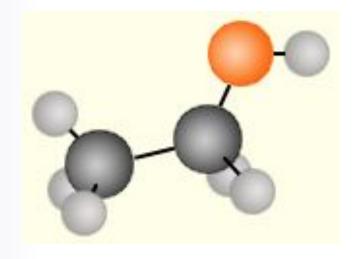
# Химическая связь и строение молекул



10

Молекула – это...

...минимумом полной энергии системы

Термодинамика процесса образования ХС.

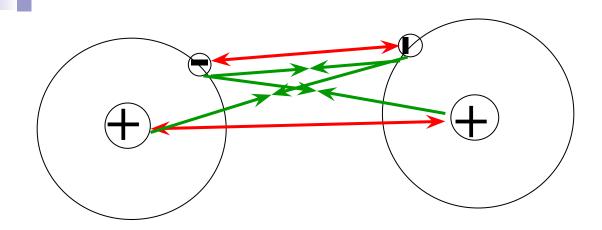
Процесс самопроизвольный, т.е.  $\Delta$  G <0

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
 Энтальпийный фактор фактор  $A + B \rightarrow AB$   $S_1$   $S_2$   $S_1 > S_2 \Rightarrow \Delta S < 0$ 

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

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

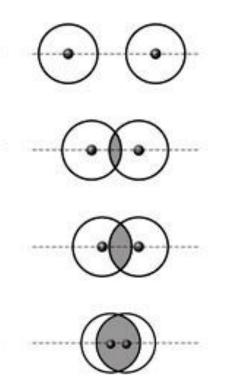
Основной причиной образования химических связей между атомами с образованием молекулы является понижение полной энергии системы при переходе от свободных атомов к молекуле.



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

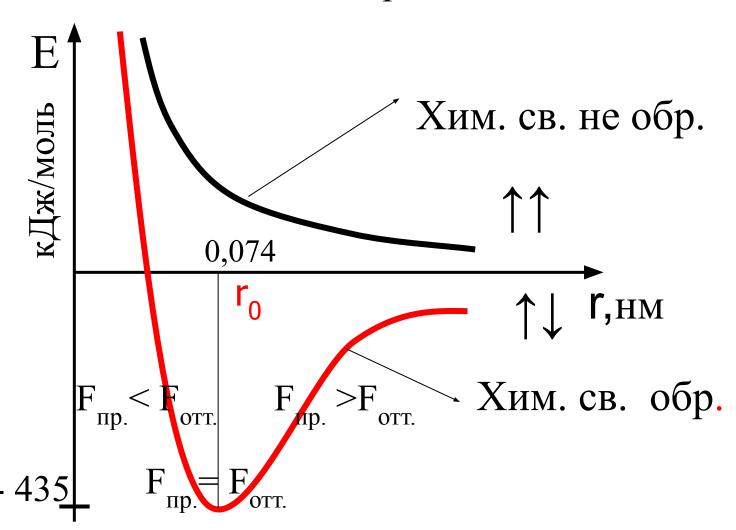
3. Межъядерное отталкивание не способствует образованию химической связи.( **←** )

# В 1927 В. Гайтлер и Ф. Лондон



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

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



v

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

Энергия связи – это...

Длина связи — это...



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. X. 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.

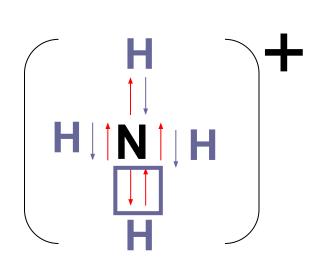
- 5. В пространстве х. с. располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания АО наибольшая.
- 6. Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей центры атомов, называется σ-связью, а по обе стороны от линии π-связью.

 $E\sigma > E\pi$ 

- 7. Если молекула образуется путём перекрывания двух AO, связь называется одинарной, если более двух AO кратной. Одинарная связь представлена всегда σ-связью, а кратные связи включают σ- и π-связи.
  - 8.Общая электронная пара соответствует единице химической связи.

