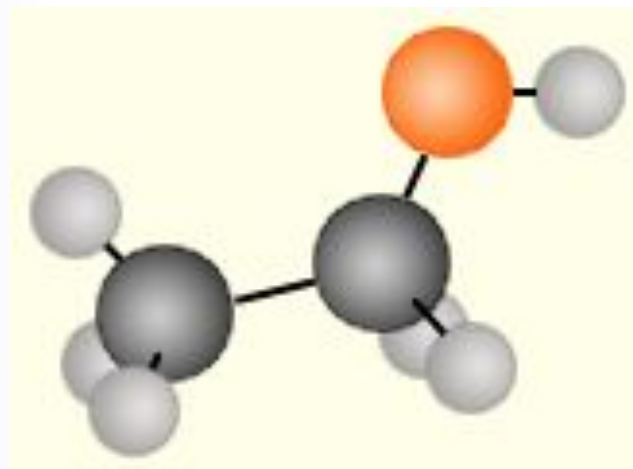


# Химическая связь и строение молекул





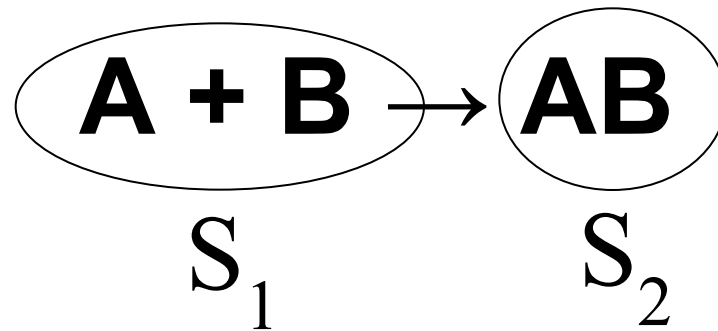
Молекула – это...

...минимумом полной энергии системы

Термодинамика процесса образования ХС.

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

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

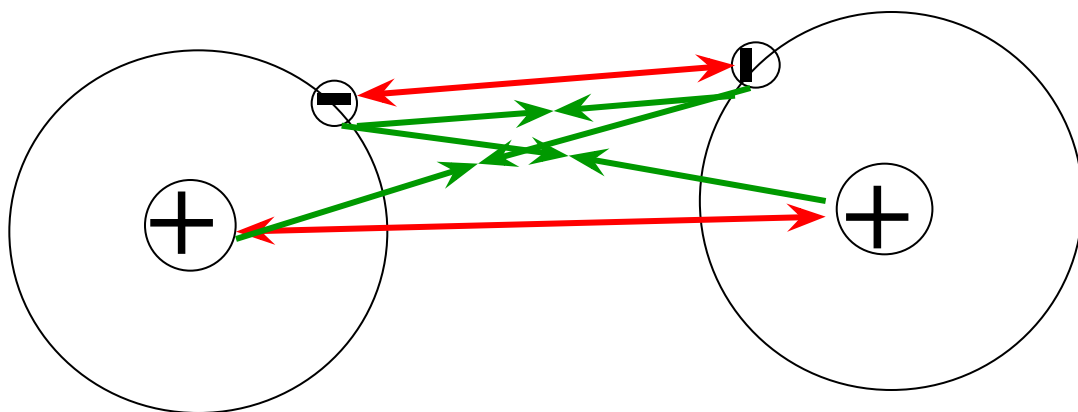


$$S_1 > S_2 \Rightarrow \Delta S < 0$$

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

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

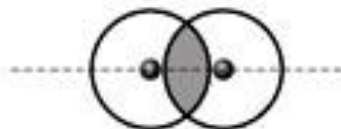
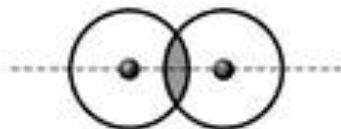
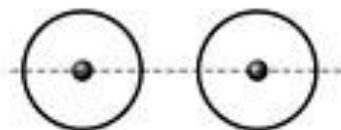
**Основной причиной образования химических связей между атомами с образованием молекулы является понижение полной энергии системы при переходе от свободных атомов к молекуле.**



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).

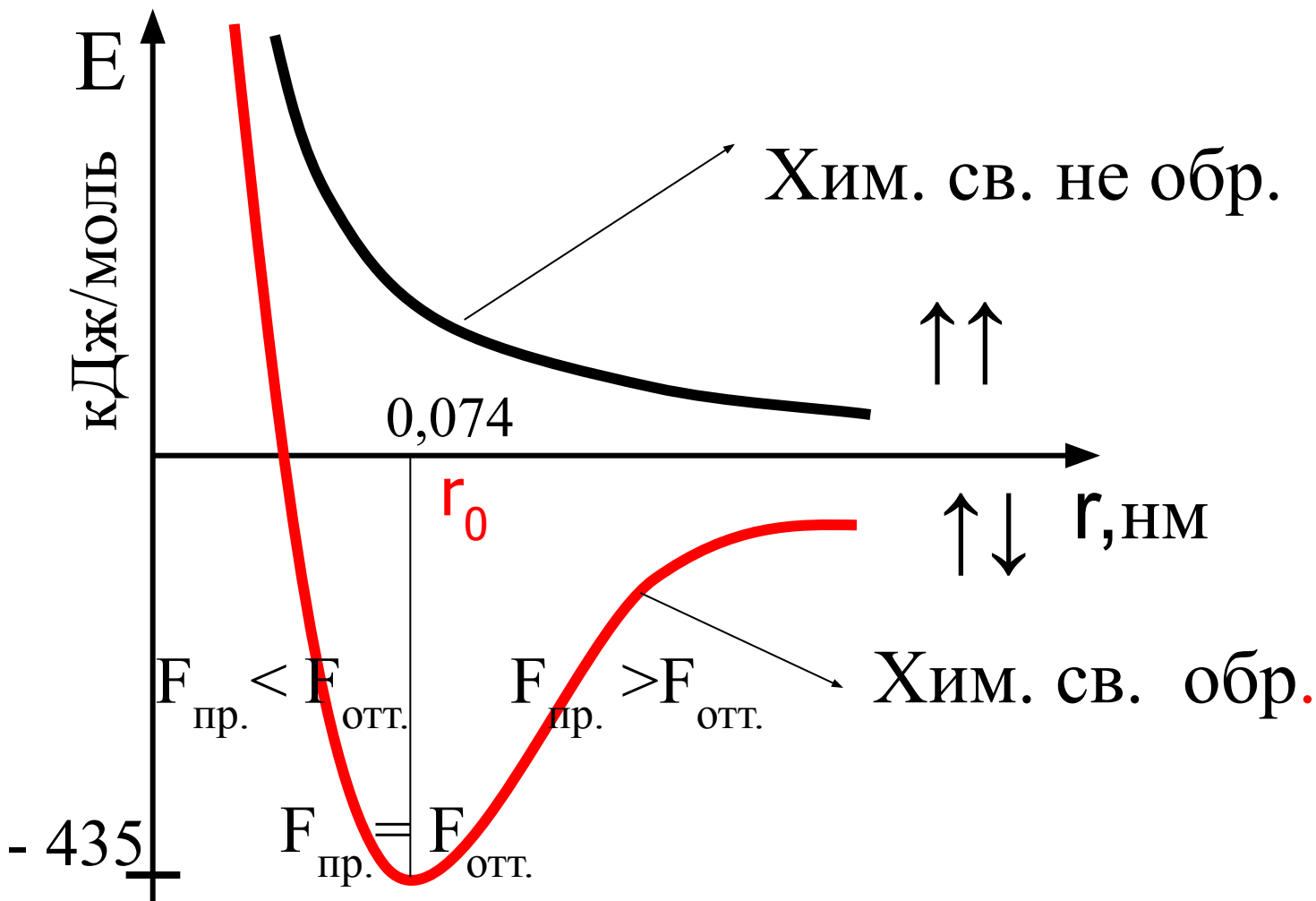
3. Межъядерное отталкивание не способствует образованию химической связи. (  $\longleftrightarrow$  )


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.

