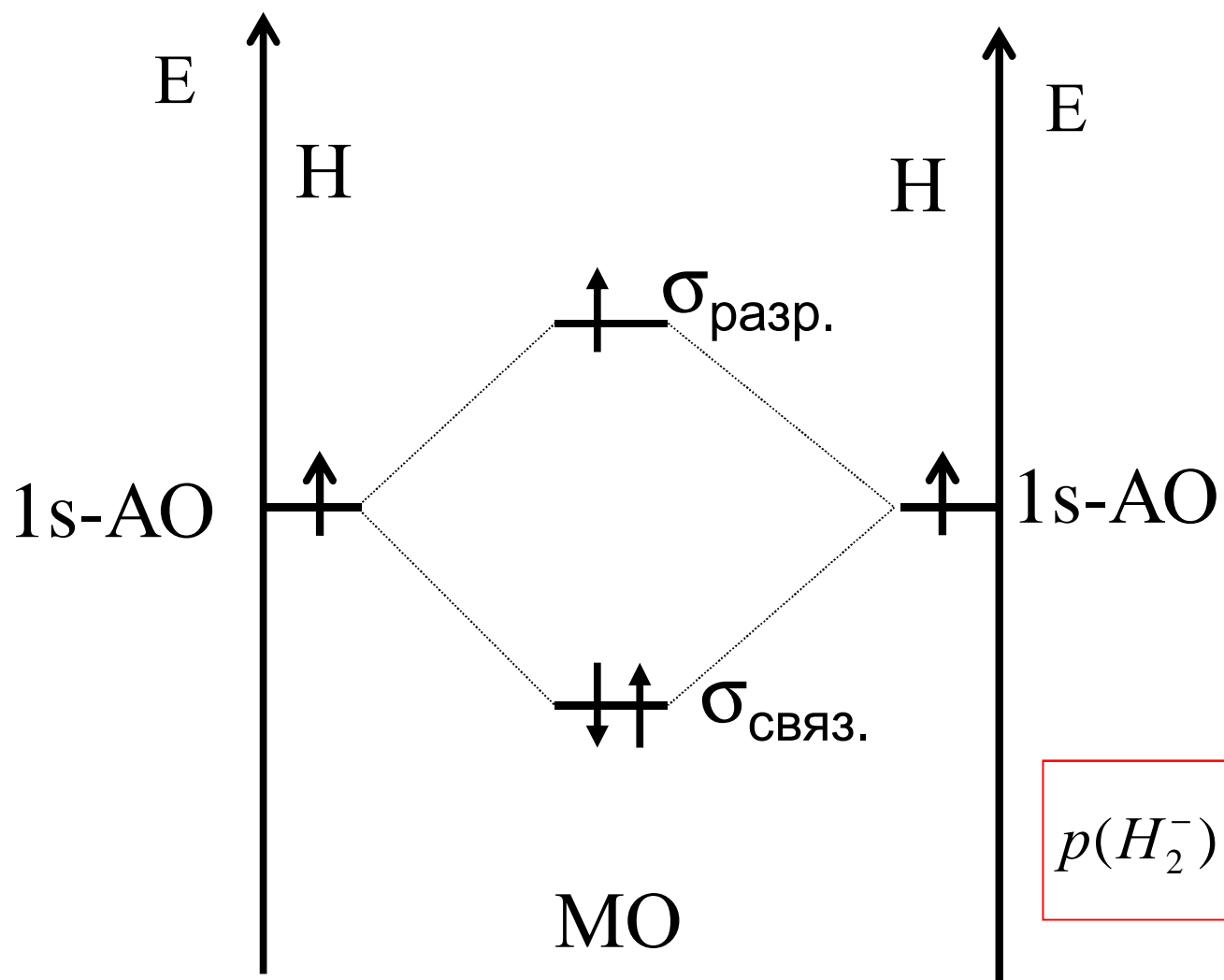
$$\text{порядок связи } (p) = \frac{1}{2} (n_e \text{ на } MO_{\text{связ.}} - n_e \text{ на } MO_{\text{разр.}})$$

Если $p > 0$, то химическая связь реализуется, тем больше энергия и прочность связи.