٧

\*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

Донорно-акцепторный

Каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару

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,
C - C	σ	347	0,154
C = C	σ,π	606	0,132
$C \equiv C$	σ,π, π	828	0,122

## Насыщаемость связи -...



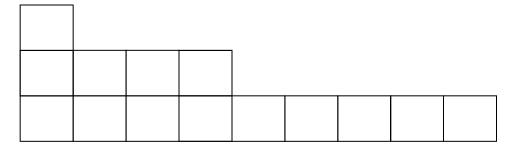




II период – макс. валентность не более IV



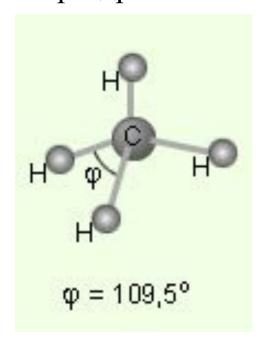
III период (s- и p-) – макс. валентность не более IX ( не всегда реализуется)



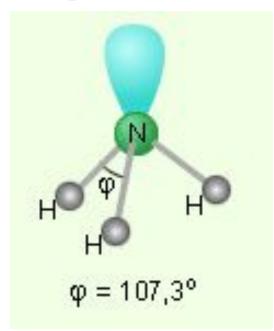
Макс. валентность атома зависит от положения элемента в ПС.

## Направленность ковалентной связи-...

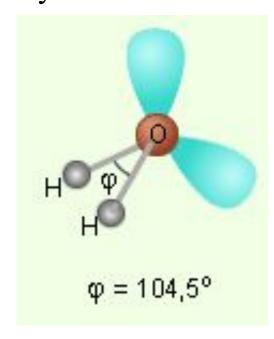
тетраэдрическая



пирамидальная



#### угловая



↓ф связано с ↑ числа несвязывающих гибр. орбиталей

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

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
<i>sp</i>	линейная	180°	BeCl <sub>2</sub>
$sp^2$	треугольная	120°	BCl <sub>3</sub>
$sp^3$	тетраэдрическая	109,5°	CH <sub>4</sub>
$sp^3d$	тригонально- бипирамидальная	90 <sup>0</sup> ; 120 <sup>0</sup>	PCl <sub>5</sub>
$sp^3d^2$	октаэдрическая	$90^{0}$	SF <sub>6</sub>

# M

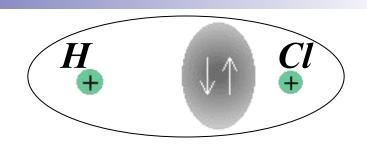
## Полярность связи-...

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

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

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 (δ)

$$\delta$$
+17  $\delta$ -17  $H$  -  $Cl$ 



#### Степень ионности

Связь в молекуле НС1 полярная, имеет на 17 % ионный характер.

 $\delta$ +0,83  $\delta$ -0,83 Na – Cl

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.

# TT

# Дипольный момент связи (µ)



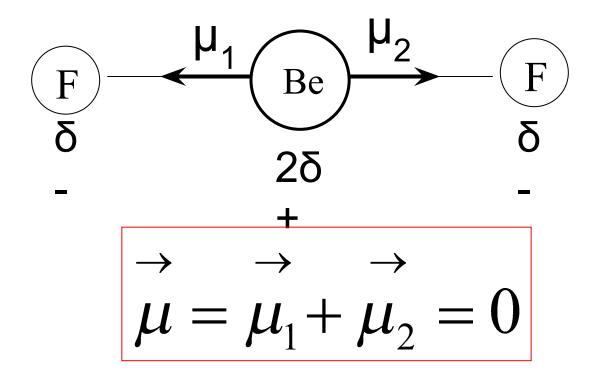
$$\stackrel{\rightarrow}{\mu}$$
 [Д](Дебай) или [Кл $\cdot$ м]