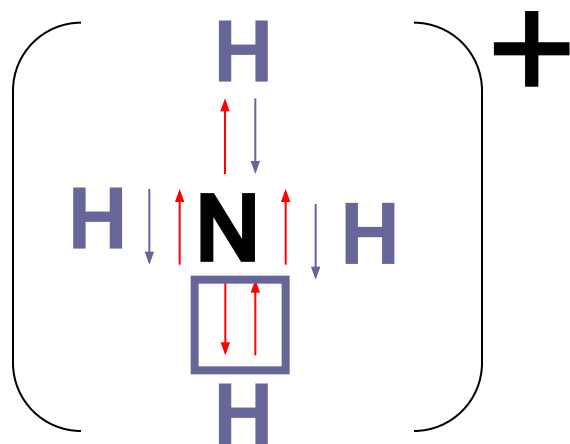
6. Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей центры атомов, называется –  $\sigma$ -связью, а по обе стороны от линии -  $\pi$ -связью.

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

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

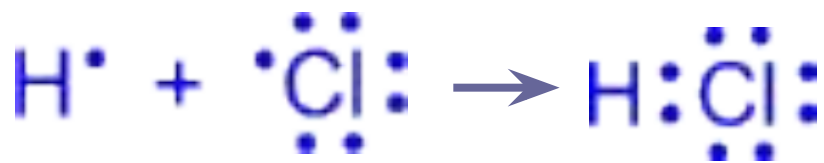


- Чему равна спинвалентность азота в катионе аммония?  
- 3.

- А валентность?  
- 4.

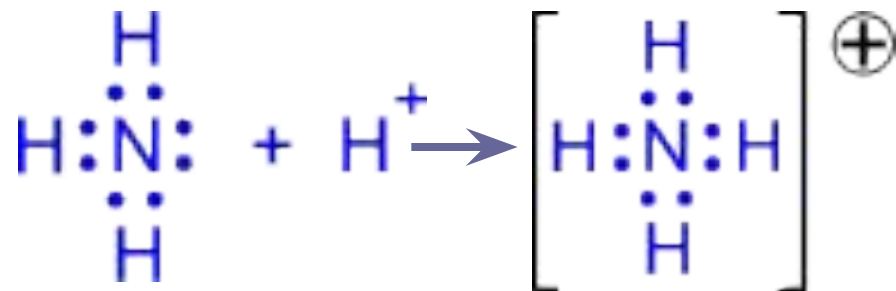
# Механизмы образования ковалентной связи

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

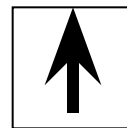
# **Свойства ковалентной химической связи**

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

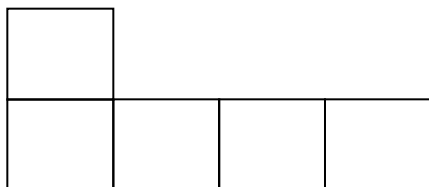
# Влияние кратности связи на её энергию и длину

кратность	Тип связи	Энергия, кДж/моль	Длина, нм
C – C	$\sigma$	347	0,154
C = C	$\sigma, \pi$	606	0,132
C $\equiv$ C	$\sigma, \pi, \pi$	828	0,122

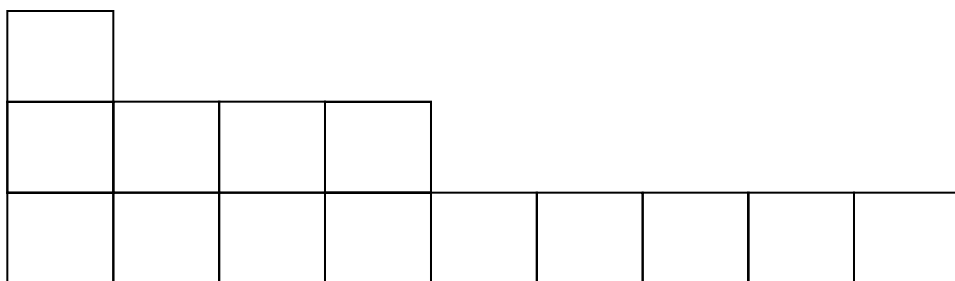
## Насыщаемость связи -...



II период – макс. валентность не более IV



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

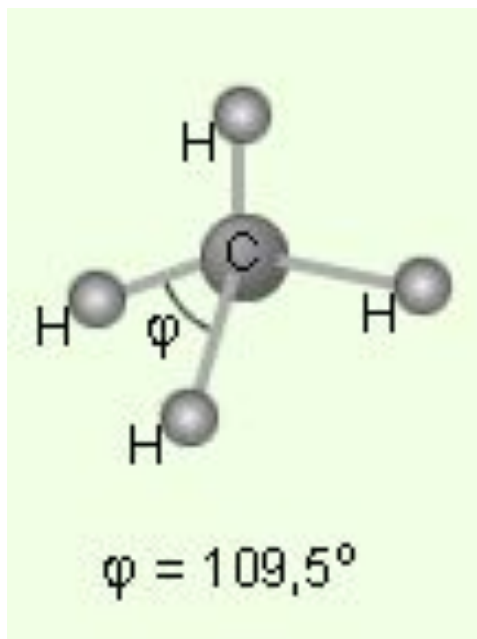


Макс. валентность атома зависит от положения элемента в ПС.

