

Периодическая система элементов Д. И.Менделеева

- Периодический закон открыт Д.И.Менделеевым в 1869 году.
- Современная формулировка периодического закона:

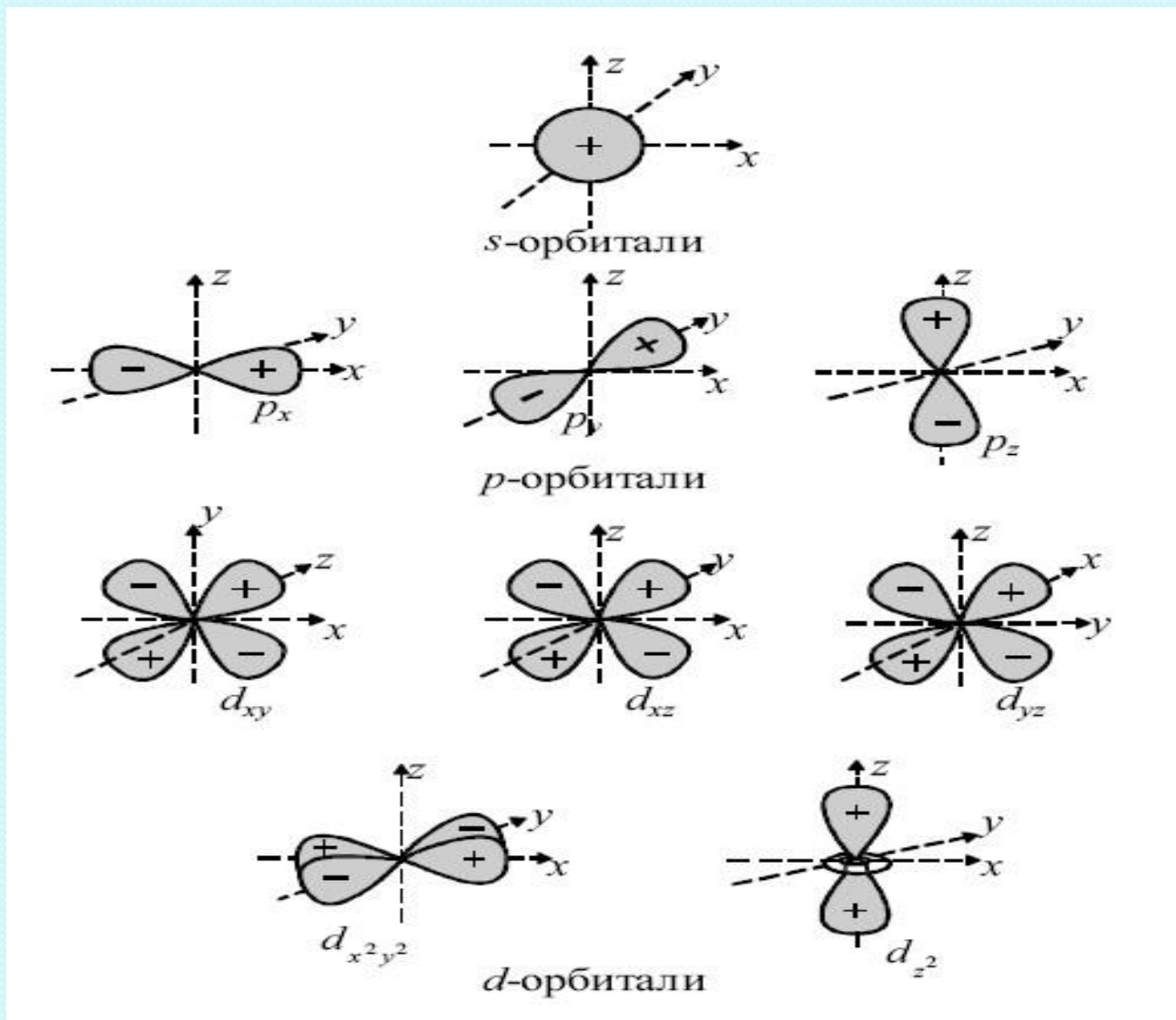
Свойства элементов и их соединений зависят от периодически повторяющейся подобной структуры электронной оболочки их атомов

- Эта формулировка раскрывает причину периодического изменения свойств элементов.
- Наглядным выражением периодического закона является периодическая система элементов. системе каждый элемент имеет свой порядковый номер, смысл которого теперь совершенно
- В периодической ясен: этот номер равен заряду ядра атома и числу электронов в оболочке атома.
- Периодическая система в наиболее яркой форме отражает взаимосвязь всех химических элементов. Химические элементы, являясь качественно отличными друг от друга индивидуальными субстанциями, в то же время представляют в свой совокупности упорядоченное множество, подчиненное внутренней взаимосвязи всех элементов между собой.
- Современный вариант периодической системы утвержден Международным союзом по теоретической (чистой) и прикладной химии – ИЮПАК – в 1989 году.
- Система элементов складывается из периодов (горизонтальные строки) и групп (вертикальные столбцы).

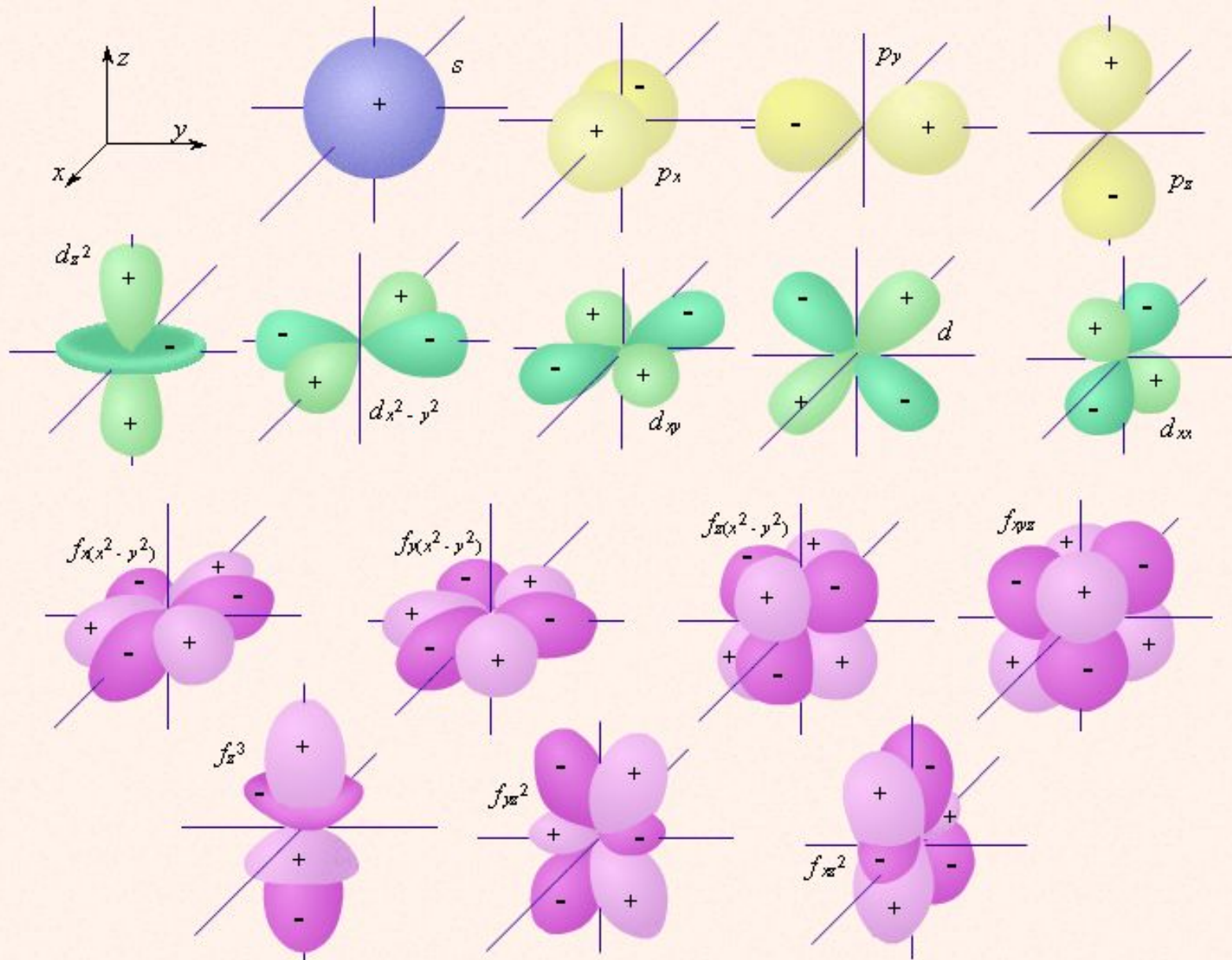
Химическая связь

- Молекулы химических веществ представляют собой сложную систему атомных ядер и электронов. Атомы в молекуле удерживаются преимущественно силами электростатического характера. В этом случае говорят, что они связаны химической связью. Химическая связь осуществляется *s*- и *p*-электронами внешнего и *d*-электронами предпоследнего слоя. Эта связь характеризуется следующими параметрами:
- **1. Длиной связи** – межъядерным расстоянием между двумя химически связанными атомами.
- **2. Валентным углом** – углом между воображаемыми линиями, проходящими через центры химически связанных атомов.
- **3. Энергией связи** – количеством энергии, затрачиваемой на ее разрыв в газообразном состоянии.
- **4. Кратностью связи** – числом электронных пар, посредством которых осуществляется химическая связь между атомами.

Пространственные конфигурации s-, p- и d-орбиталей



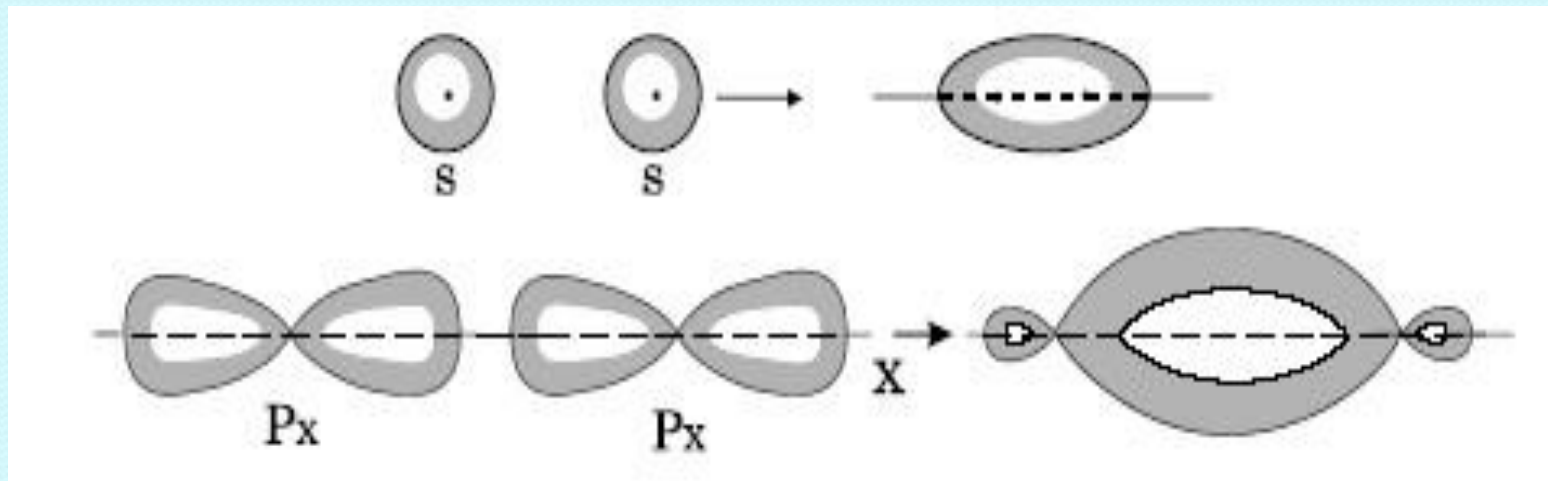
орбиталей



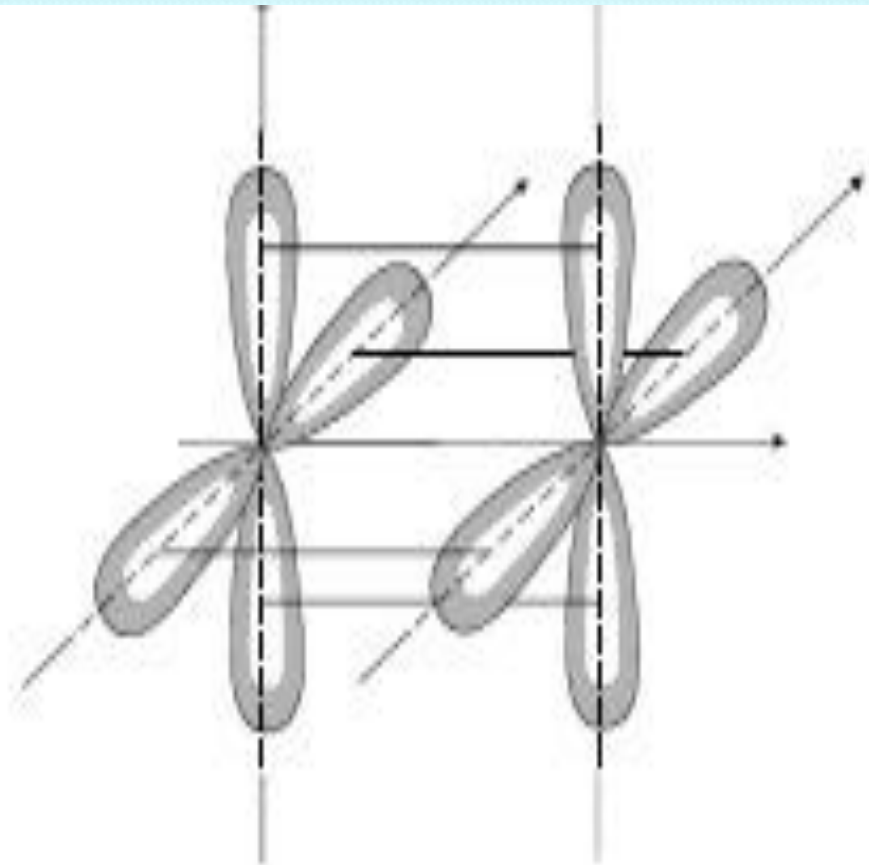
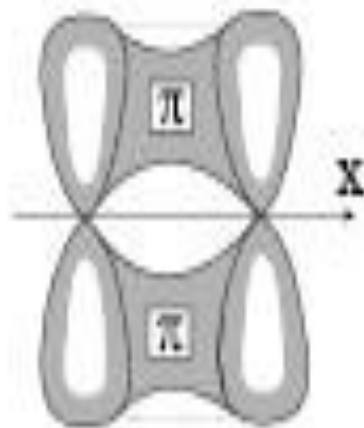
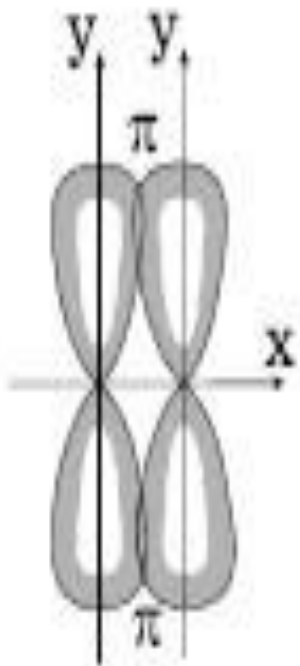
три вида: σ -, π - и δ -связи

- **σ -связь** осуществляется при перекрывании облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов, при этом максимальная электронная плотность достигается в межъядерном пространстве и имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры атомов.
- **π -связи** возникают при перекрывании электронных облаков над и под линией, соединяющей центры атомов. Суммарные электронные облака также симметрично расположены относительно этой оси, но они не имеют цилиндрической симметрии, как в случае σ -связи. В силу своего пространственного расположения π -связь образуют электроны на таких парах орбиталей как $p_Y - p_Y$, $p_Z - p_Z$, $p_Y - d_{XY}$.
- **δ -связь** образуют только d -электроны за счет перекрывания всех четырех своих лепестков электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. Такое возможно, когда в образовании связи участвуют $d_{XY} - d_{XY}$, $d_{XZ} - d_{XZ}$, $d_{YZ} - d_{YZ}$ -электроны.