Энергетическая диаграмма МО молекулы H_2

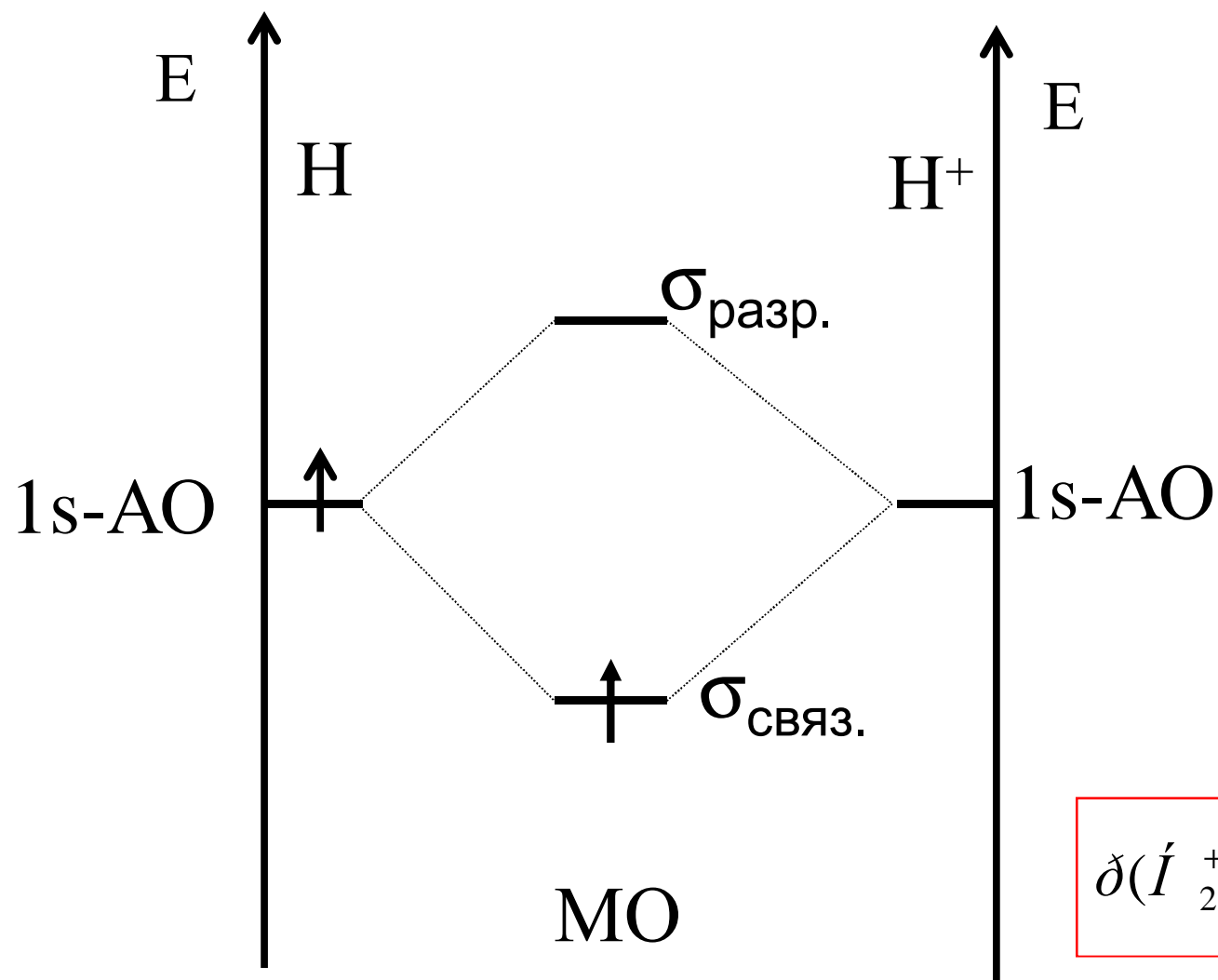


Для H_2^- - ?