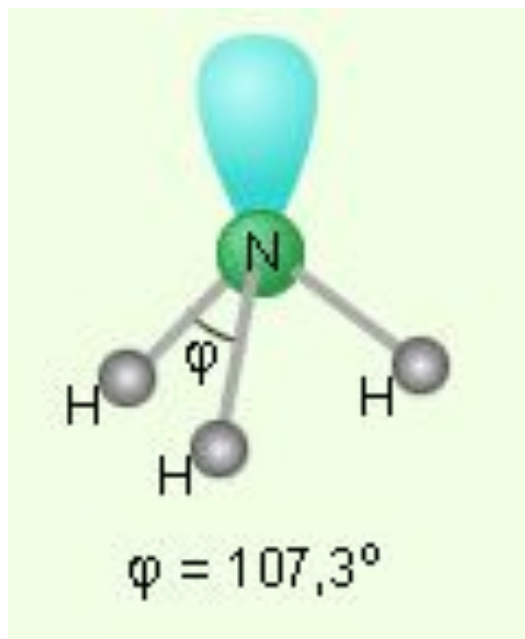


# Направленность ковалентной связи-...

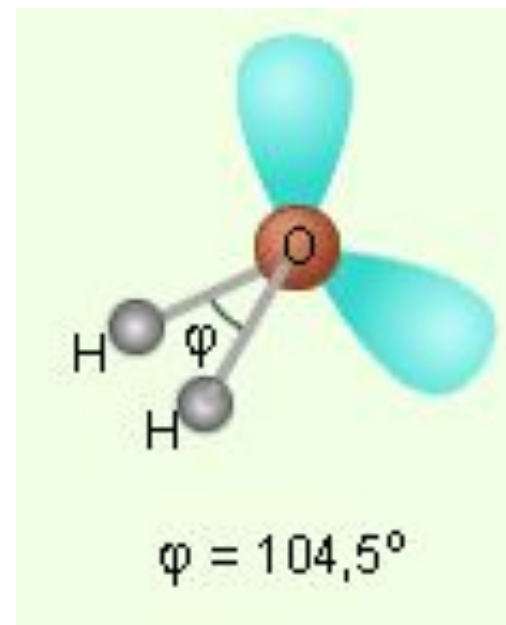
тетраэдрическая



пирамидальная



угловая



↓ $\varphi$  связано с ↑ числа несвязывающих гибр. орбиталей

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

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
$sp$	линейная	$180^\circ$	$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	треугольная	$120^\circ$	$\text{BCl}_3$
$sp^3$	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	$\text{CH}_4$
$sp^3d$	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$	октаэдрическая	$90^\circ$	$\text{SF}_6$

## Полярность связи-...

Чем  $\uparrow \Delta \text{ОЭО}$ , тем  $\uparrow$  полярность х.с

Если  $\Delta \text{ОЭО} = 0$ , то связь ковалентная неполярная ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2 \dots$ ).

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

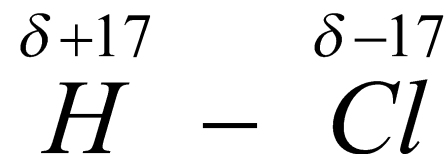
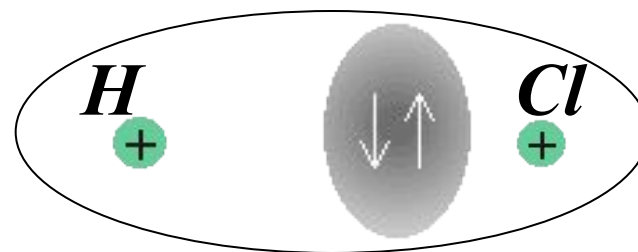
Смещение электронной  
плотности к более ЭО  
атому



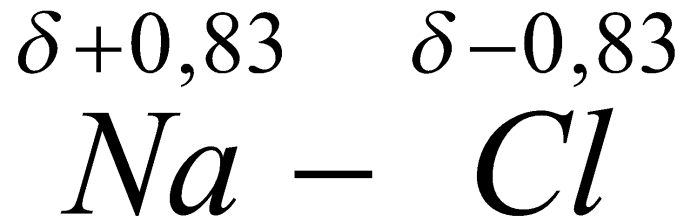
Возникновение  
эффективных зарядов ( $\delta$ )



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 ( $\mu$ )

$$\vec{\mu} = q \cdot l \rightarrow \text{Длина связи}$$

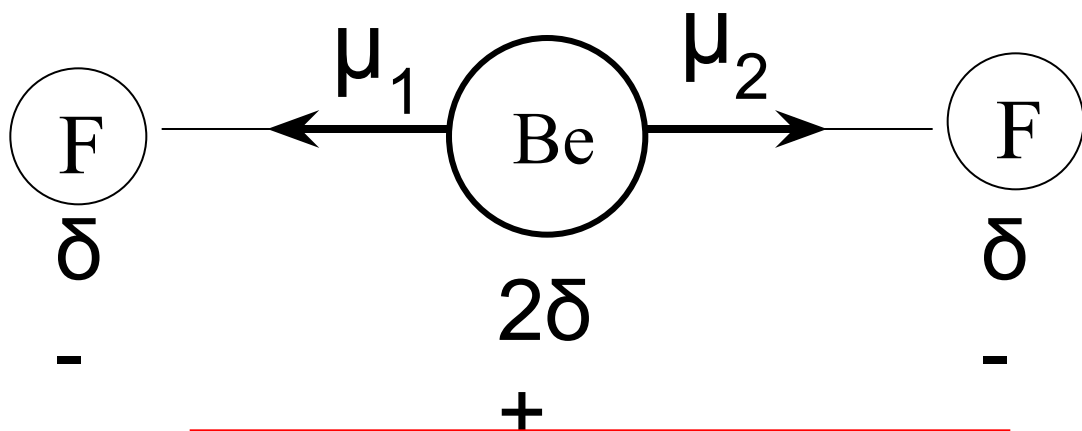
Эффективный заряд

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

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

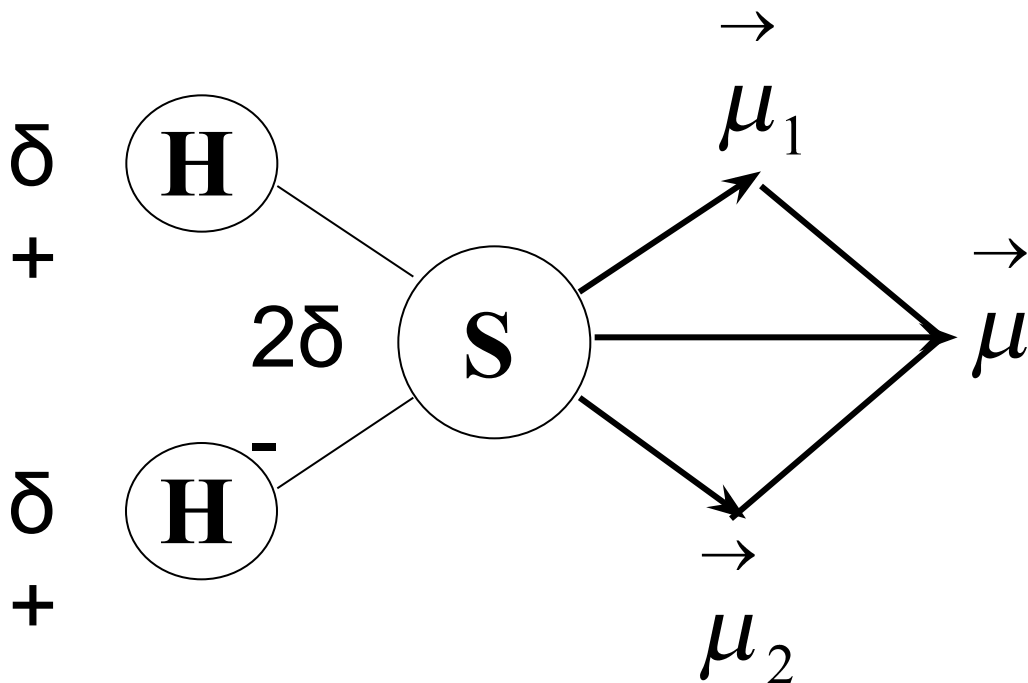
# Неполярные молекулы

Молекула неполярна, если суммарный  $\mu$  всех связей  $= 0$ .