Пример образования σ -связи



Примеры образования π - и δ -связей



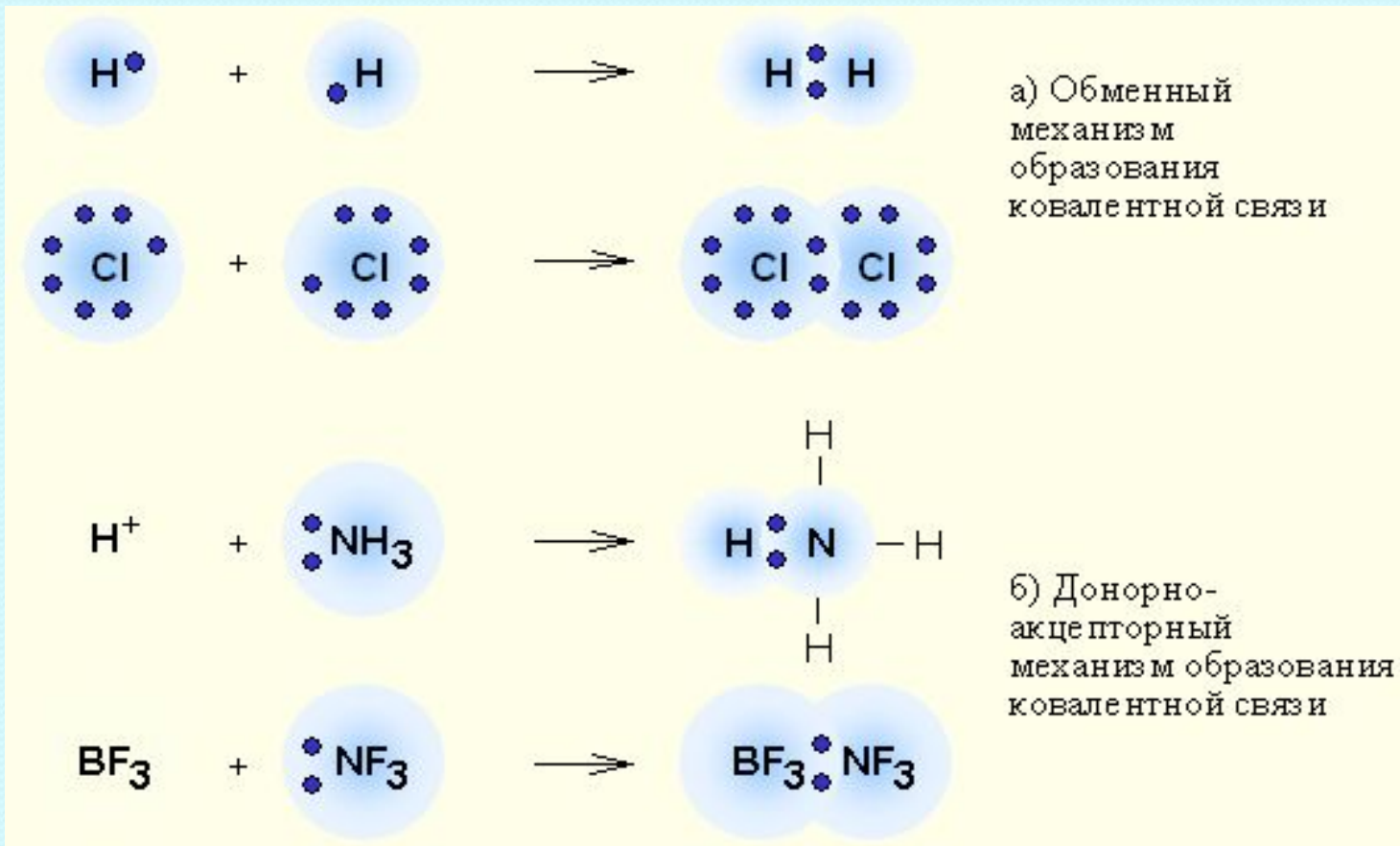
СВЯЗЬ

Методы описания природы ковалентной связи

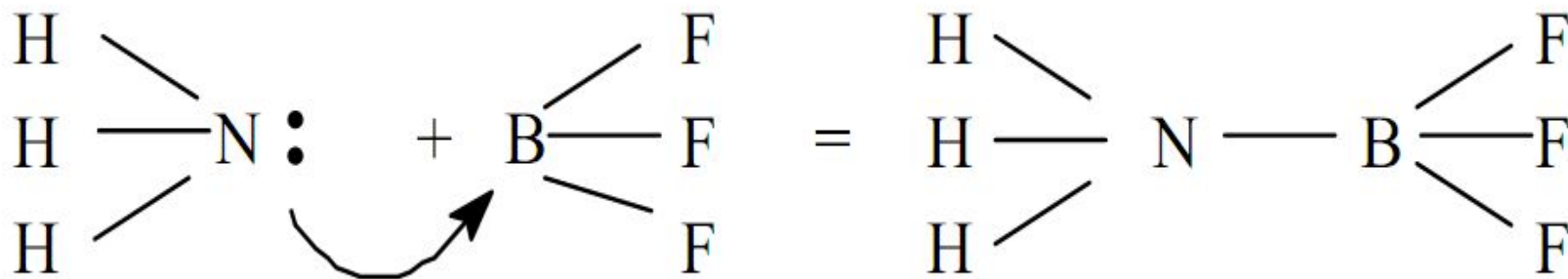
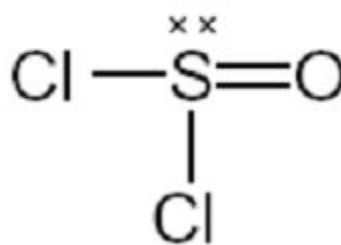
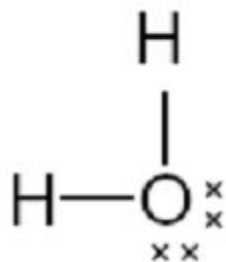
- 1. Теория Льюиса – Косселя** (построение структурных, электроно-графических формул молекул и ионов, определение геометрии по методу ОВЭП)
- 2. Метод валентных связей (МВС)** (объяснение насыщенности ковалентной связи и валентных возможностей атомов, геометрии молекул, полярности и поляризуемости молекул)
- 3. Метод молекулярных орбиталей (ММО)** (объяснение устойчивости молекул и ионов, магнитных свойств, спектральных свойств, окраски молекул и ионов, энергии ионизации)
 - МВС и ММО основаны на квантово-механических расчетах и дополняют друг друга

Теория Льюиса – Косселля

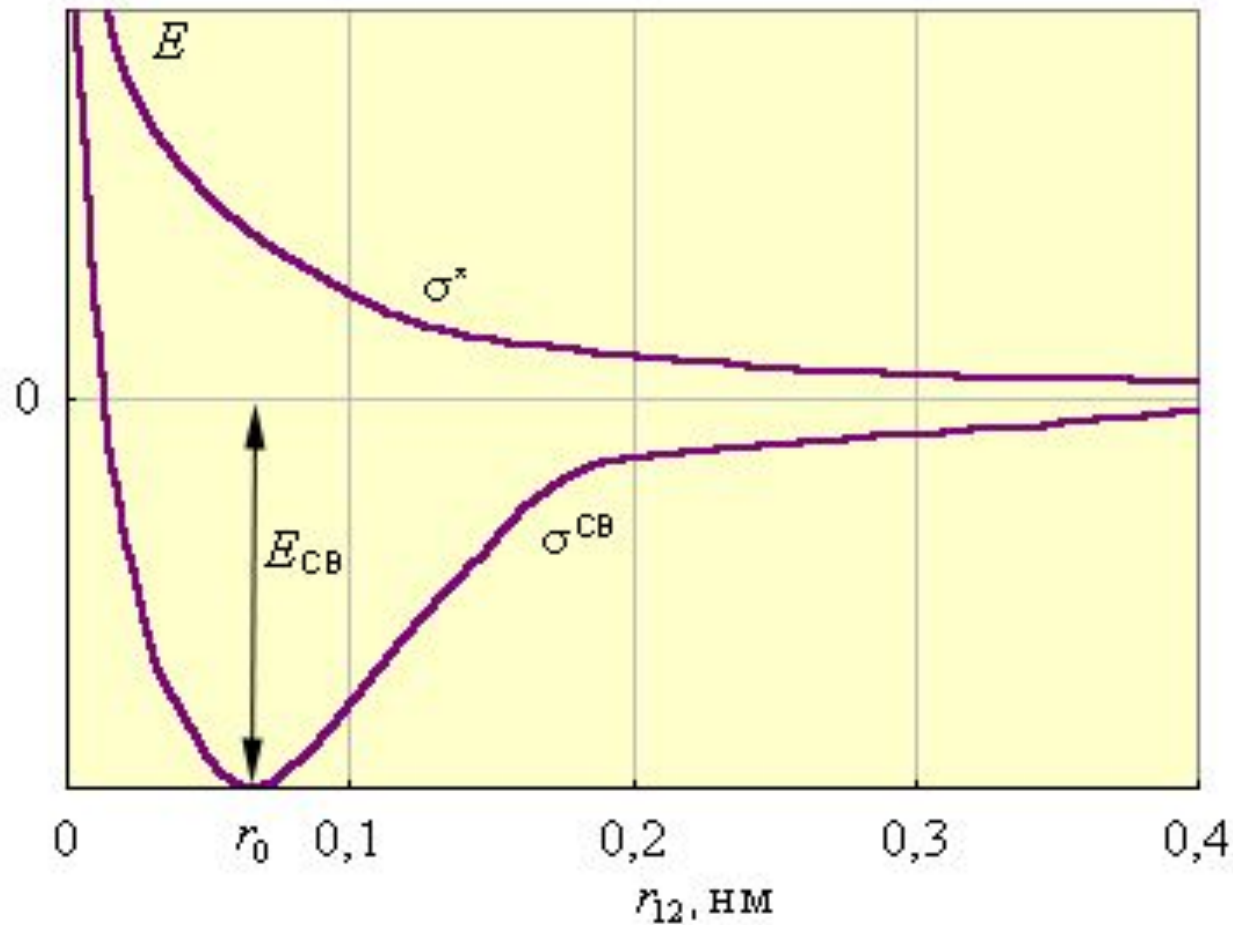
правило октета: при образовании связи атом стремится приобрести конфигурацию благородного газа



Электроннографические формулы молекул



Изменение потенциальной энергии системы из 2х атомов водорода H-H как функции расстояния между ними



Образование химической связи в молекуле H_2

Силы притяжения

между ядрами одного атома и электронами другого.



Силы отталкивания

между ядрами и электронами атомов.



H



H

Образование химической связи в молекуле H_2

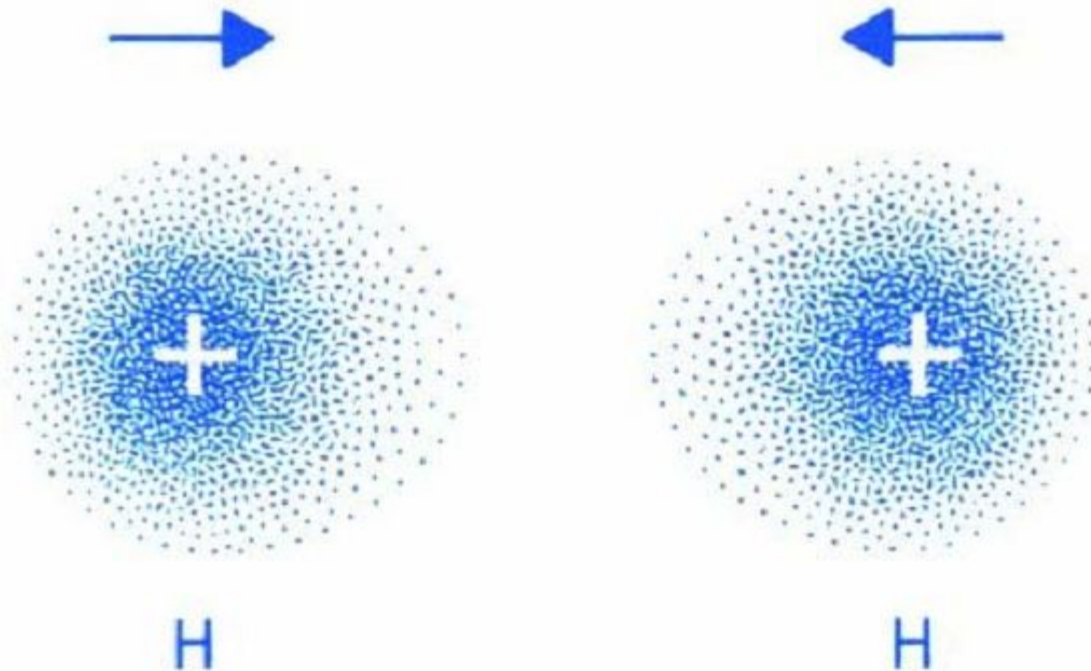
Силы притяжения

между ядрами одного атома и электронами другого.



Силы отталкивания

между ядрами и электронами атомов.



Образование химической связи в молекуле H_2

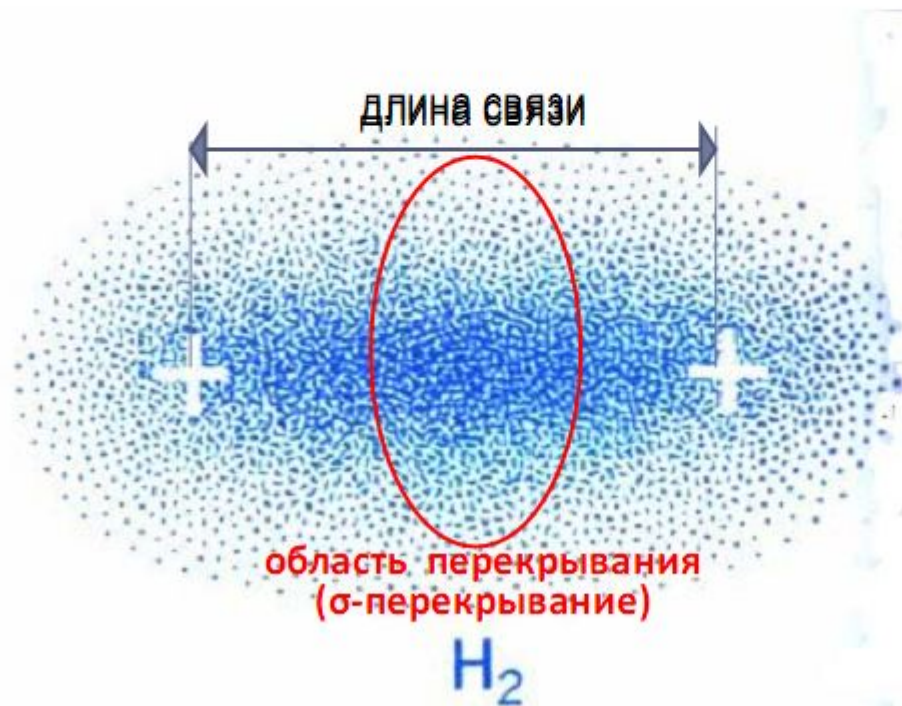
Силы притяжения

между ядрами одного атома и электронами другого.