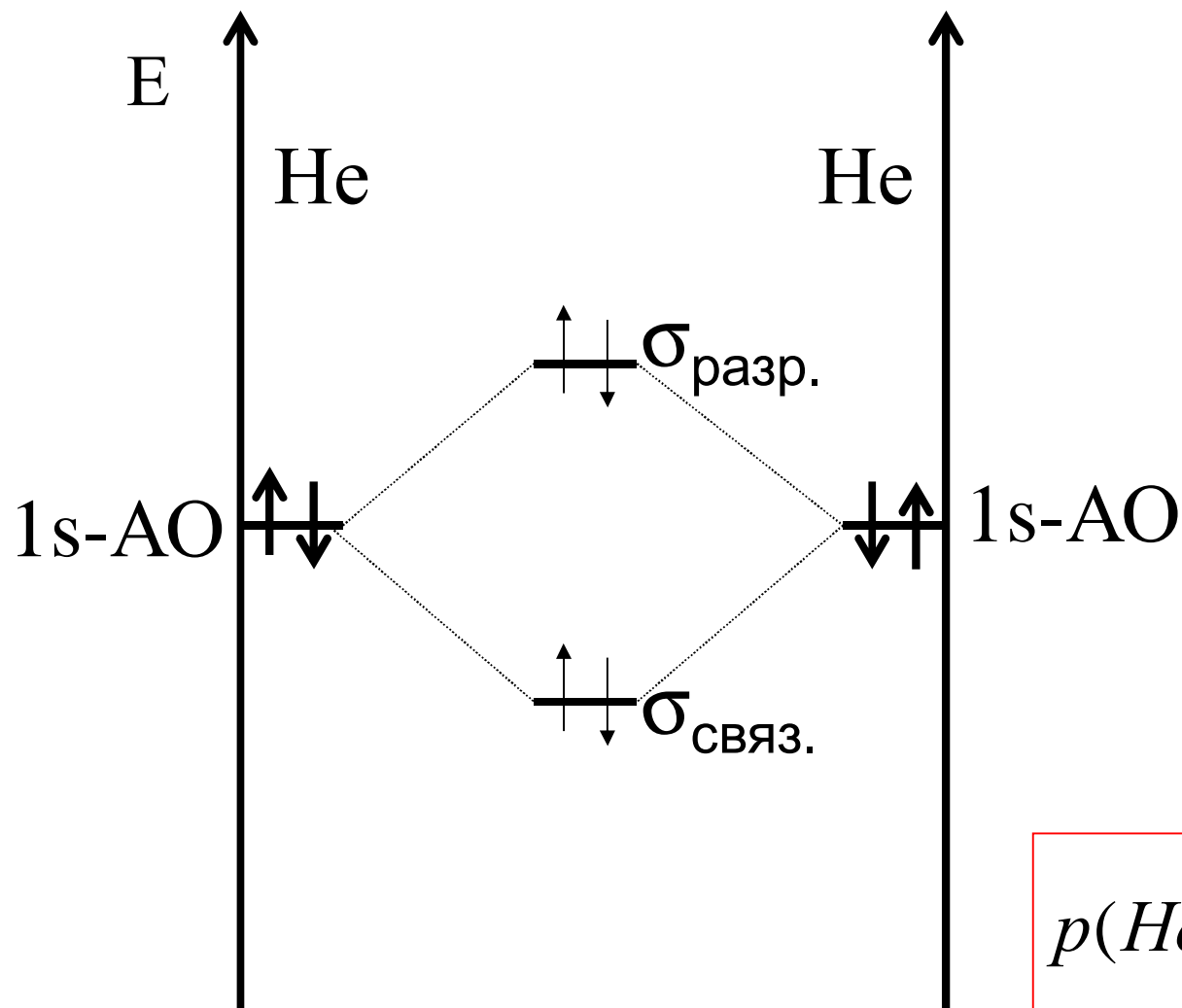
$$p(H_2^-) = \frac{1}{2}(2-1) = 0,5$$

Для H_2^+ - ?