$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \\ \mu & = & \mu_1 + \mu_2 = 0 \end{array}$$

# Полярные молекулы



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



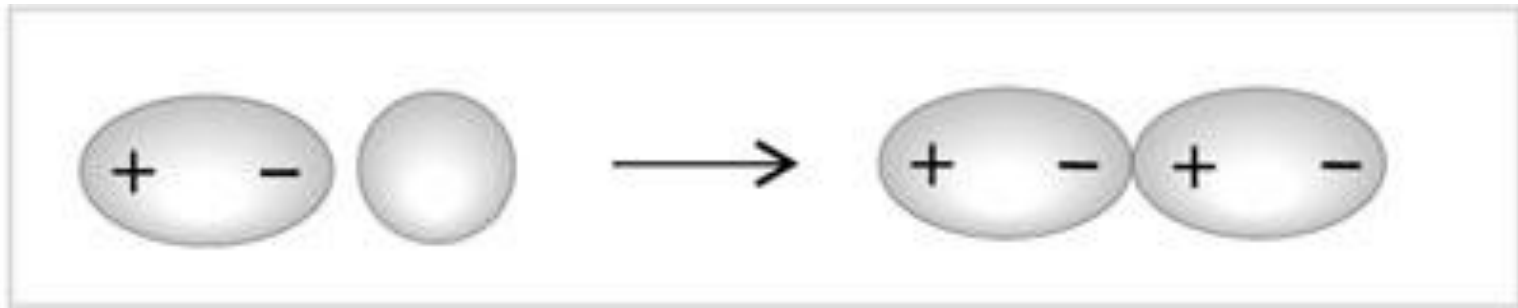
## **Дипольный момент молекулы зависит:**

- 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***

НСl

НВr

HI

$\Delta\varepsilon_0$ :

0,9

0,7

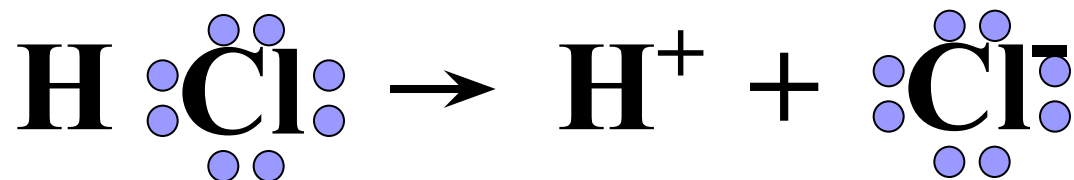
0,5



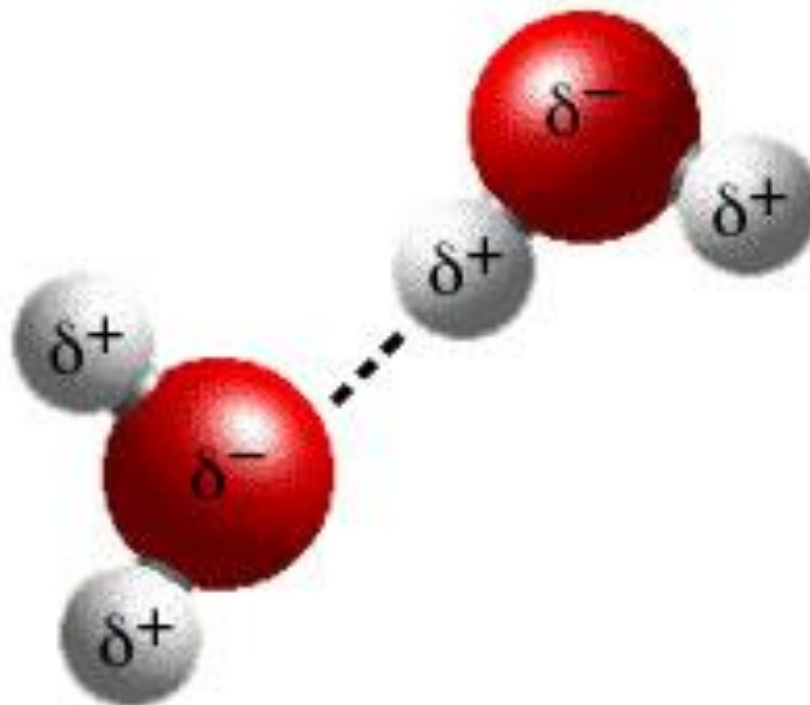
Полярность связи уменьшается

Поляризуемость увеличивается

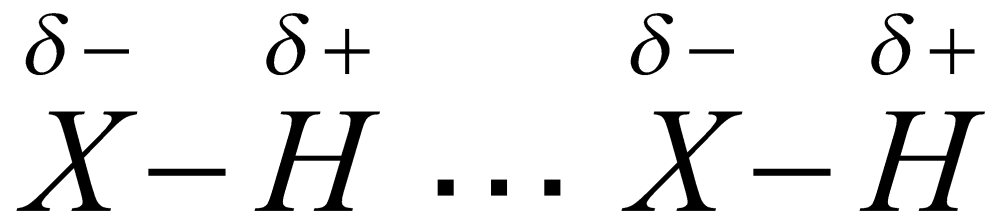
Поляризация  $\longrightarrow$  Гетеролитический разрыв связи



# Водородная связь



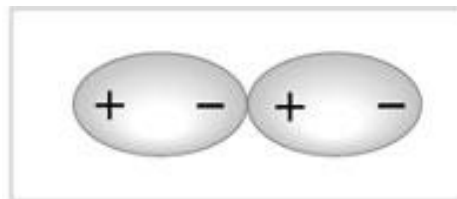
# Взаимодействие между молекулами НХ:



сильно ЭО элемент: F, O, N, (Cl, S)

# Механизм образования Н-связи:

- Электростатическое взаимодействие (диполь-дипольное)



- Донорно-акцепторное взаимодействие:



 акцептор      доно р

-направленность

-насыщаемость

# Энергия H-связи

межмолекулярная

0,1 -5

водородная

4-50

ковалентная

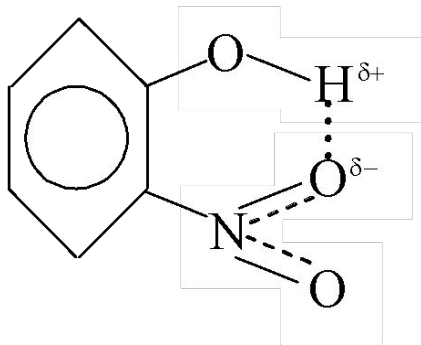
100-400



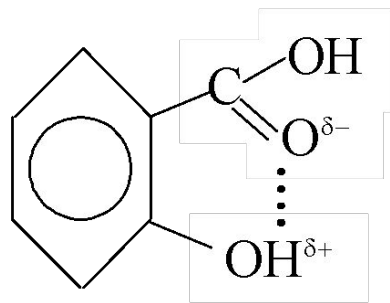
$E_{\text{связи}}$ , кДж/моль



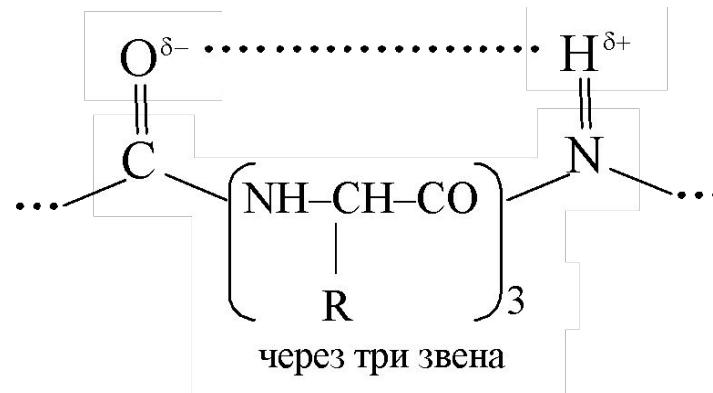
# Внутримолекулярные Н - связи



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  $\text{H}_2\text{O}$ :