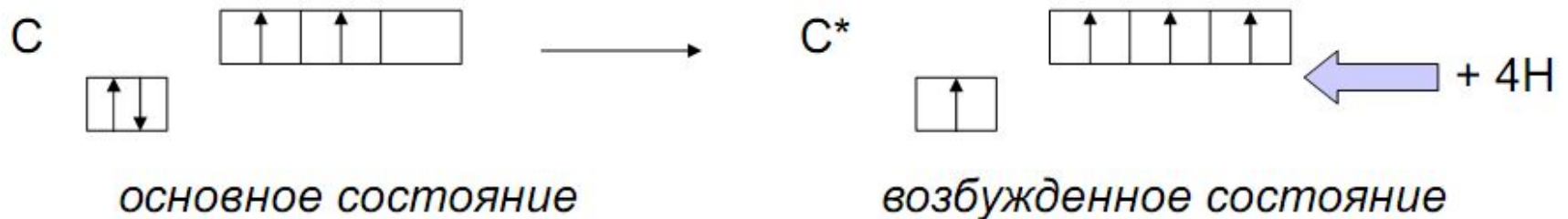
Силы отталкивания

между ядрами и электронами атомов.



Направленность связи

Ковалентная связь образуется в направлении между атомами



Понятие о гибридизации

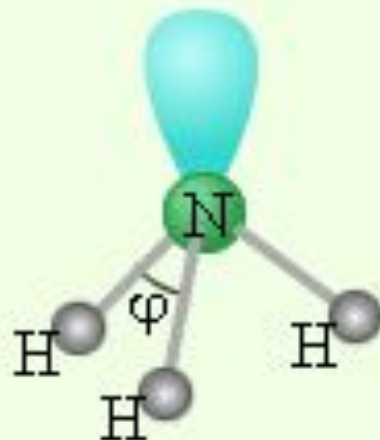
sp:	180°	BeH ₂	гантель
sp ² :	120°	BCl ₃	треугольник
sp ³ :	109°28'	CH ₄	тетраэдр

Геометрическая форма молекул

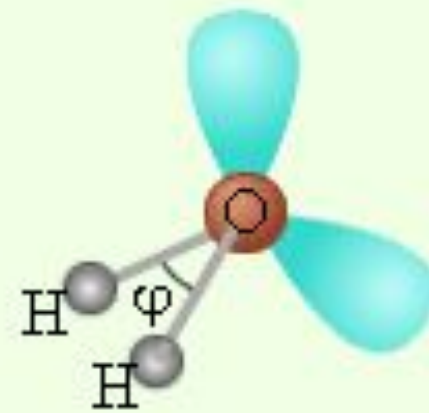
Полярность молекул



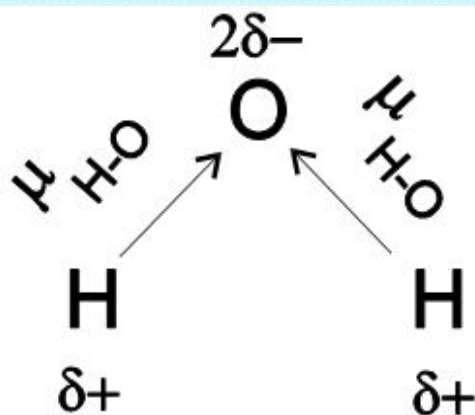
$$\varphi = 109,5^\circ$$



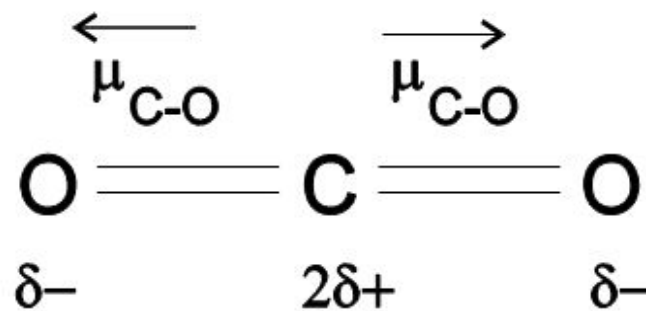
$$\varphi = 107,3^\circ$$



$$\varphi = 104,5^\circ$$



$$D > 0$$



$$D = 0$$

Классификация видов химической связи по распределению электронной плотности

- 1) *ковалентная неполярная*
- 2) *ковалентная полярная связь*
- 3) *ионная*

1. Метод Валентных Связей

2. Метод Молекулярных Орбиталей МВС и ММО

Электронная пара, образующая химическую связь находится в общем пользовании двух ядер. В этом случае движение каждого электрона будет описываться новой **волновой функцией, являющейся решением уравнения Шредингера для этой системы.**

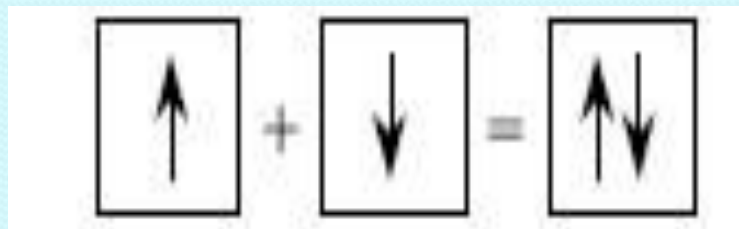
Эта волновая функция отличается от атомных функций и называется **молекулярной функцией, соответствующей определенной молекулярной орбитали.**

Молекулярные орбитали характеризуются определенными значениями полной энергии системы. В молекуле, как и в атоме, существует последовательность энергетических уровней. Однако строгое решение уравнения Шредингера для них получить не представляется возможным и поэтому прибегают к приближенным методам расчета, отличающимся друг от друга способом задания молекулярной волновой функции. Наиболее широкое распространение получили **два метода**

Метод валентных связей

В методе валентных связей химическая связь рассматривается как **двухэлектронная** и **двухцентровая**, т. е. пара электронов, образующих связь, локализована в пространстве **между двумя атомами** и находится в их **общем пользовании**. Возможны **два механизма** образования общей электронной пары

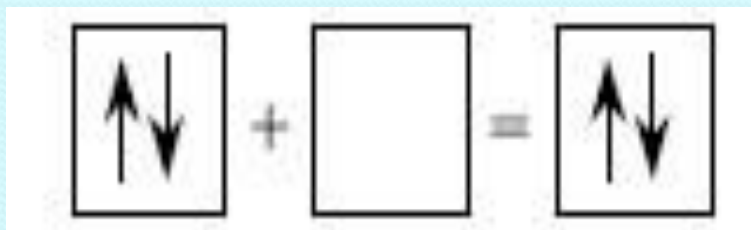
Первый называется **обменными** заключается в спаривании двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющим противоположные спины. Его можно выразить следующей схемой:



Второй механизм, называемый *донорно-акцепторным*, приводит к образованию химической связи за счет предоставления одним атомом в общее пользование пары электронов, а другим – свободной орбитали

Атом, предоставляющий электронную пару, называется *донором*, а атом, имеющий свободную орбиталь, – ***акцептором***

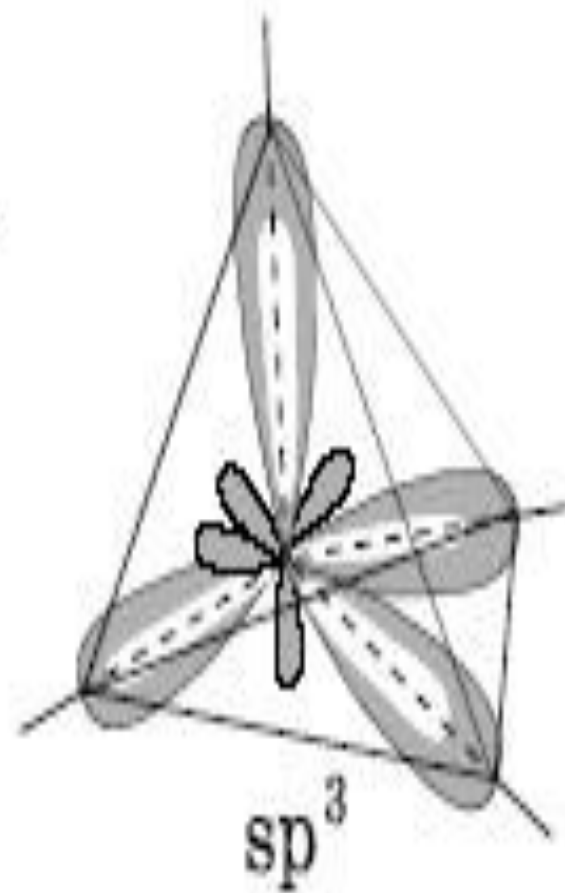
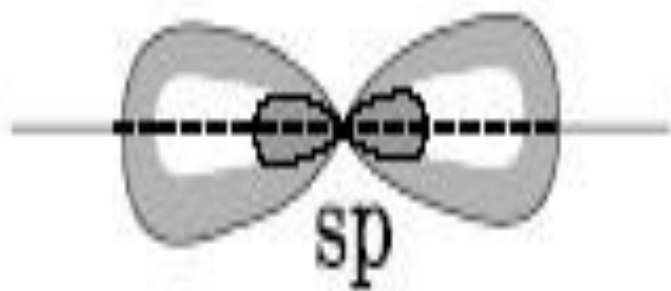
Схема образования связи в этом случае выглядит так:



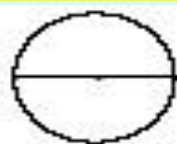
Теория гибридизации

- По правилу Гунда, в атоме появляется максимальное число неспаренных электронов. Эта гипотеза получила название **явления гибридизации**, а орбитали, образующиеся в результате усреднения энергий подуровней, называются **гибридными**
- В зависимости от того, какие орбитали участвуют в образовании гибридных орбиталей, рассматривают различные **типы гибридизации** и пространственные конфигурации образовавшихся гибридных орбиталей
- Число получившихся гибридных орбиталей должно быть равно общему числу орбиталей, вступивших в гибридизацию

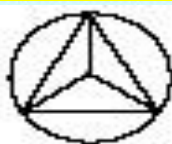
sp , sp^2 , sp^3 –гибридизация



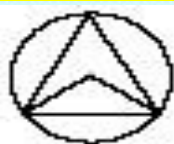
Зависимость геометрии молекул от расположения атомов и электронных пар на поверхности сферы



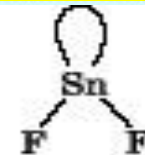
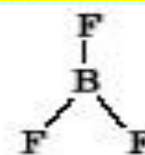
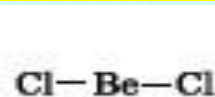
AX_2



AX_3



AX_2E



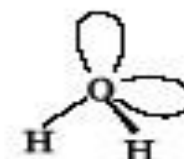
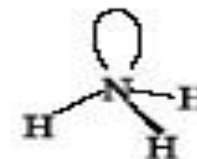
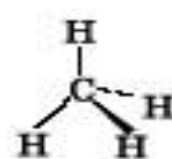
AX_4



AX_3E



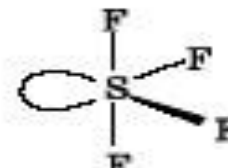
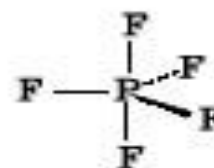
AX_2E_2



AX_5



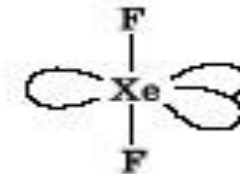
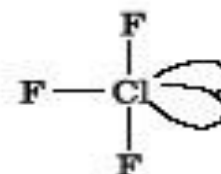
AX_4E



AX_3E_2



AX_2E_3



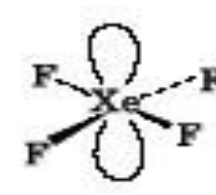
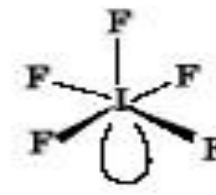
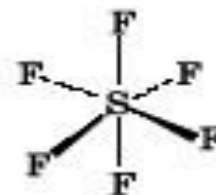
AX_6