$$1\mathcal{A} = 0.33 \cdot 10^{-29} \, K\pi \cdot M$$

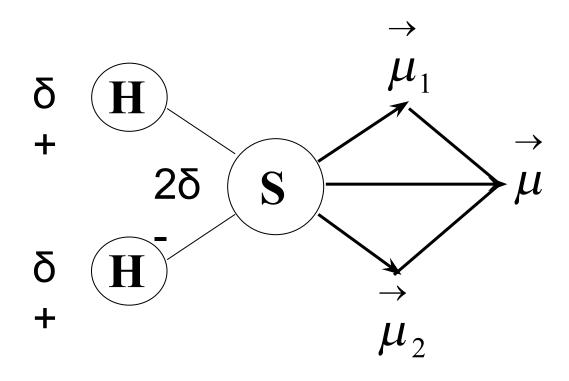
# м

# Неполярные молекулы

Молекула неполярна, если суммарный μ всех связей = 0.



# Полярные молекулы



# Дипольный момент молекулы зависит:

от полярности связей;

•от геометрии молекулы;

•от наличия неподелённых пар электронов.

# Поляризуемость

Поляризуемость ковалентной связи – это ...

Полярярностью и поляризуемостью обусловленно межмолекулярное взаимодействие, например,

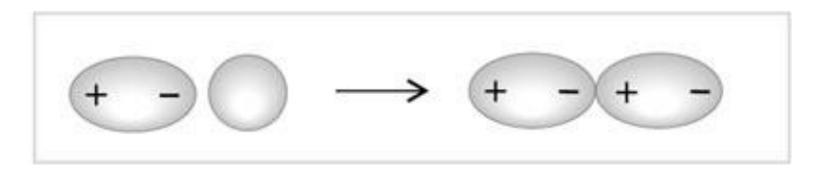


Схема индукционного взаимодействия

HC1

HBr

HI

ΔЭО:

0,9

0,7

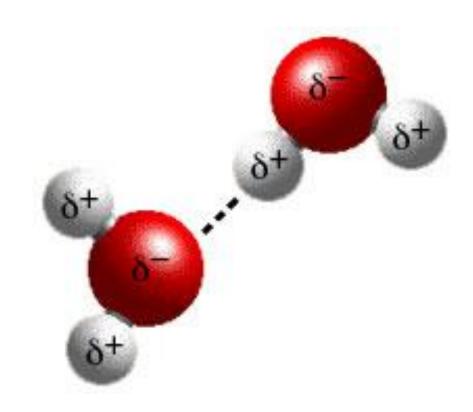
0,5

Полярность связи уменьшается Поляризуемость увеличивается

Поляризация — Гетеролитический разрыв связи

$$H : Cl \rightarrow H^+ + Cl$$

# 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:

$$\delta$$
-  $\delta$ +  $\delta$ -  $\delta$ +  $X$ -  $H$  . . .  $X$ -  $H$  акцептор донор

- -направленность
- -насыщаемость

# Энергия Н-связи

межмолекулярная

0,1-5

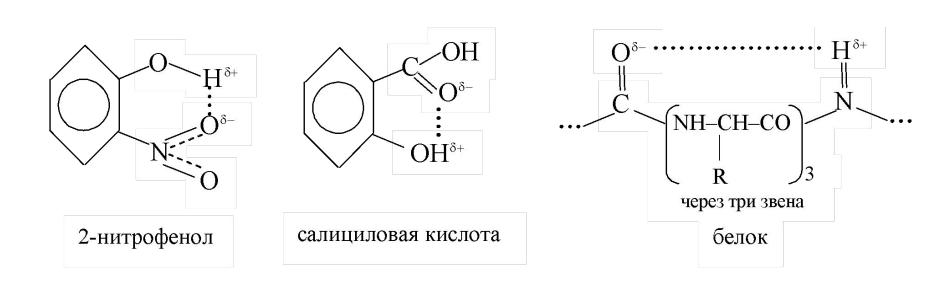
водородная

4-50

ковалентная 100-400

 $E_{cbязи,}$  кДж/моль

# Внутримолекулярные Н - связи



# 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. MO это объём пространства в поле нескольких ядер, где вероятность нахождения электронов составляет 90-95%