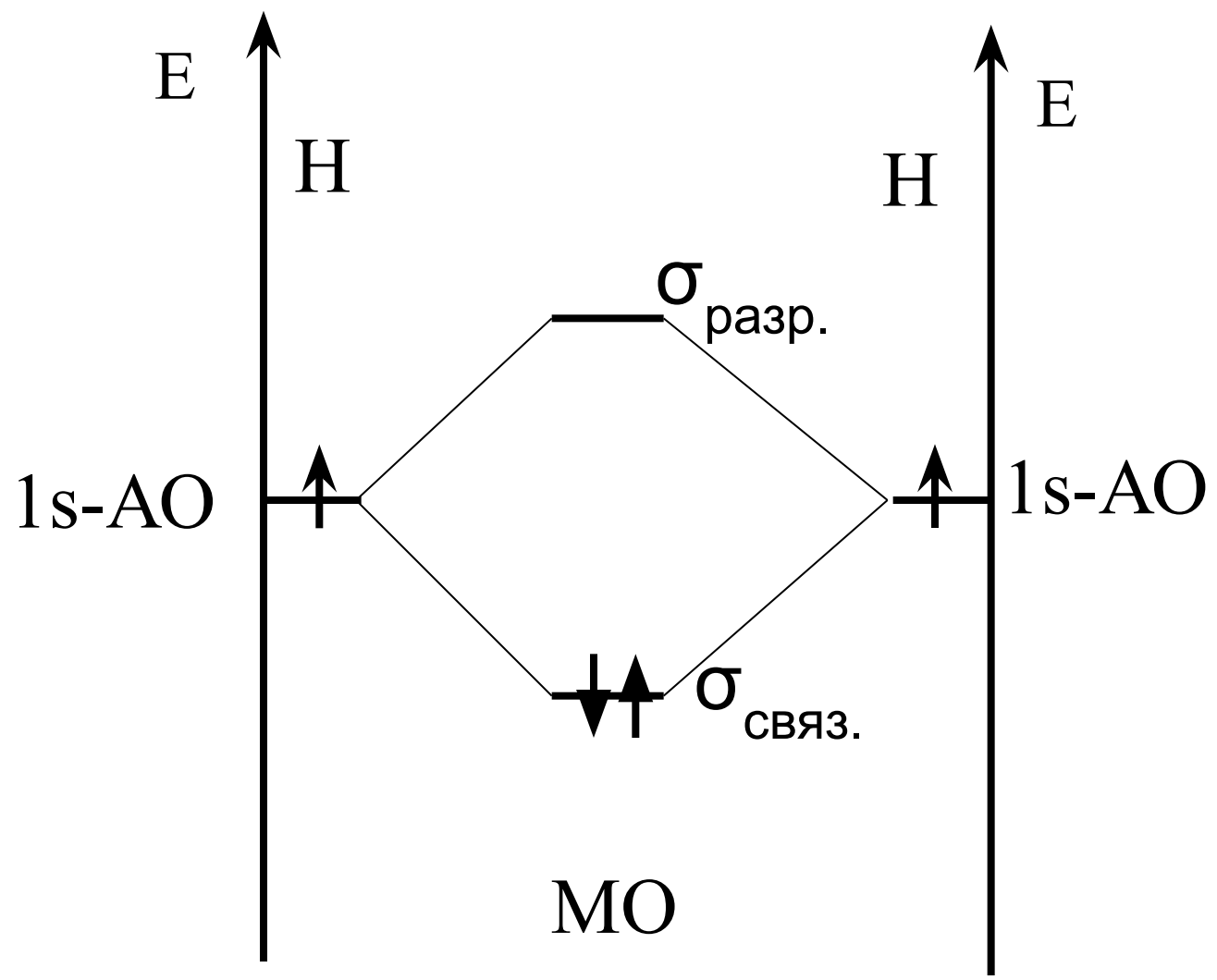
5. Распределение электронов на МО молекулы подчиняется тем же правилам, что и по АО в атоме (принцип мин. полной энергии молекулы, запрет Паули, правило Гунда).

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

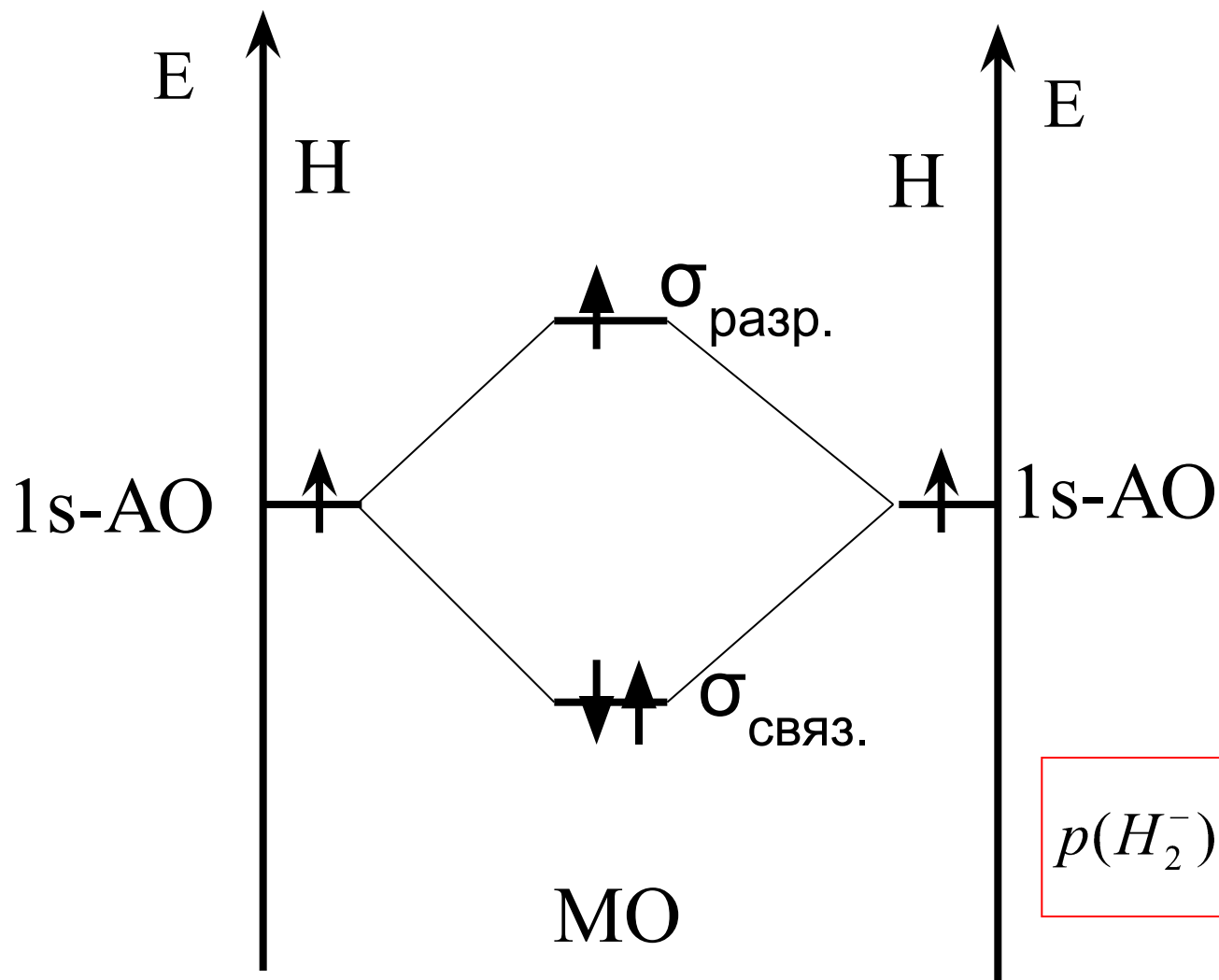
$$\text{порядок связи } (p) = \frac{1}{2} (n_e \text{ на } MO_{\text{связ.}} - n_e \text{ на } MO_{\text{разр.}})$$