AX_5E



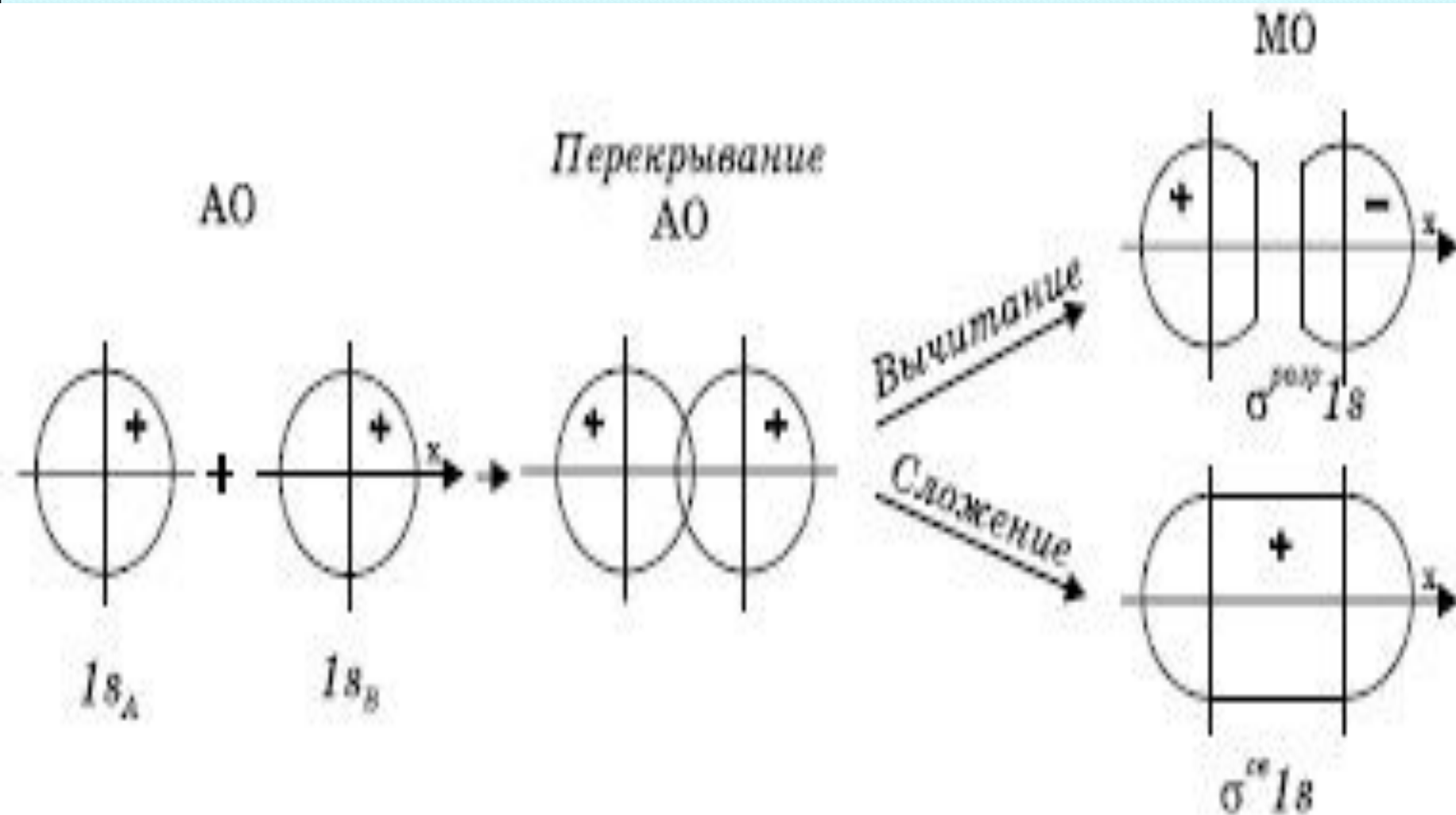
AX_4E_2



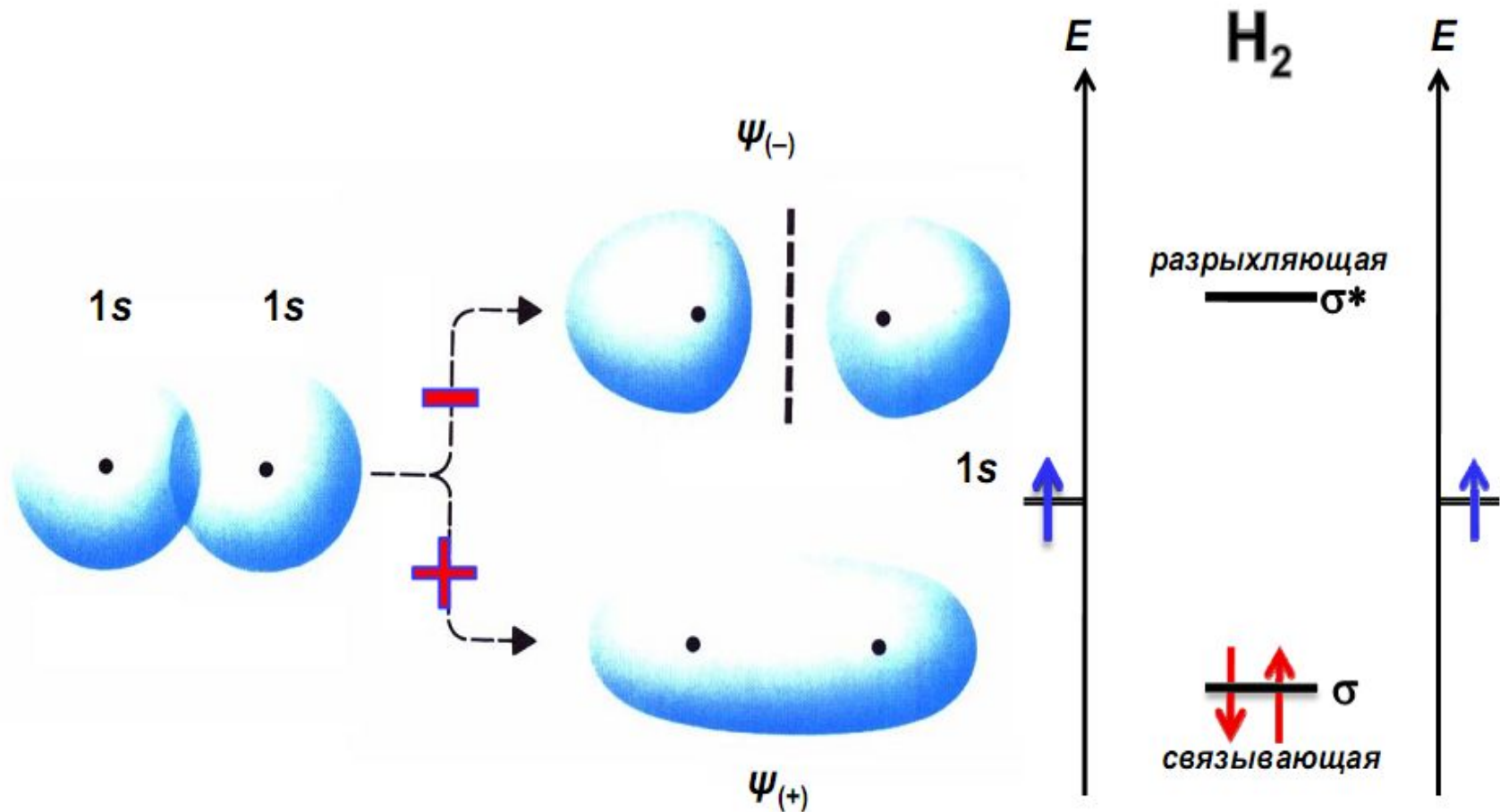
Недостатки метода Валентных Связей

1. Не объясняет магнитные свойства молекул
2. Не рассматривается связь, образованную другим числом электронов (меньше 2)
3. Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул
4. Не объясняет образование электронодефицитных и электроноизбыточных молекул

и разруляющей Молекулярных Орбиталей.



МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

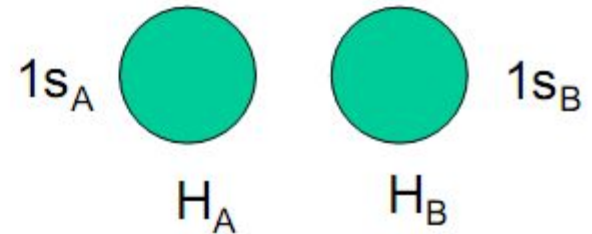


Связывающие и разрыхляющие МО

Для молекулы H_2

1) $c_A^2 + c_B^2 = 1$; $c_A = c_B = 1$

$\Psi_+ = \varphi_A + \varphi_B$ связывающая МО



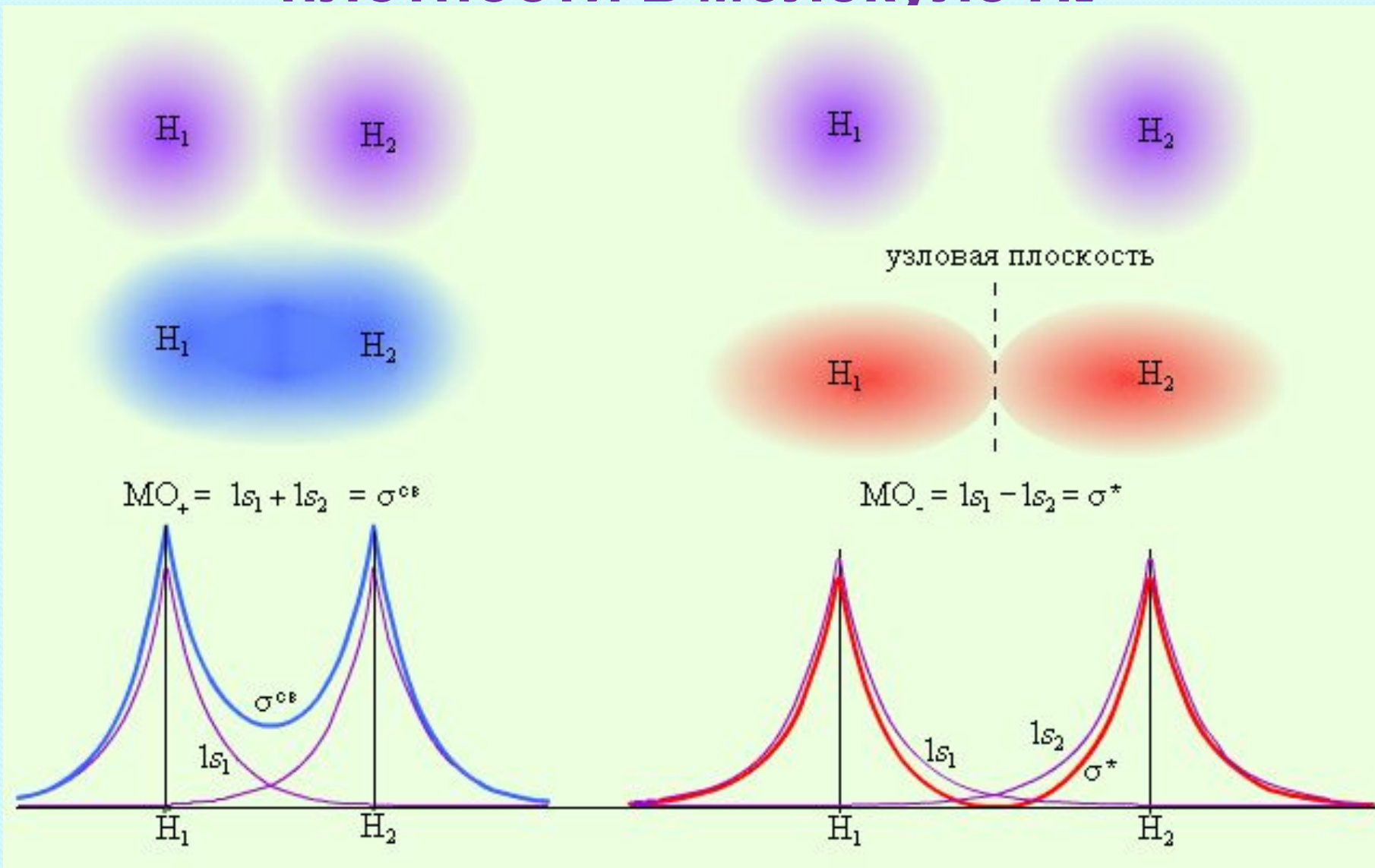
2) $c_A^2 + c_B^2 = 1$; $c_A = 1; c_B = -1$

$\Psi_- = \varphi_A - \varphi_B$ разрыхляющая МО

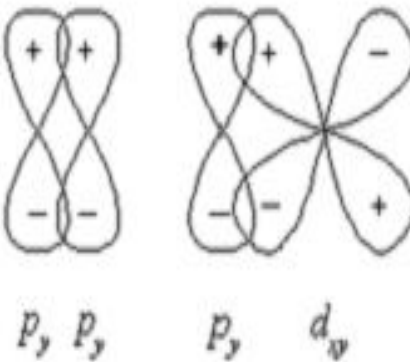
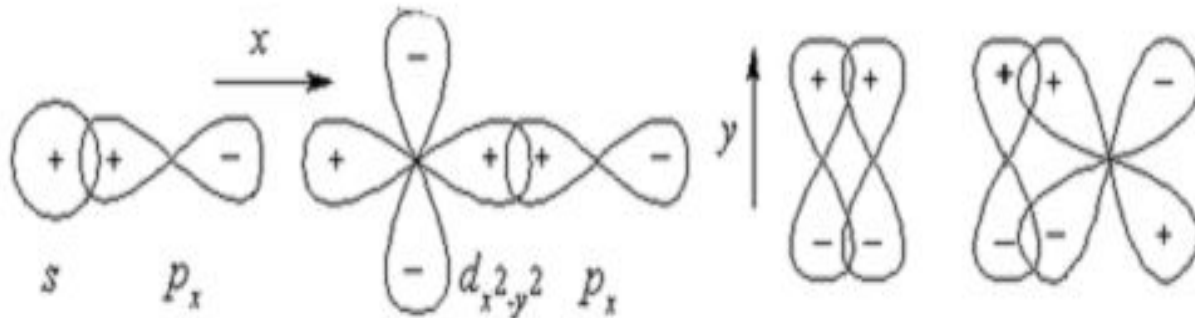
Связывание: положительное перекрывание АО
конструктивная интерференция

Разрыхление: отрицательное перекрывание АО
деструктивная интерференция

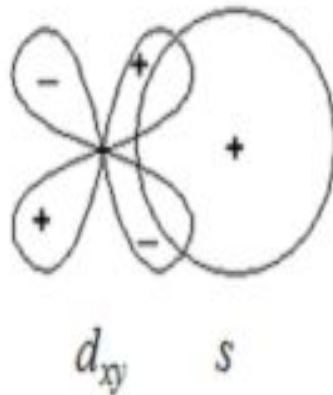
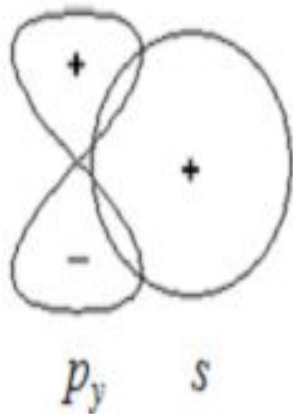
Распределение электронной плотности в молекуле H_2