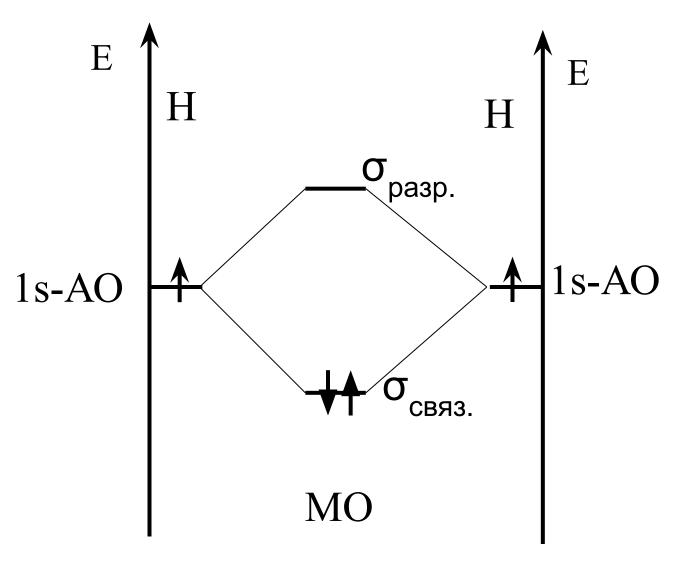
- 3. Для получения МО используют метод линейной комбинации атомных орбиталей МЛКАО. Из двух АО разных атомов образуется две МО:
- а) связывающая, которая характеризуется меньшим запасом энергии по сравнению с запасом энергии АО; б) разрыхляющая с большим запасом энергии.
- 4. Число МО равно сумме АО соединяемых атомов. Например, для молекулы  $H_2O$ : 2AO(H) + 8AO(O) = 10MO.
- 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 (р) определяется по формуле:

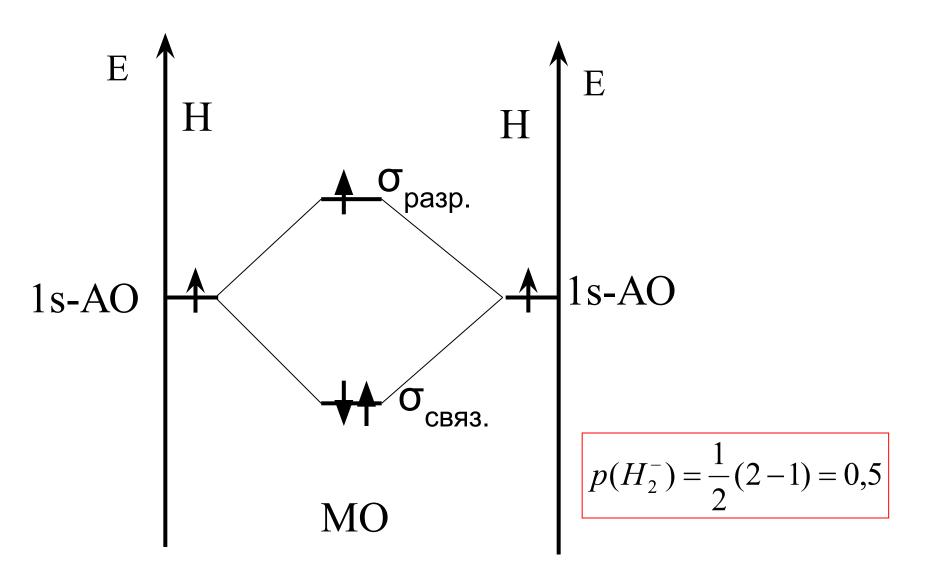
порядок связи 
$$(p) = \frac{1}{2} (n_e \text{ на } MO_{cвяз.} - n_e \text{ на } MO_{pазр.})$$