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

# Энергетическая диаграмма МО молекулы $H_2$

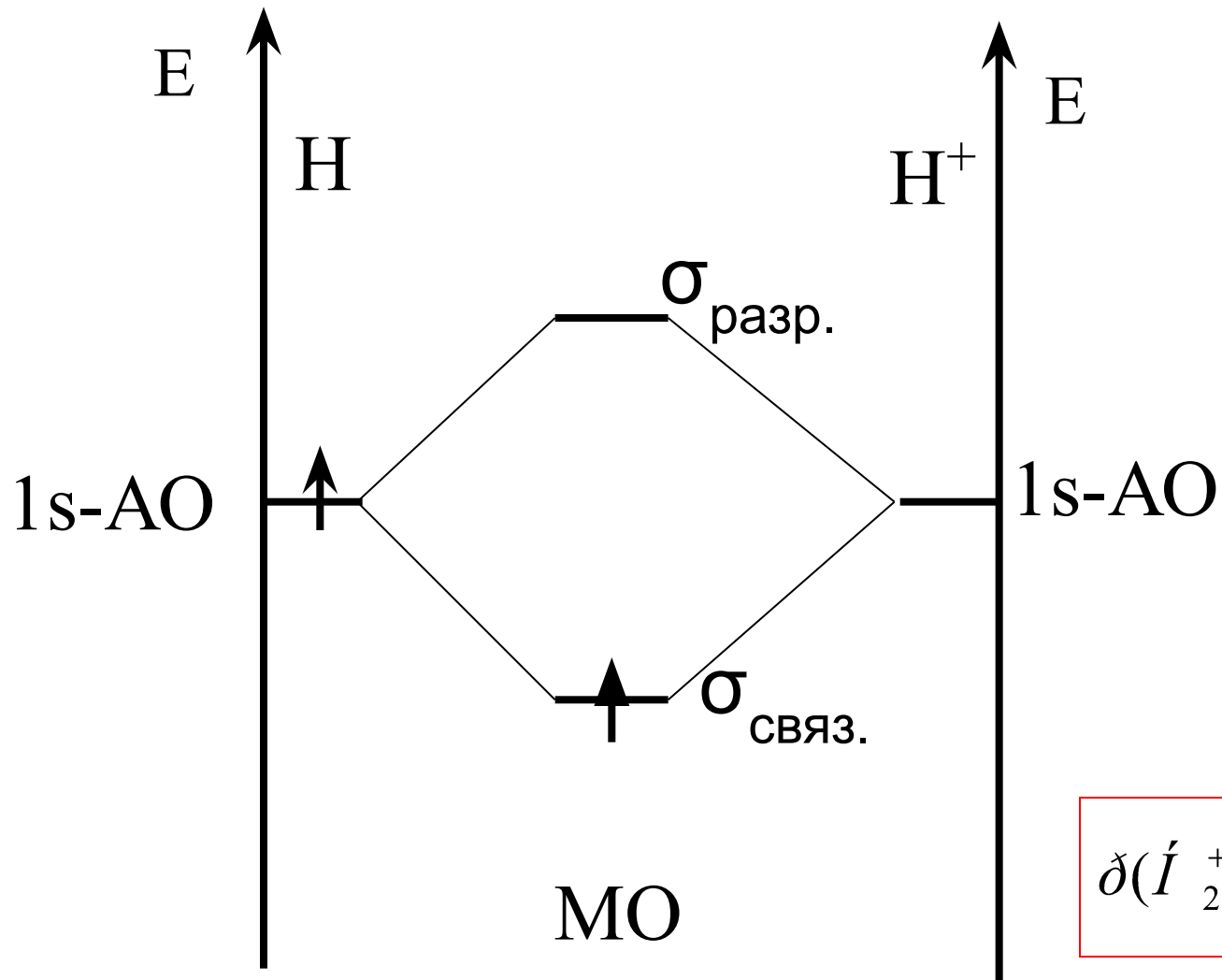


Для  $H_2^-$  - ?