Перекрывание АО

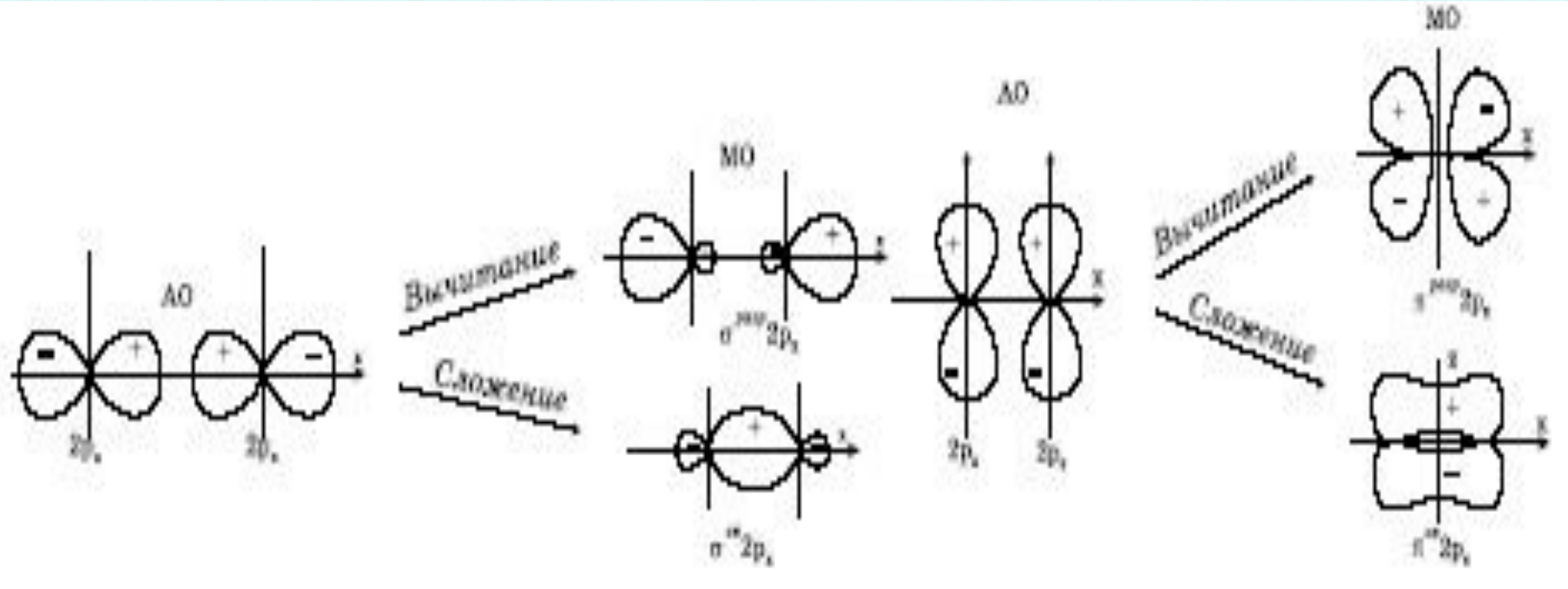


Эффективное

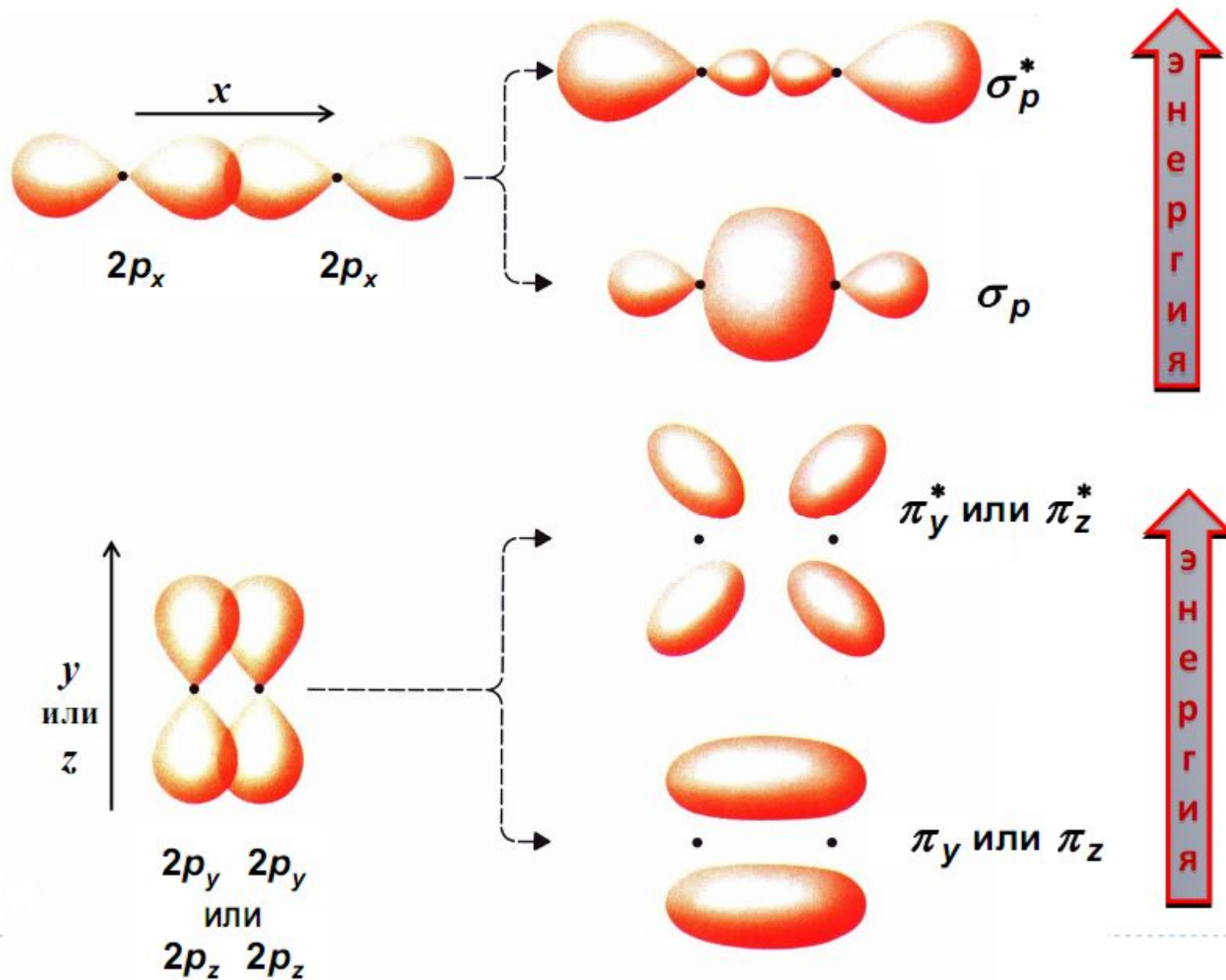


Неэффективное

Схема образования связывающих и разрыхляющих МО для 2p-атомных орбиталей



ПЕРЕКРЫВАНИЕ ОРБИТАЛЕЙ p -ТИПА



Образование σ и π СВЯЗИ

(С учетом взаимодействия s и p атомных орбиталей)

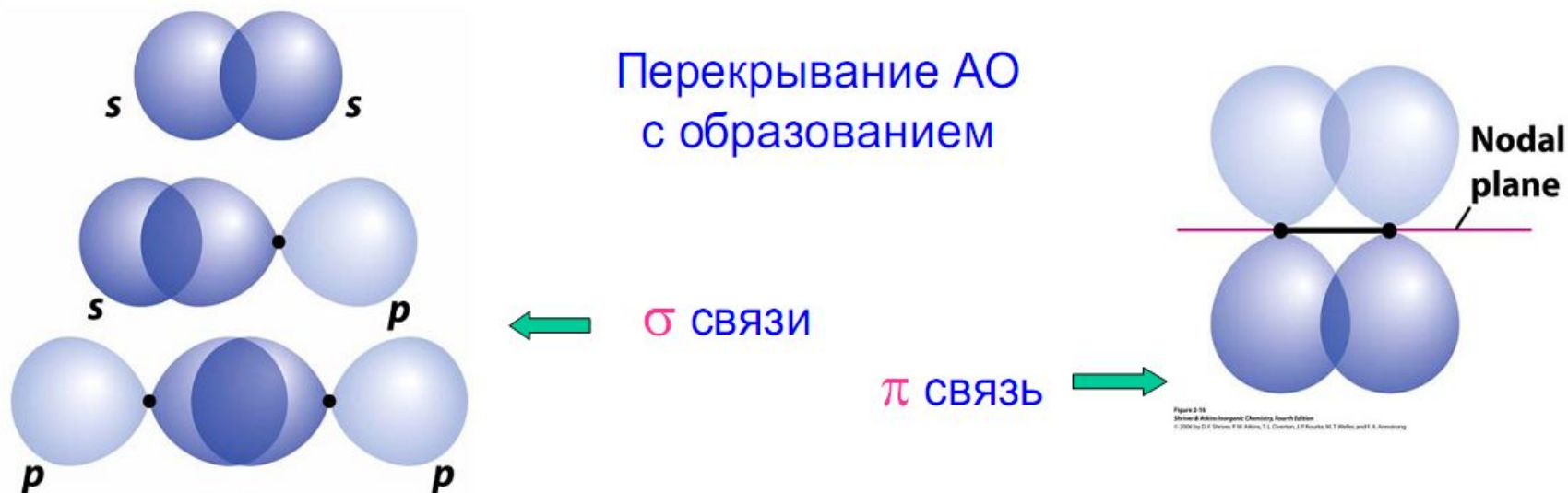
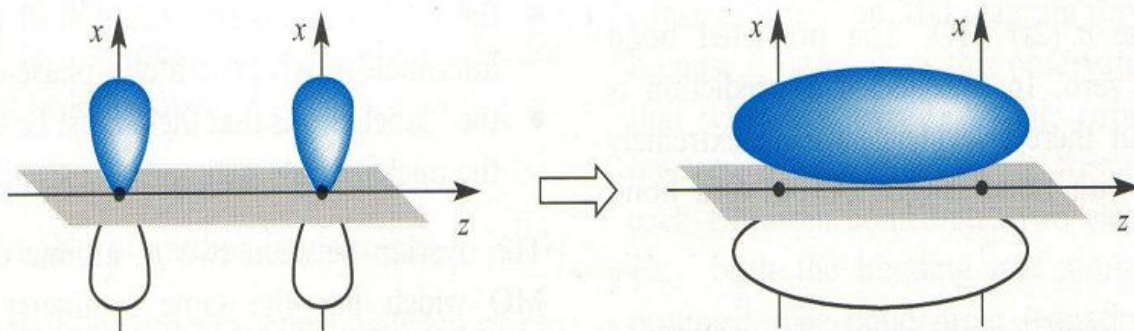


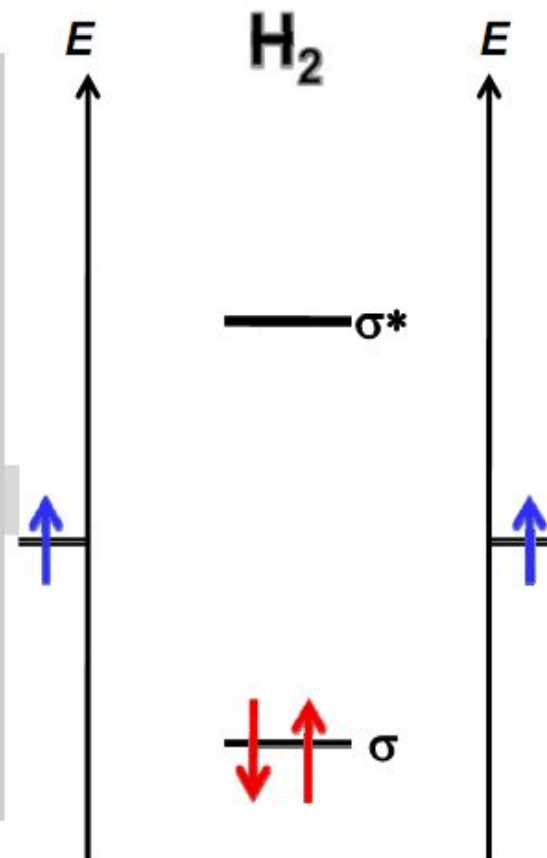
Figure 2-15
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Welch, and F. A. Armstrong

Схема образования
связывающей π МО в
результате перекрывания
двух p АО



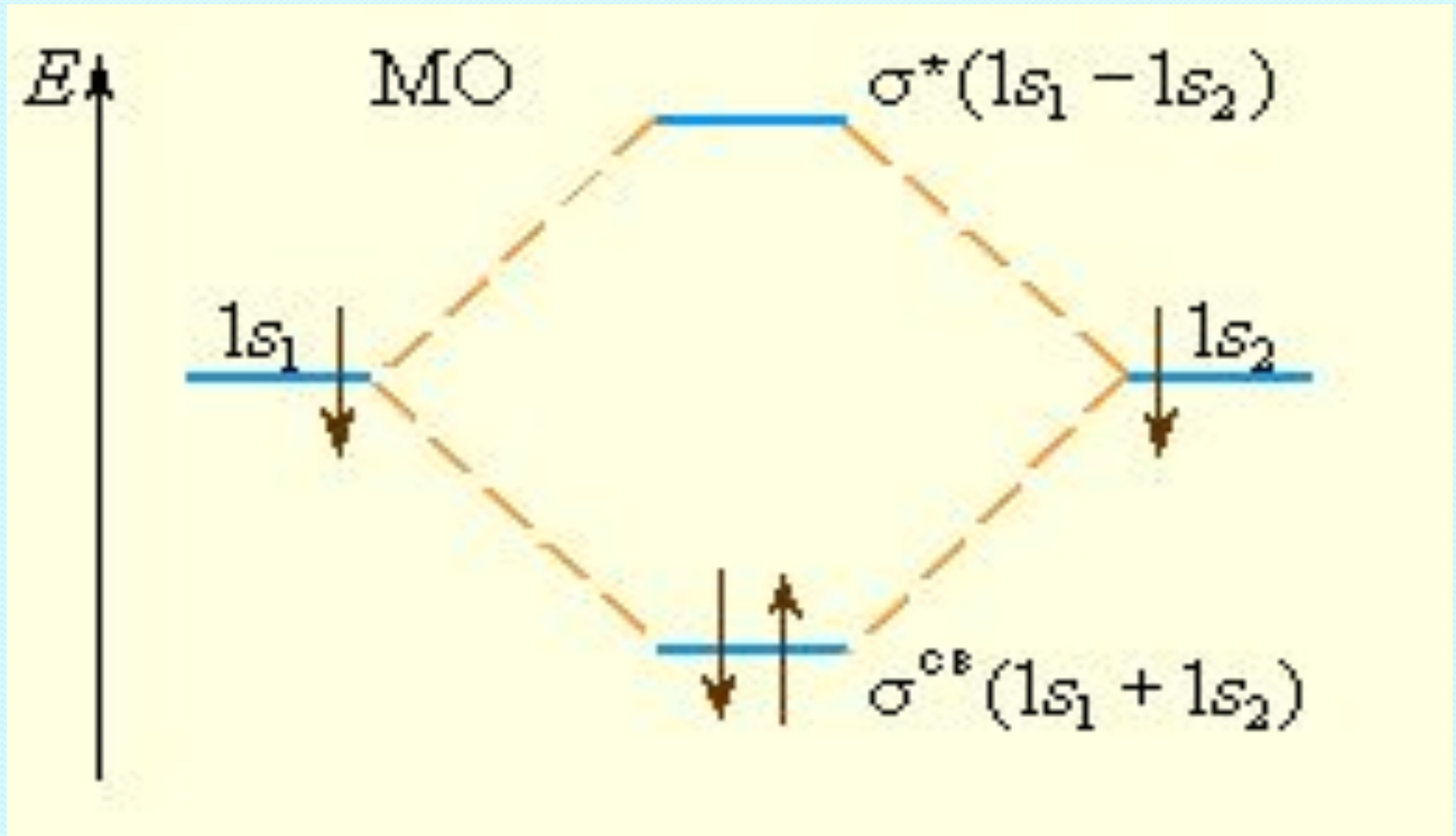
МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1. МО образуются при перекрывании АО.
2. Число образующихся МО равно числу АО, принимающих участие в образовании связи.
3. Энергии связывающих МО ниже энергий АО, энергии разрыхляющих МО — выше энергий АО, принимающих участие в образовании связи.
4. Электроны размещаются на МО согласно принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.
5. **Химическая связь между атомами образуется, если число электронов на связывающих МО больше числа электронов на разрыхляющих МО**
(Кратность связи $n = \frac{1}{2}(N_{\text{св.}} - N_{\text{разр.}})$)