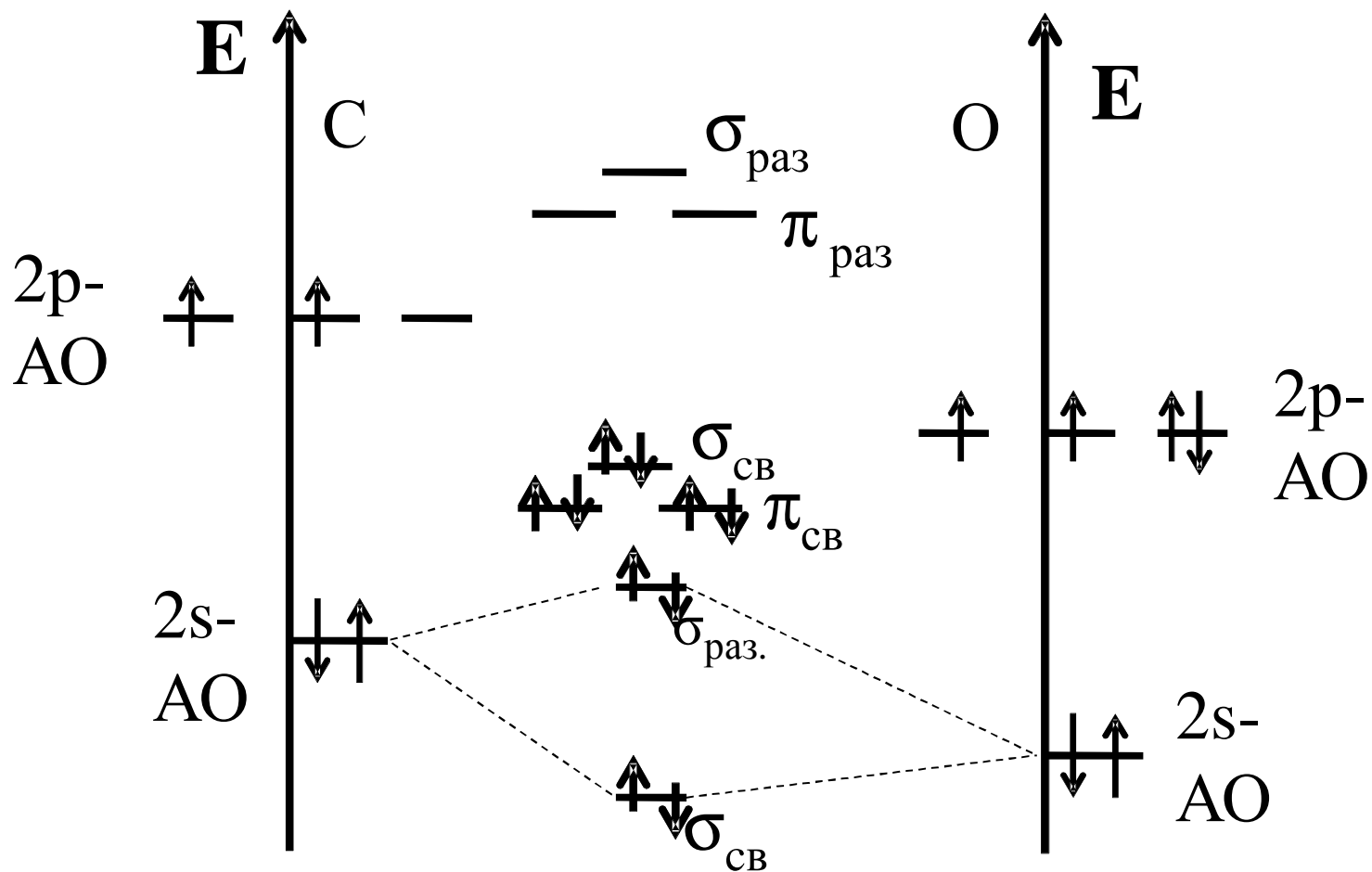


$$\delta(I_2^+) = \frac{1}{2}(1 - 0) = 0,5$$

Возможно ли существование He₂ ?