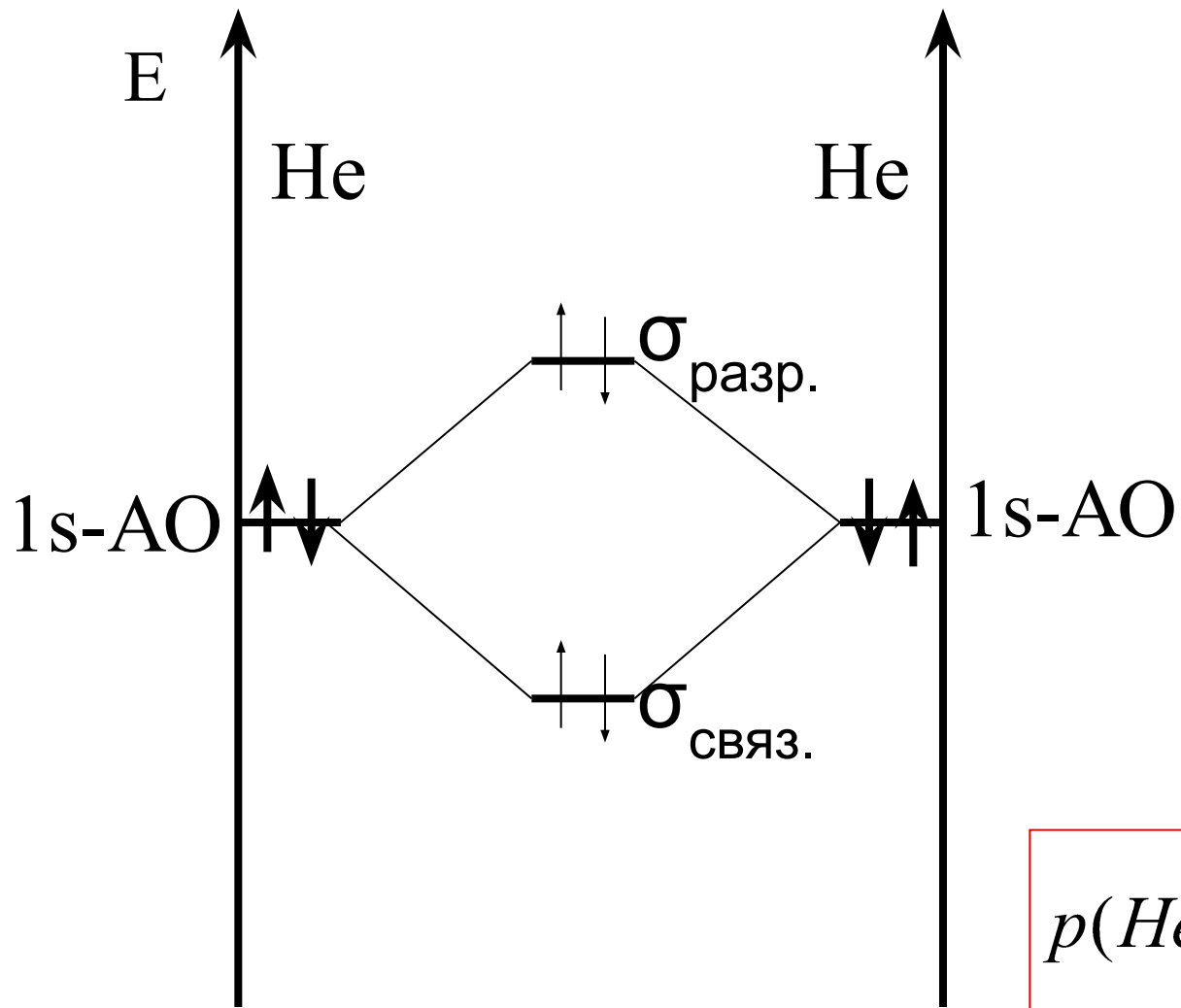
$$p(H_2^-) = \frac{1}{2}(2 - 1) = 0,5$$

Для  $\text{H}_2^+$  - ?



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

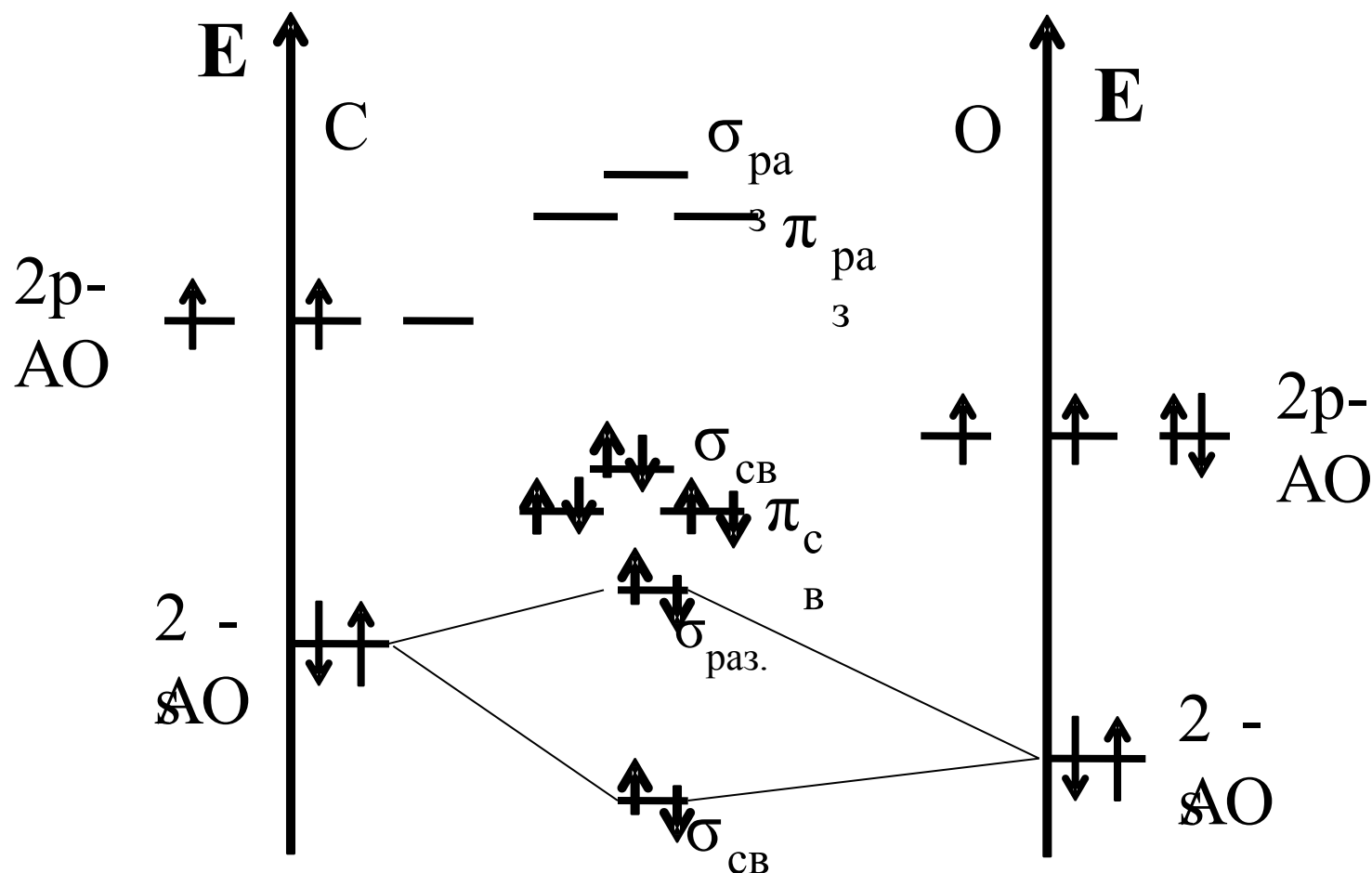
# Возможно ли существование He<sub>2</sub>?