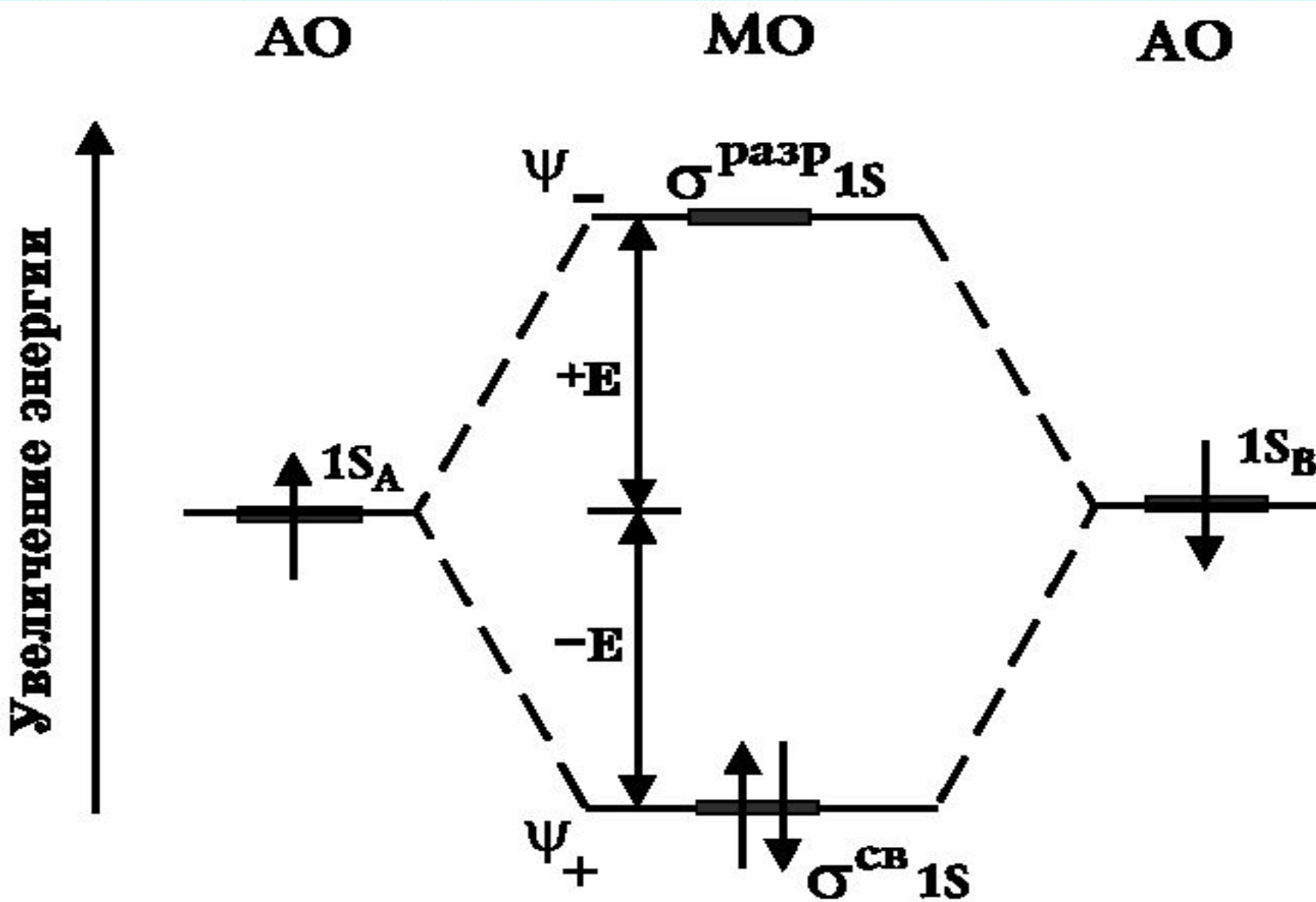


$$E_{\text{св.}} = 432 \text{ кДж/моль}$$

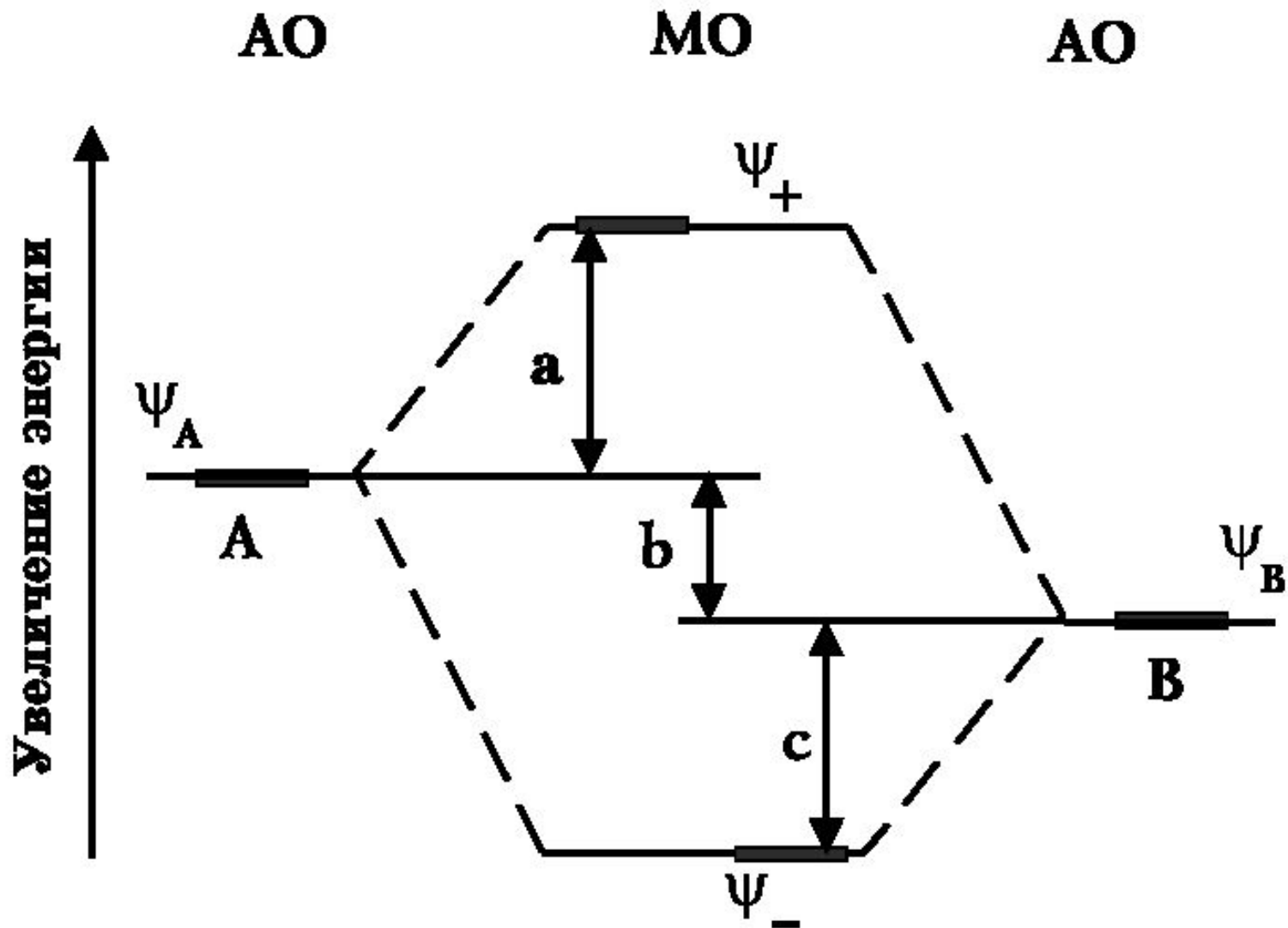
Энергетическая диаграмма АО и МО в молекуле H_2



Энергетическая диаграмма МО для гомоядерных молекул (на примере молекулы H_2)



Энергетическая диаграмма МО для гетероядерных молекул



Описание молекулы по методу МО

1. Определить, какие АО перекрываются и образуют МО

2. Построить энергетическую диаграмму МО молекулы (иона)

3. Распределить электроны по МО в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Гунда

4. Рассчитать порядок связи и оценить устойчивость молекулы (иона)

5. Предположить магнитные свойства молекулы (иона)

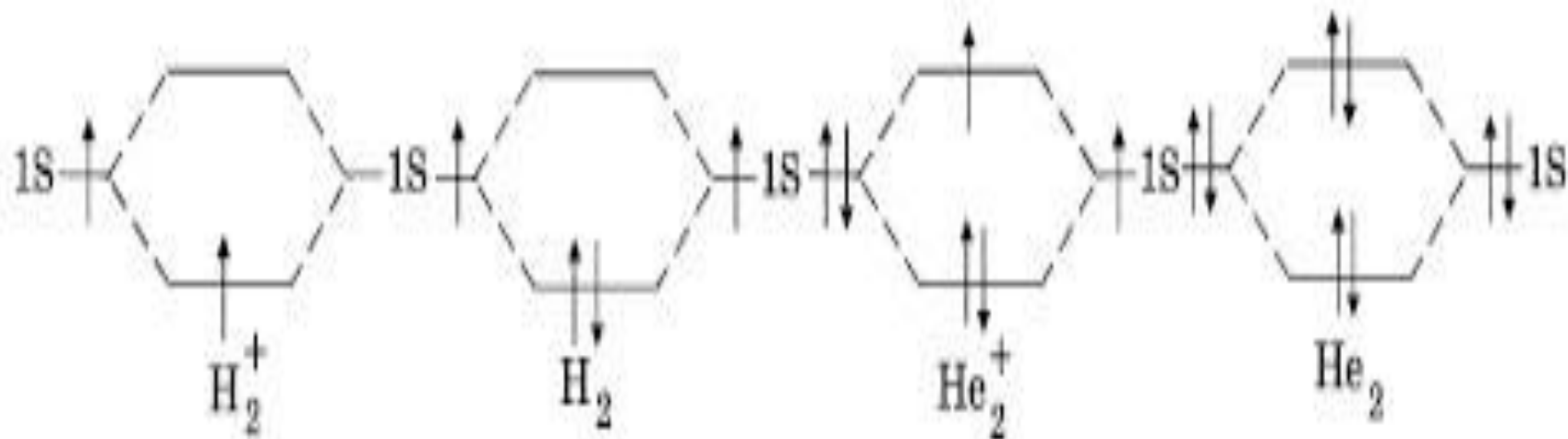
6. Сравнить энергию ионизации молекулы (иона) и исходных атомов

7. Спектральные свойства молекулы (иона)

двухатомных молекулах и ионах элементов 1 периода

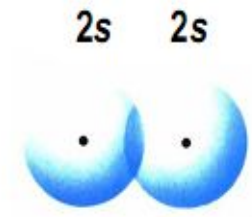
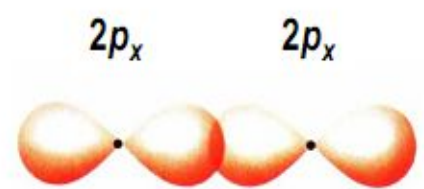
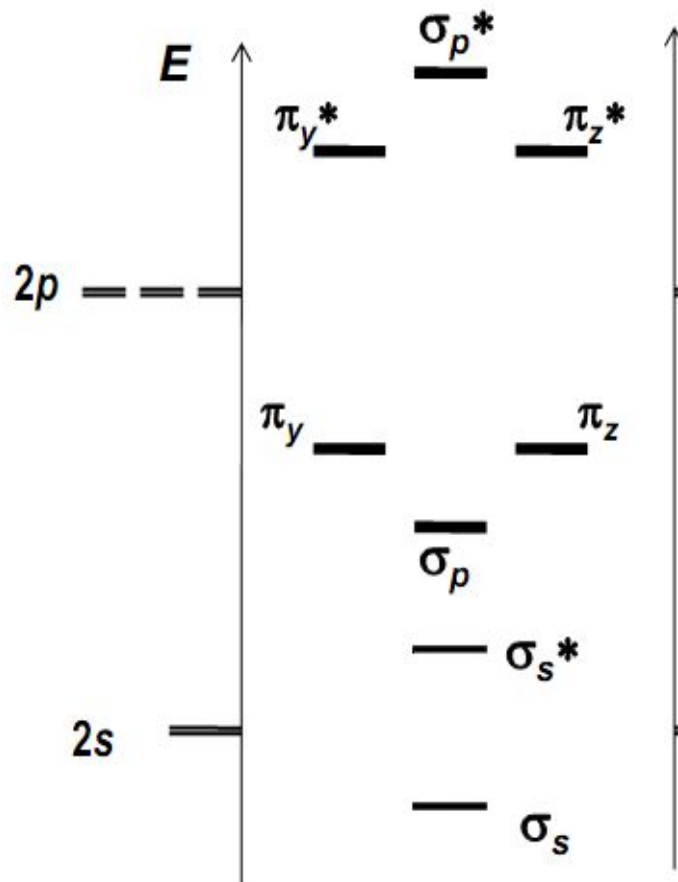
Молекулярные параметры	Молекулы и молекулярные ионы			
МО	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
σ^*	—	—	\downarrow	$\downarrow \uparrow$
$\sigma_{св}$	\downarrow	$\uparrow \downarrow$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \uparrow$
$E_{св},$ кДж·моль ⁻¹	256	435	230	0
Длина связи, r^0 , нм	0,106	0,075	0,108	—
Порядок связи	0,5	1	0,5	0

Энергетические диаграммы элементов I-го периода

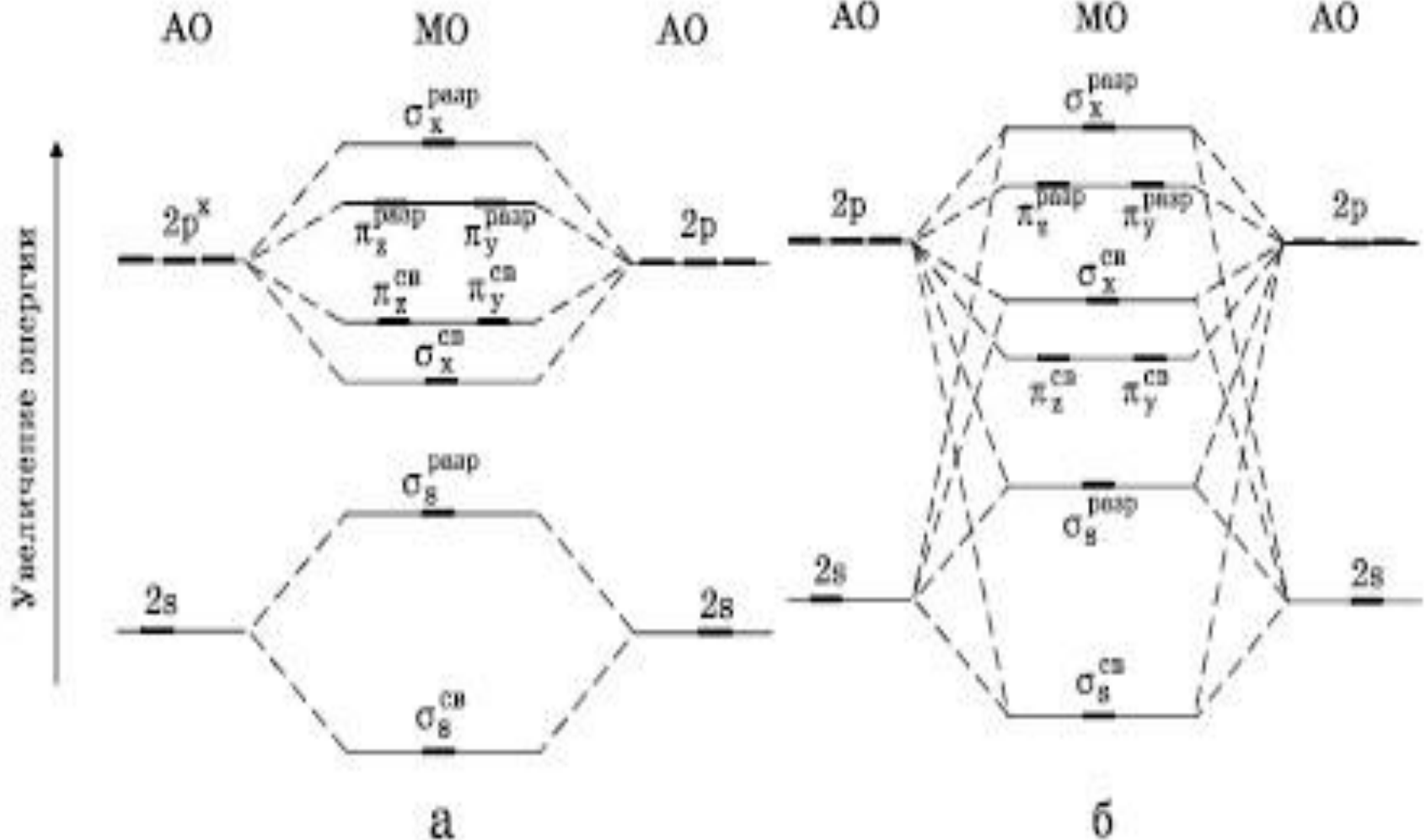


Энергетическая диаграмма МО гомоядерных молекул 2-го периода ($E_{2p} - E_{2s} > 15$ эВ)

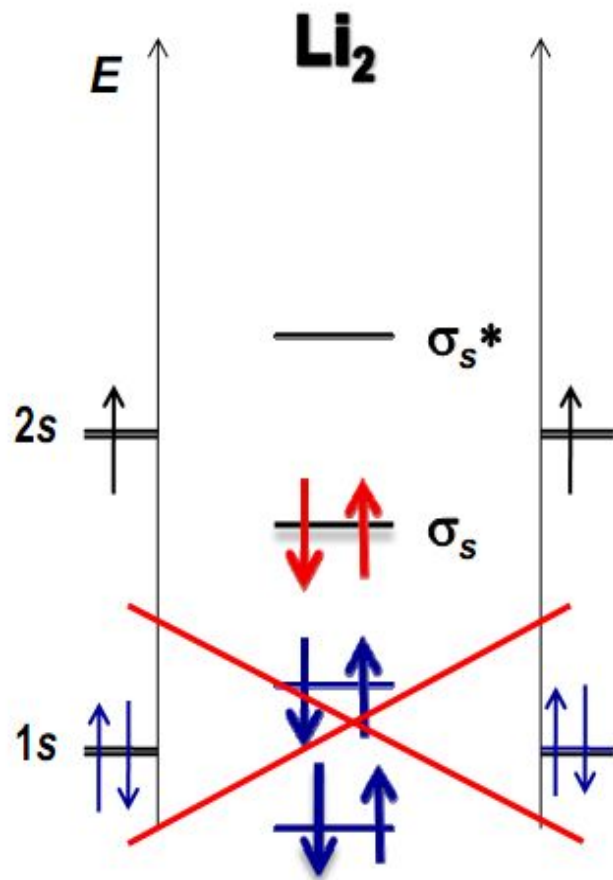
O	17 эВ
F	23 эВ



молекул при значительном и незначительном энергетическом различии атомных 2s- и 2p-орбиталей