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

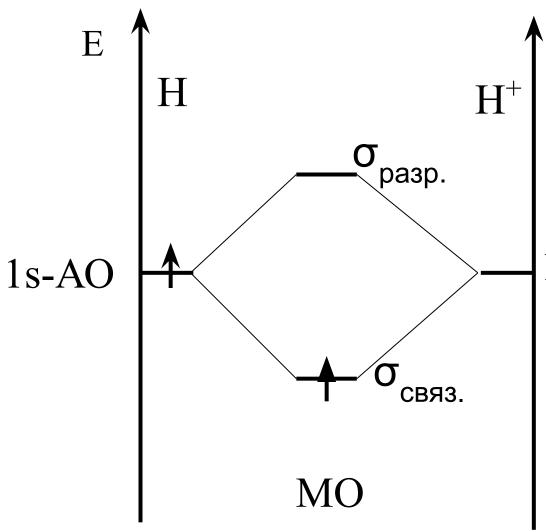
# Энергетическая диаграмма МО молекулы Н2









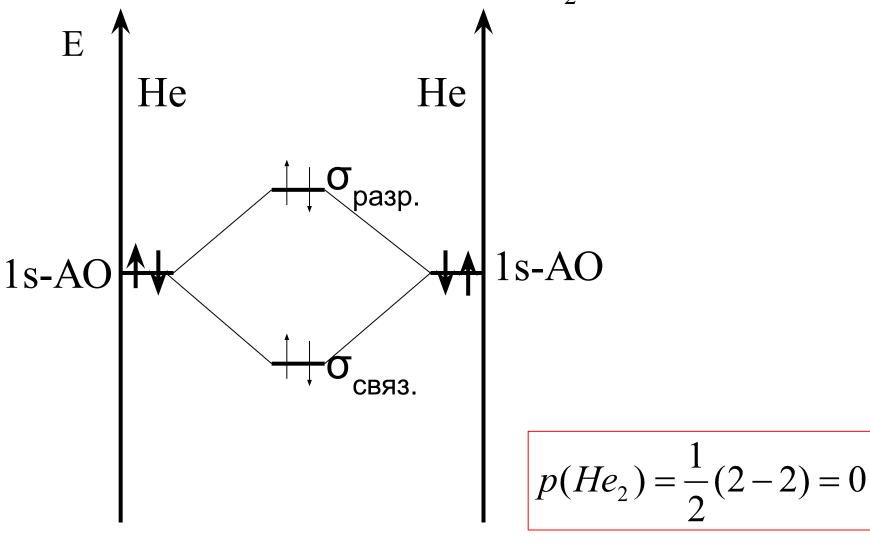


E

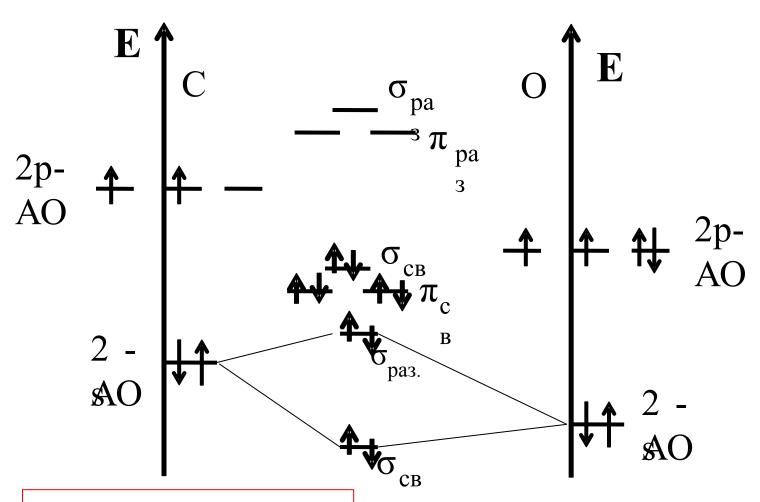
1s-AO

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

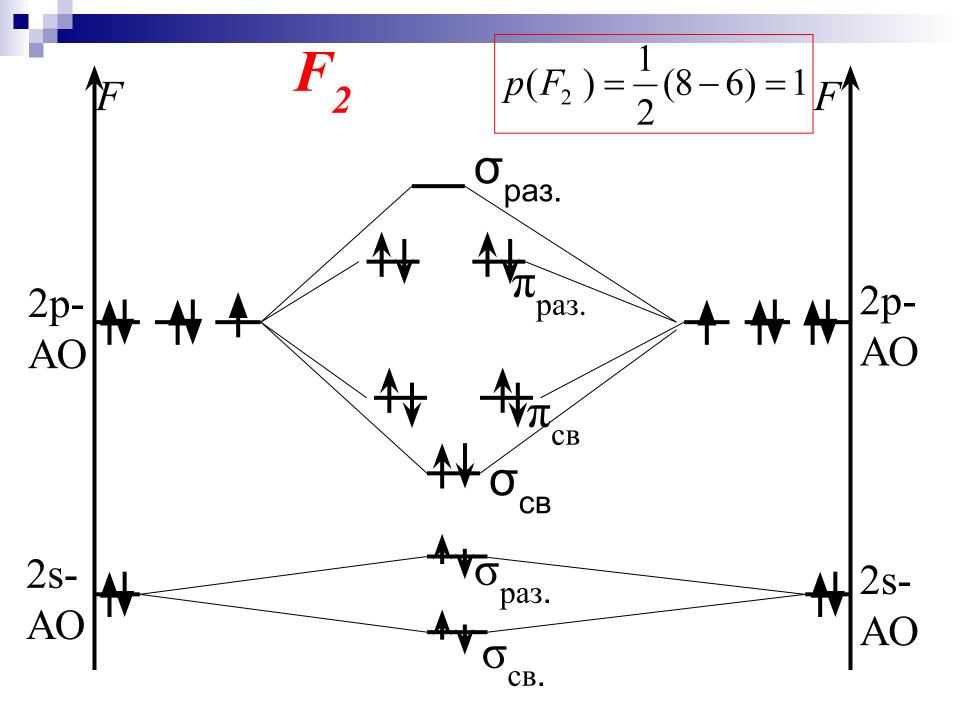
Возможно ли существование Не,?

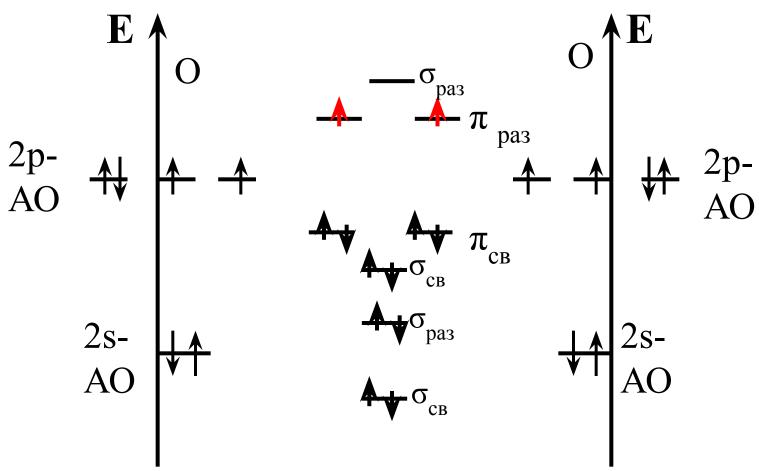


### Энергетическая диаграмма МО молекулы СО



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





Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая с помощью метода МО парамагнитные свойства молекулы O<sub>2</sub>



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

 $cm \land color color$ 

Молек ула	Избыток электронов на св. МО	Кратность связи	Число неспаренных электронов	Энергия связи, кДж/моль
Li <sub>2</sub>	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		394
$F_2$	2	1	0	155
$Ne_2$	0	0		

Парамагнитные св-ва



#### BC

#### 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  $O_2$ )



#### MO

#### достоинства:

общий подход при описании всех хим. соед.;

#### недостатки:

- ненагляден;
- ·не объясняет геометрии молекул

Выбор метода определяется объектом исследования и поставленной задачей