$$p(\text{He}_2) = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$



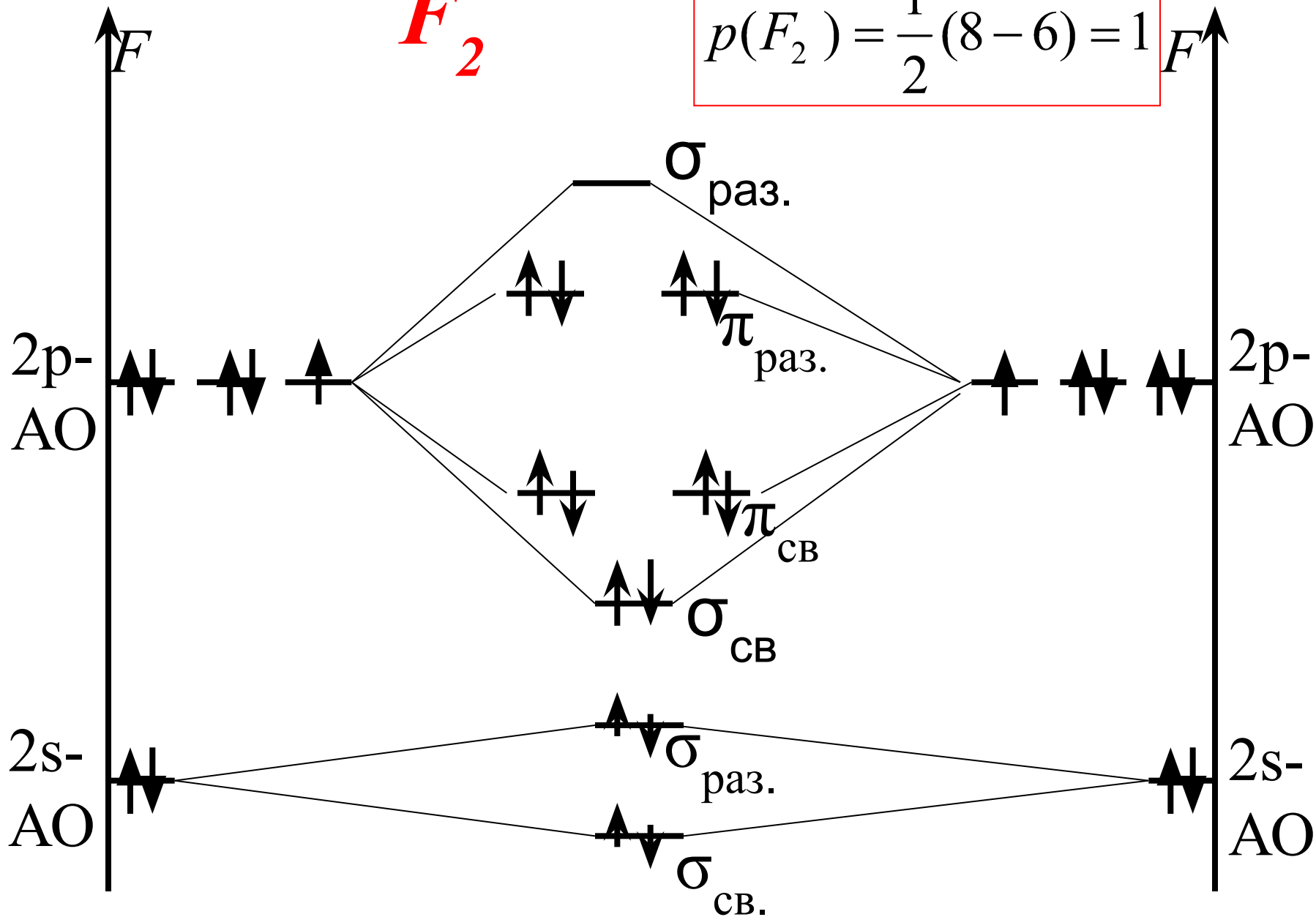
# Энергетическая диаграмма МО молекулы CO

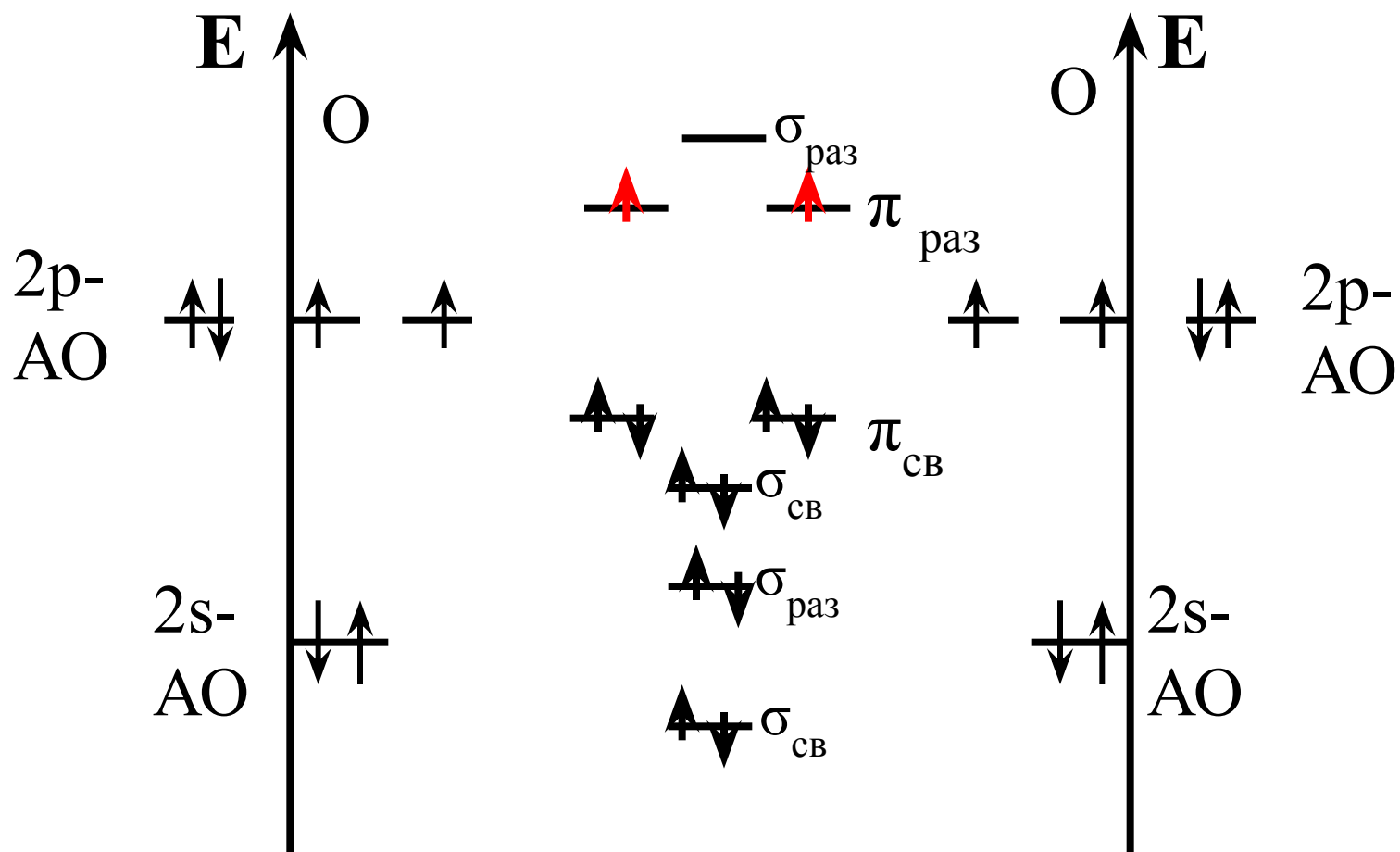


$$p(C) = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

$F_2$

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





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

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
$\text{Li}_2$	2	1	0	99
$\text{N}_2$	6	3	0	945*
$\text{O}_2^+$	5	2,5	1	642
$\text{O}_2$	4	2	2	494
$\text{O}_2^-$	3	1,5	1	394
$\text{F}_2$	2	1	0	155
$\text{Ne}_2$	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  $\text{H}_2^+$ );
- не может объяснить магнитные свойства вещества (например парамагнитные свойства  $\text{O}_2$ )



**МО**

**достоинства:**

- общий подход при описании всех хим. соедин.;

**недостатки:**

- ненагляден;
- не объясняет геометрии молекул

Выбор метода определяется объектом исследования и поставленной задачей