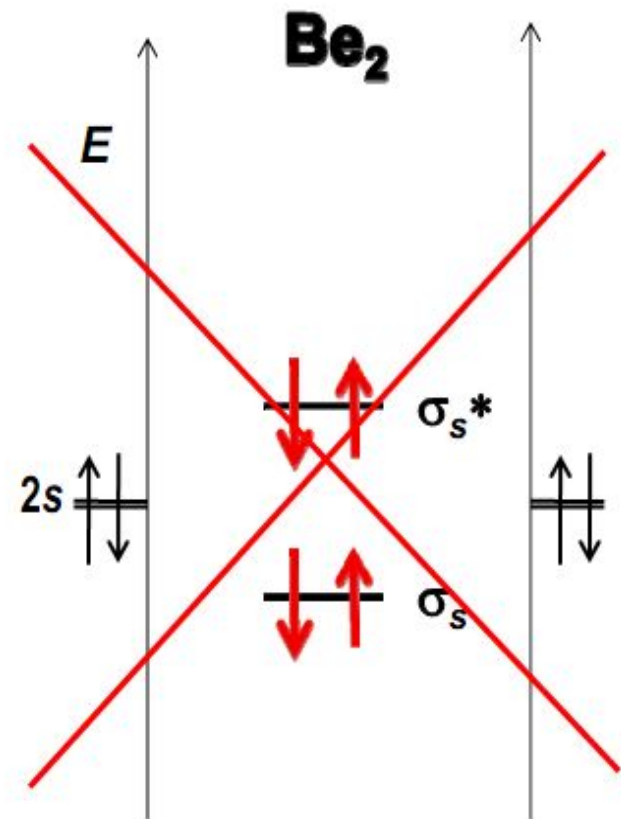
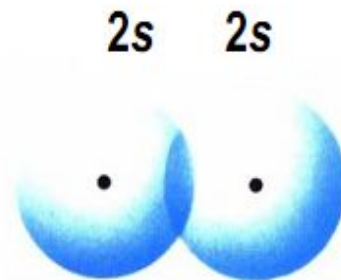


Энергетические диаграммы МО Li_2 и Be_2



$n = 1$

$E_{\text{св.}} = 99 \text{ кДж/моль}$

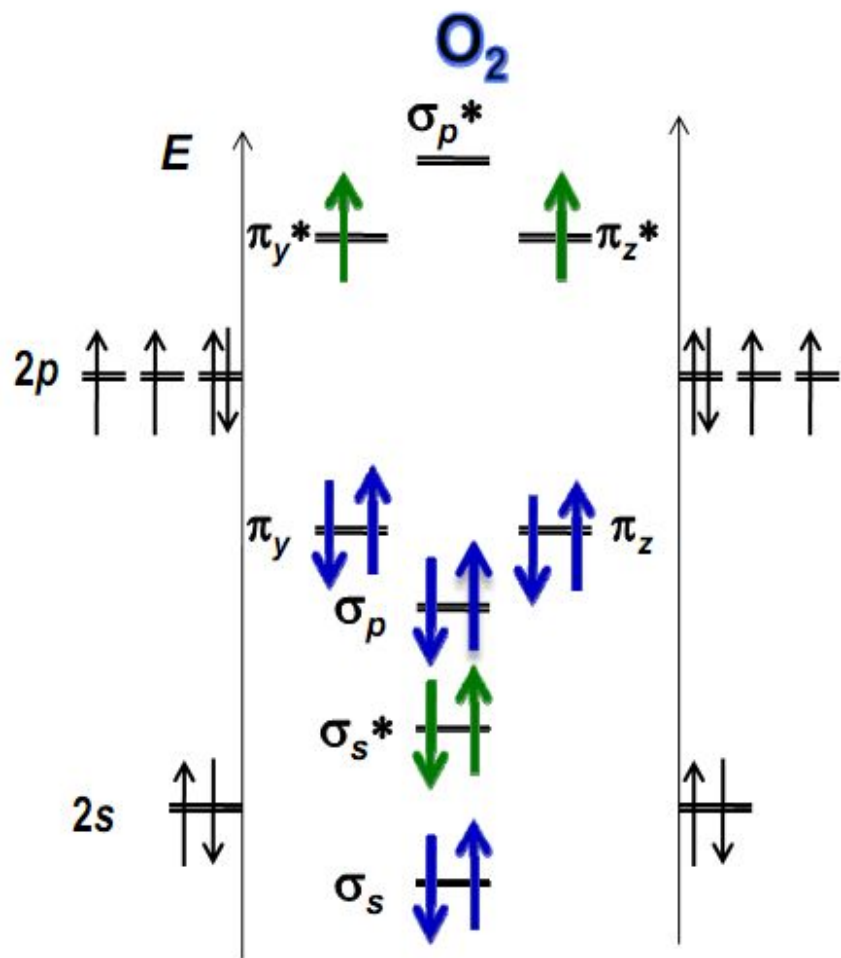


$n = 0$

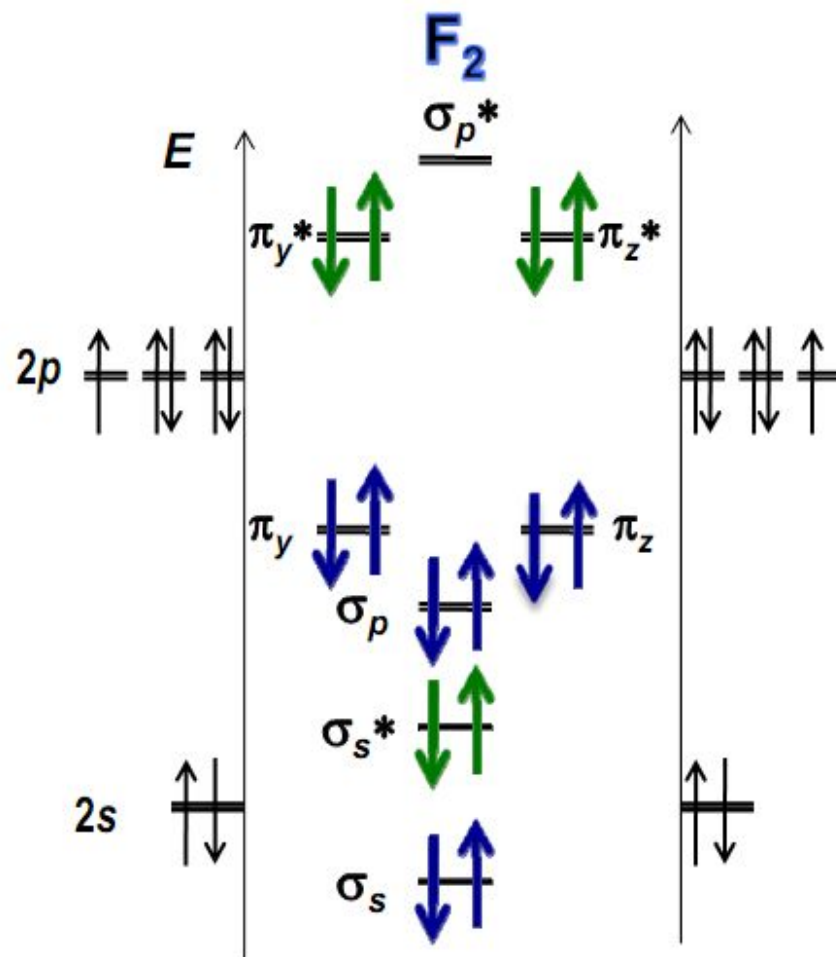
Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов элементов второго периода ПСЭМ

Молекулярные орбитали	B_2	C_2	N_2^+	N_2		O_2^+	O_2	F_2	(Ne_2)
$\sigma_x^{разр}$	—	—	—	—	$\sigma_x^{разр}$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{разр}, \pi_z^{разр}$	-----				$\pi_y^{разр}, \pi_z^{разр}$	\uparrow —	\uparrow —	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_x^{сп}$	—	—	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\pi_y^{сп}, \pi_z^{сп}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{сп}, \pi_z^{сп}$	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\sigma_x^{сп}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_g^{разр}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_g^{разр}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_g^{сп}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_g^{сп}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	2,5	3		2,5	2	1	0
Межъядерное расстояние, А	1,59	1,31	1,12	1,10		1,12	1,21	1,42	—
Энергия диссоциации, кДж/моль	288,4	627	828	940		629	494	151	—

Энергетические диаграммы МО O₂ и F₂

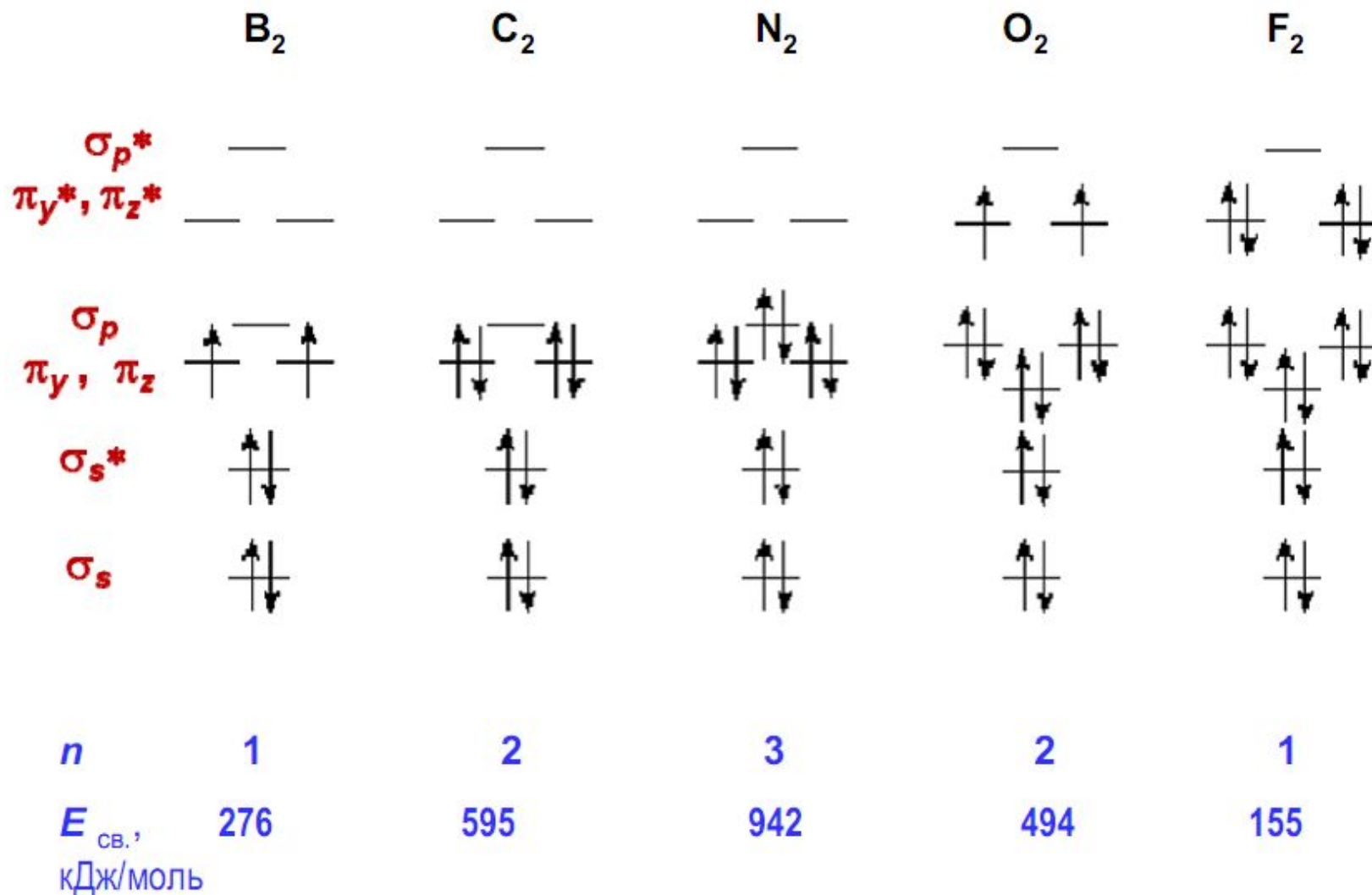


$n = 2$



$n = 1$

Энергетические диаграммы МО молекул



Свойства и электронные конфигурации двухатомных молекул элементов 2-го периода

Электронная конфигурация	Молекулы							
	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
4σ*								
2π*								
3σ								
1π								
2σ*			↓ ↓		↑	↓ ↓	↑ ↑	↑
1σ	↑	↑	↑	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑
			↑	↑	↑	↑	↑	↑
				↑	↑	↑	↑	↑
					↑	↑	↑	↑
						↑	↑	↑
							↑	↑
								↑
Кратность связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Энергия связи D_0 , кДж/моль	99	—	276	595	942	494	155	—
Межатомное расстояние r , нм	0,268	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142	—
Потенциал ионизации I_1 , эВ	5,0	—		11,4	15,58	12,08	15,69	—
Магнитные свойства	диа-магн.	—	пара-магн.	диа-магн.	диа-магн.	пара-магн.	диа-магн.	—