Энергетическая диаграмма МО молекулы CO

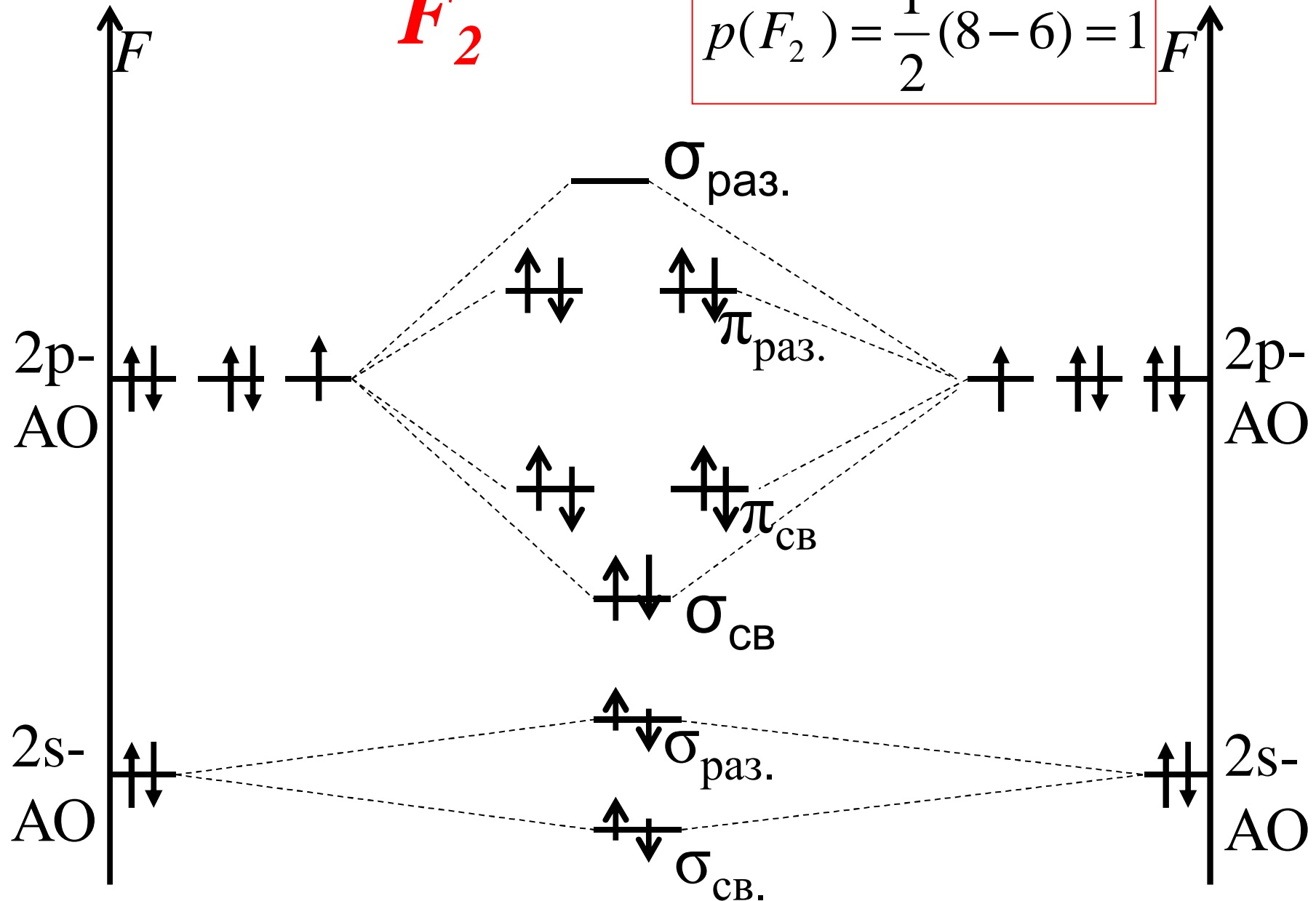


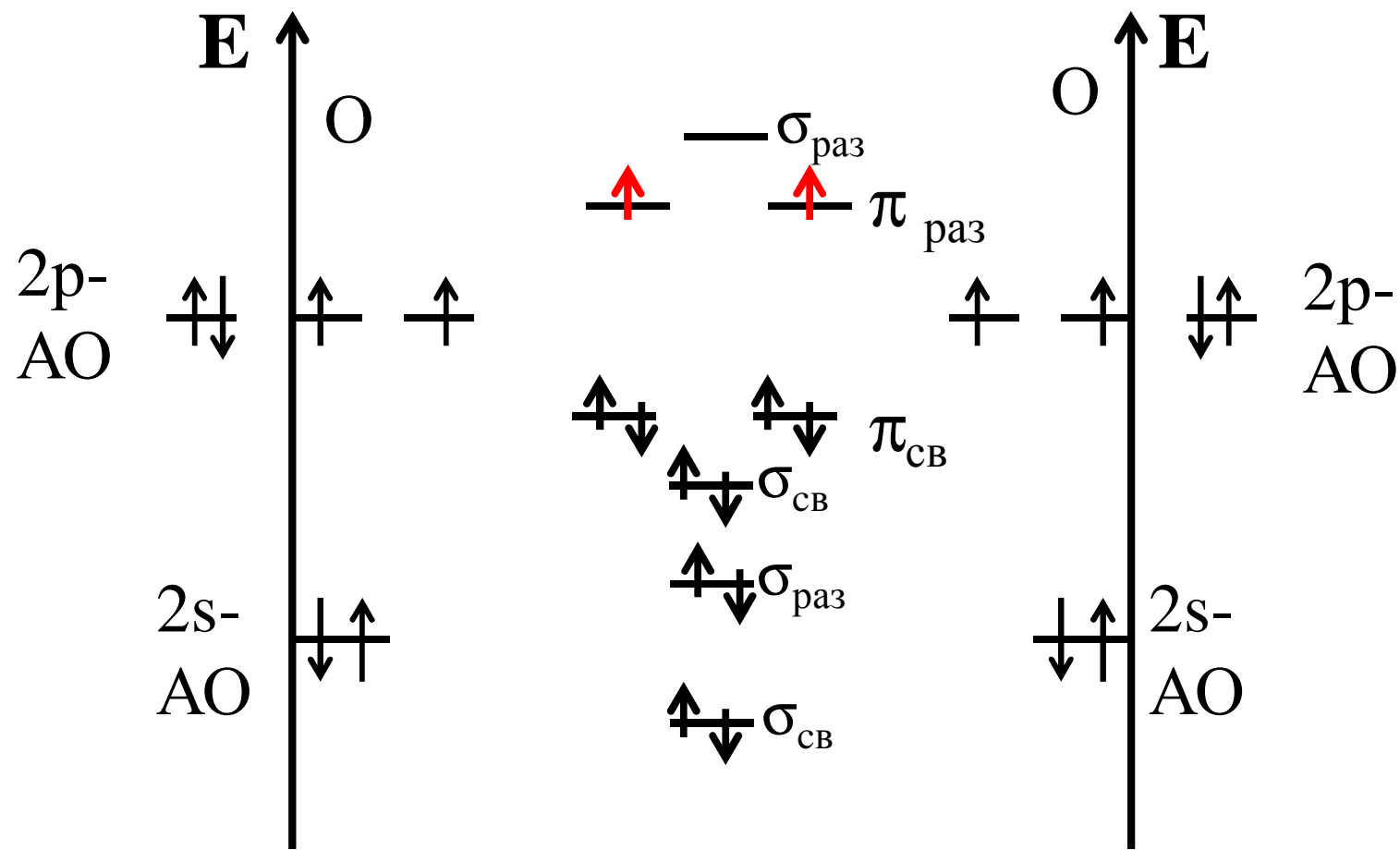
$$p(CO) = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$




F_2

$p(F_2) = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$





Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая с помощью метода МО парамагнитные свойства молекулы O_2



Наличие спаренных или неспаренных электронов в атомах, молекулах и кристаллах устанавливается экспериментально путем изучения магнитных свойств вещества. Если вещество выталкивается из внешнего неоднородного магнитного поля, то атомы этого вещества называют **диамагнитными**. Если вещество втягивается во внешнее неоднородное магнитное поле, то атомы этого вещества называют **парамагнитными**. Диамагнитные свойства вызваны движением спаренных электронов, а парамагнитные – движением неспаренных электронов. Чем больше у атома неспаренных электронов, тем в большей степени проявляется парамагнетизм у вещества.

Молекула	Избыток электронов на св. МО	Кратность связи	Число неспаренных электронов	Энергия связи, кДж/моль
Li_2	2	1	0	99
N_2	6	3	0	945*
O_2^+	5	2,5	1	642
O_2	4	2	2	494
O_2^-	3	1,5	1	394
F_2	2	1	0	155
Ne_2	0	0	—	

Парамагнитные св-ва



Сравнительная характеристика

методов: ВС и МО

ВС

достоинства:

нагляден; описывает геометрию молекул

недостатки:

- не рассматривает вклад неспаренных электронов в образовании связи (природу связи в частице H_2^+);
- не может объяснить магнитные свойства вещества (например парамагнитные свойства O_2)



МО

достоинства:

- общий подход при описании всех хим. соедин.;

недостатки:

- ненагляден;
- не объясняет геометрии молекул

Выбор метода определяется объектом исследования и поставленной задачей