Молекулы 2-го периода

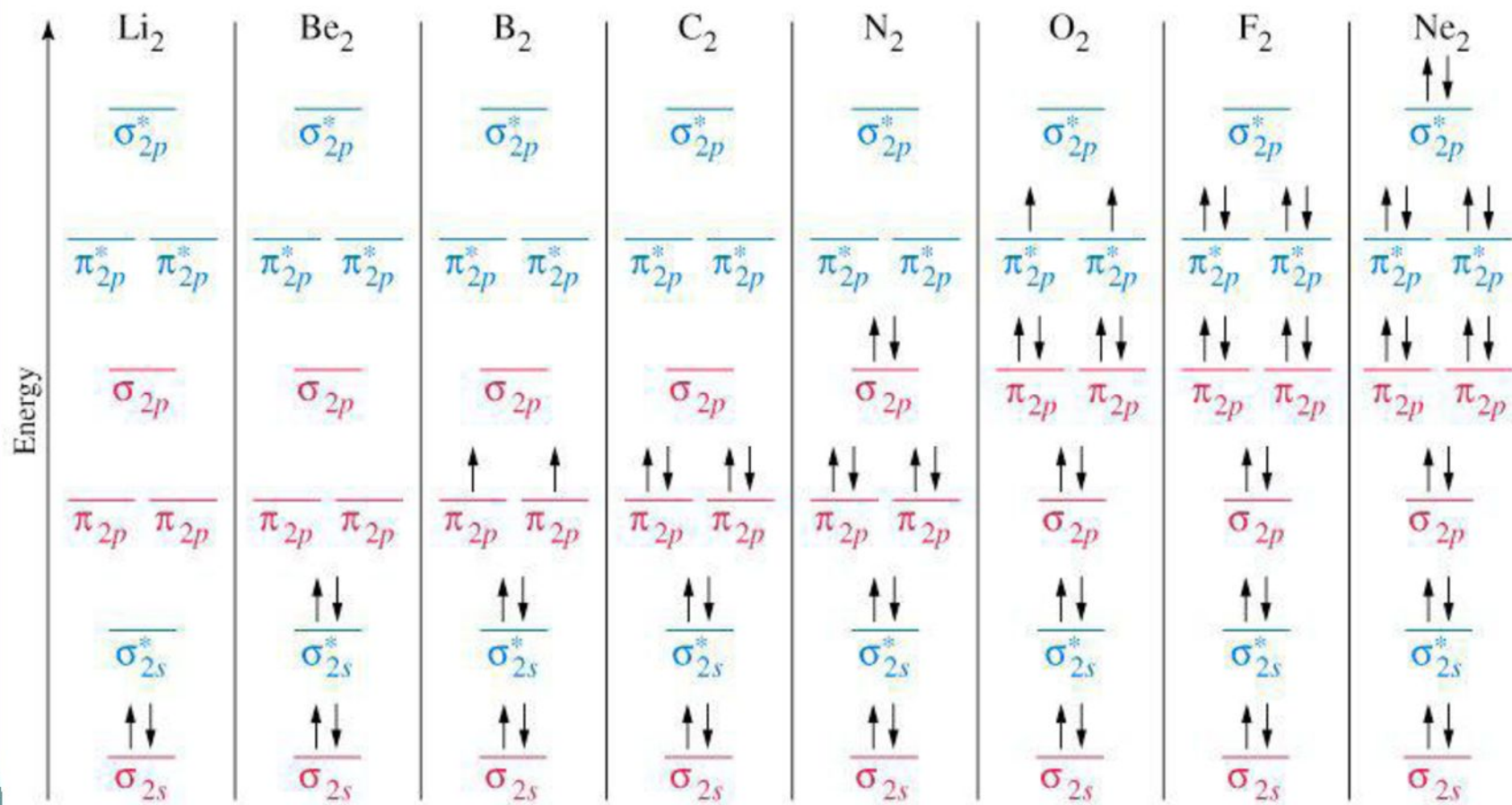
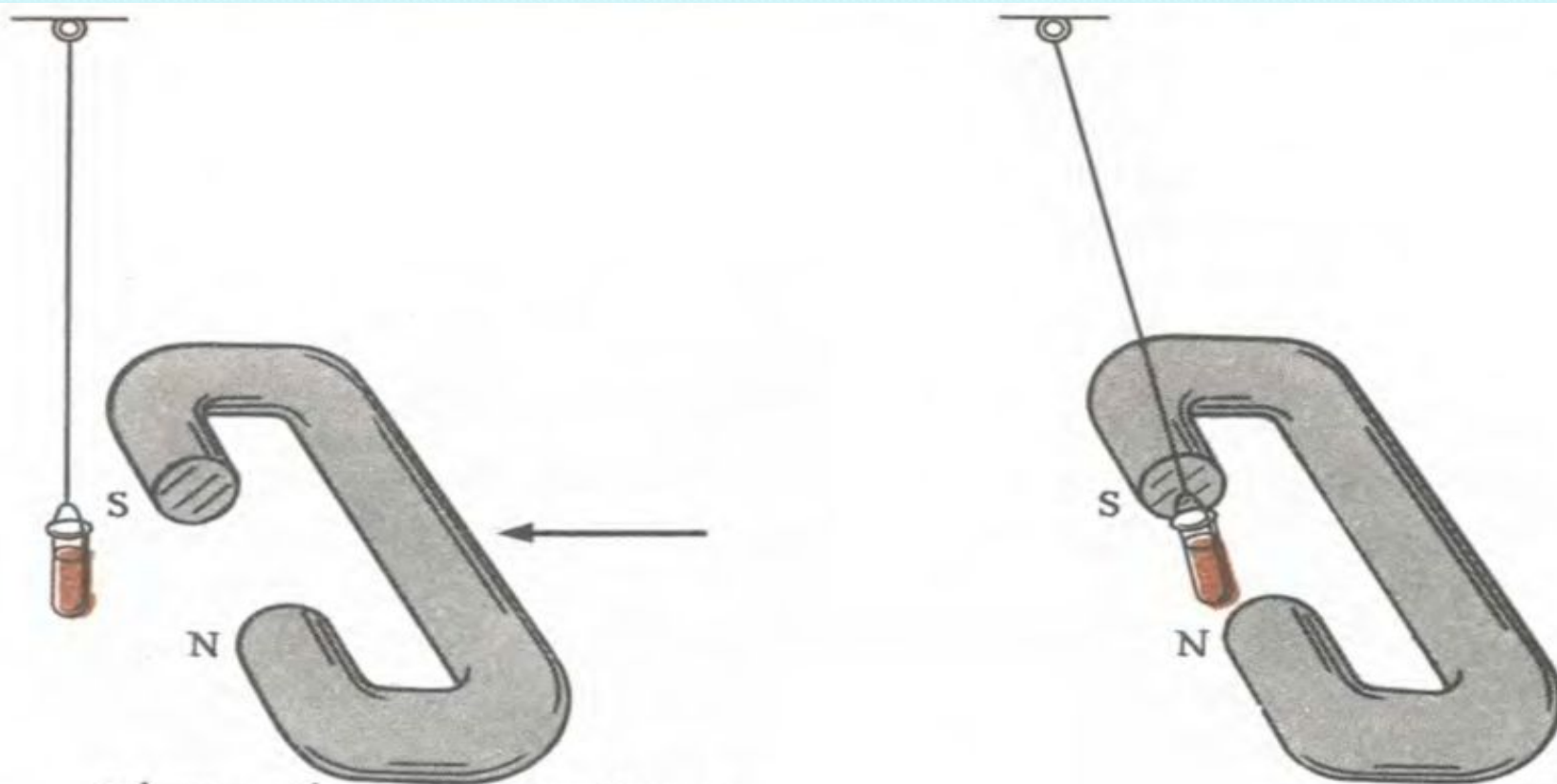


Схема эксперимента, демонстрирующего наличие парамагнитных свойств у молекулы O_2
При наложении магнитного поля образец жидкого O_2 втягивается в поле

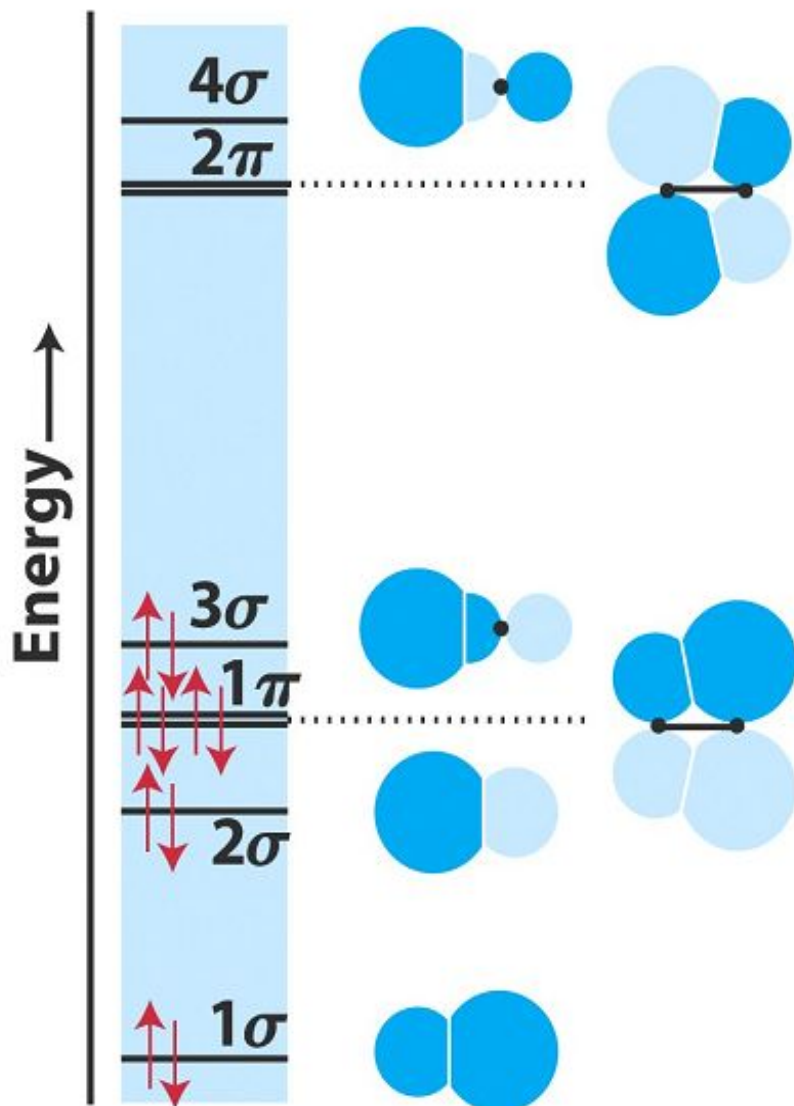


Вблизи образца O_2 создается магнитное поле

Энергетические диаграммы МО гетероядерных молекул

1. Исходные АО дают разный вклад в E св. и E разр. МО.
2. Число МО = число АО; число св.МО = число разр.МО = число АО того атома, у которого их меньше.
3. Эффективно перекрываются АО энергия которых отличаться не более чем на 20 эВ.
4. Эффективно перекрываются АО симметрия которых относительно межъядерной оси одинаковая.
5. АО не участвующие в эффективном перекрывании переходят в *несвязывающие* МО без изменения энергии.

Изоэлектронность молекул



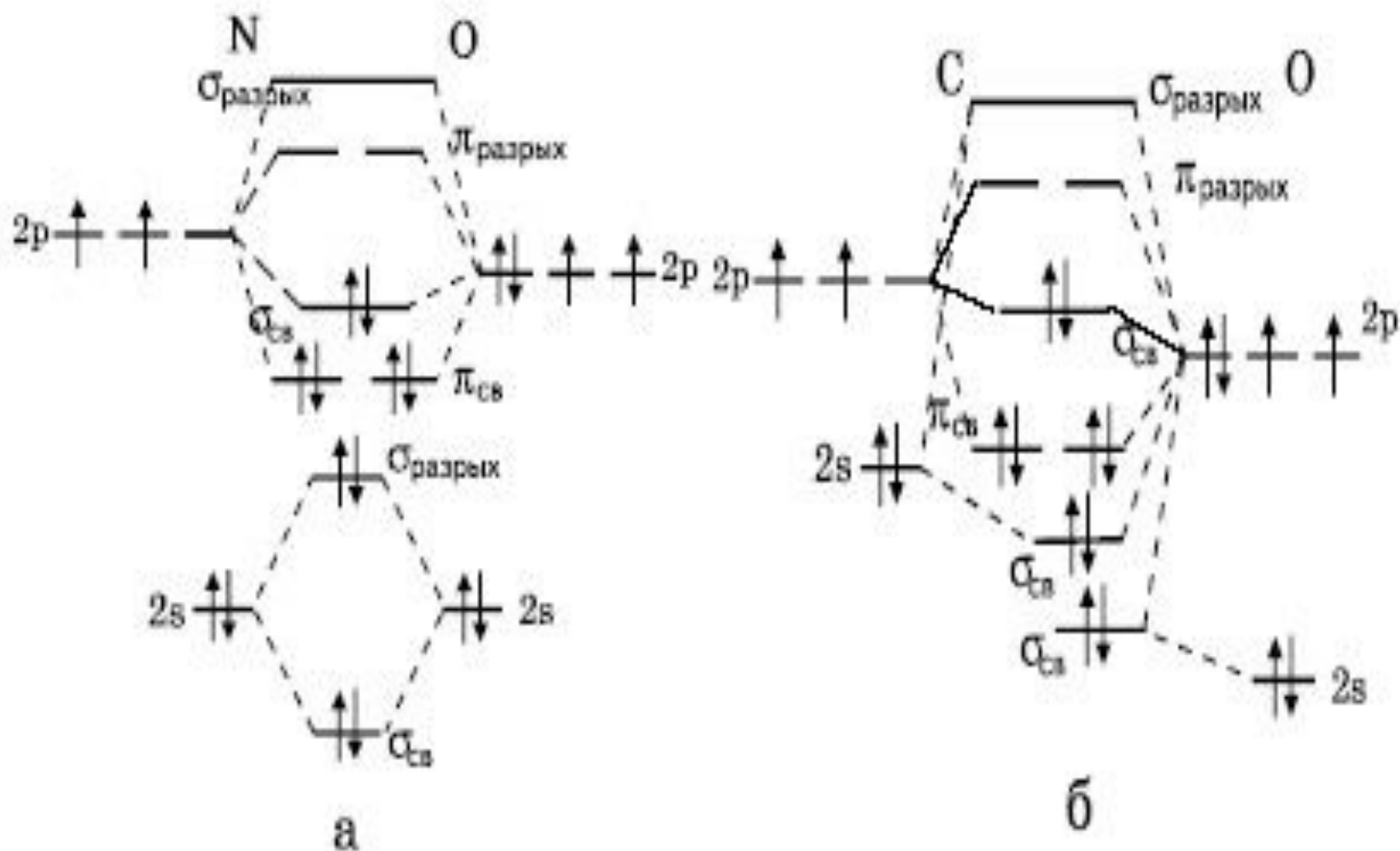
Молекулы, имеющие одинаковое число электронов на одинаковых орбиталях, называются **изоэлектронными**

Для К.С. = 3		E = (кДж/моль)		
CN ⁻	CO	NO ⁺	N ₂	C ₂ ²⁻
896	1069	1046	946	811

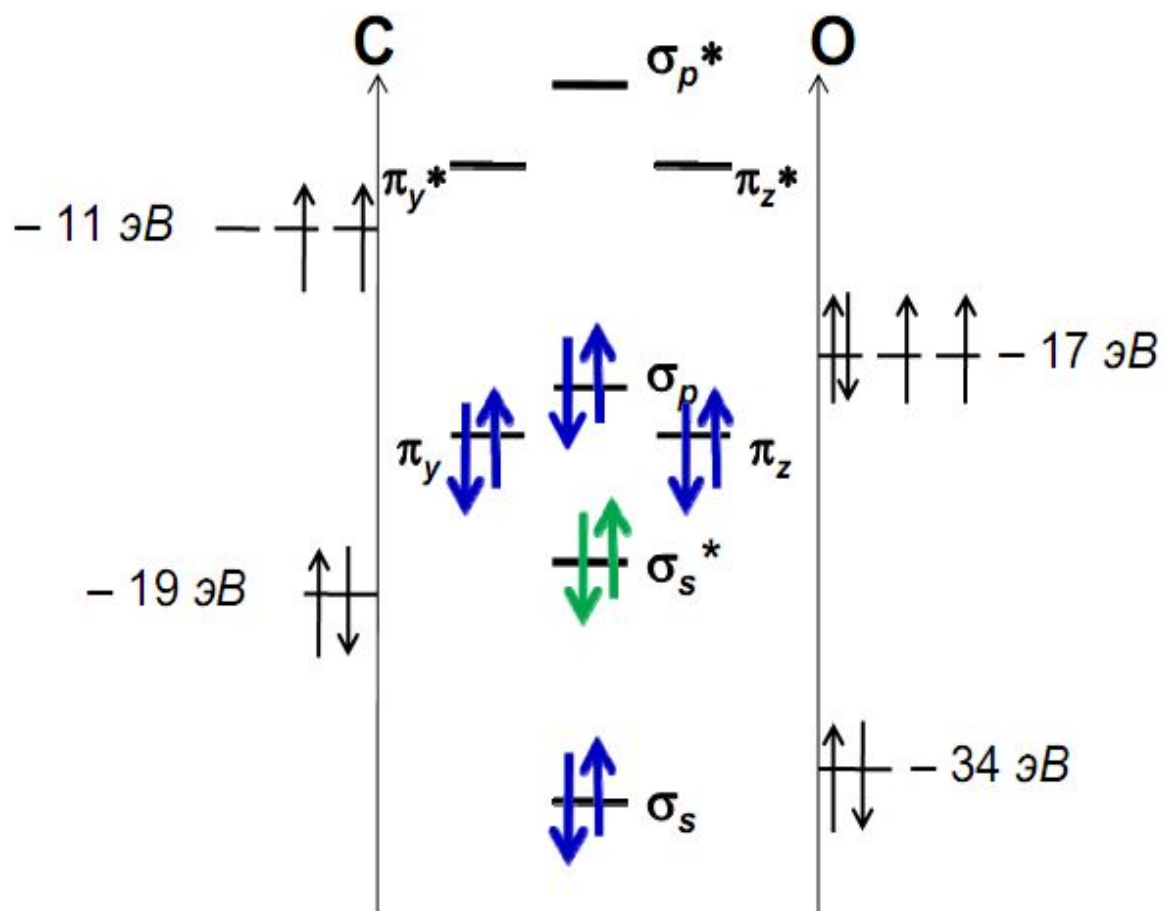
К.С. = 2			
C ₂ ⁴⁻	N ₂ ²⁻	C ₂	O ₂
598	409	627	494

К.С. = 1			
O ₂ ²⁻	N ₂ ⁴⁻	B ₂	F ₂
210	163	287	159

Энергетические диаграммы для иона NO^+ (а) и молекулы CO (б).



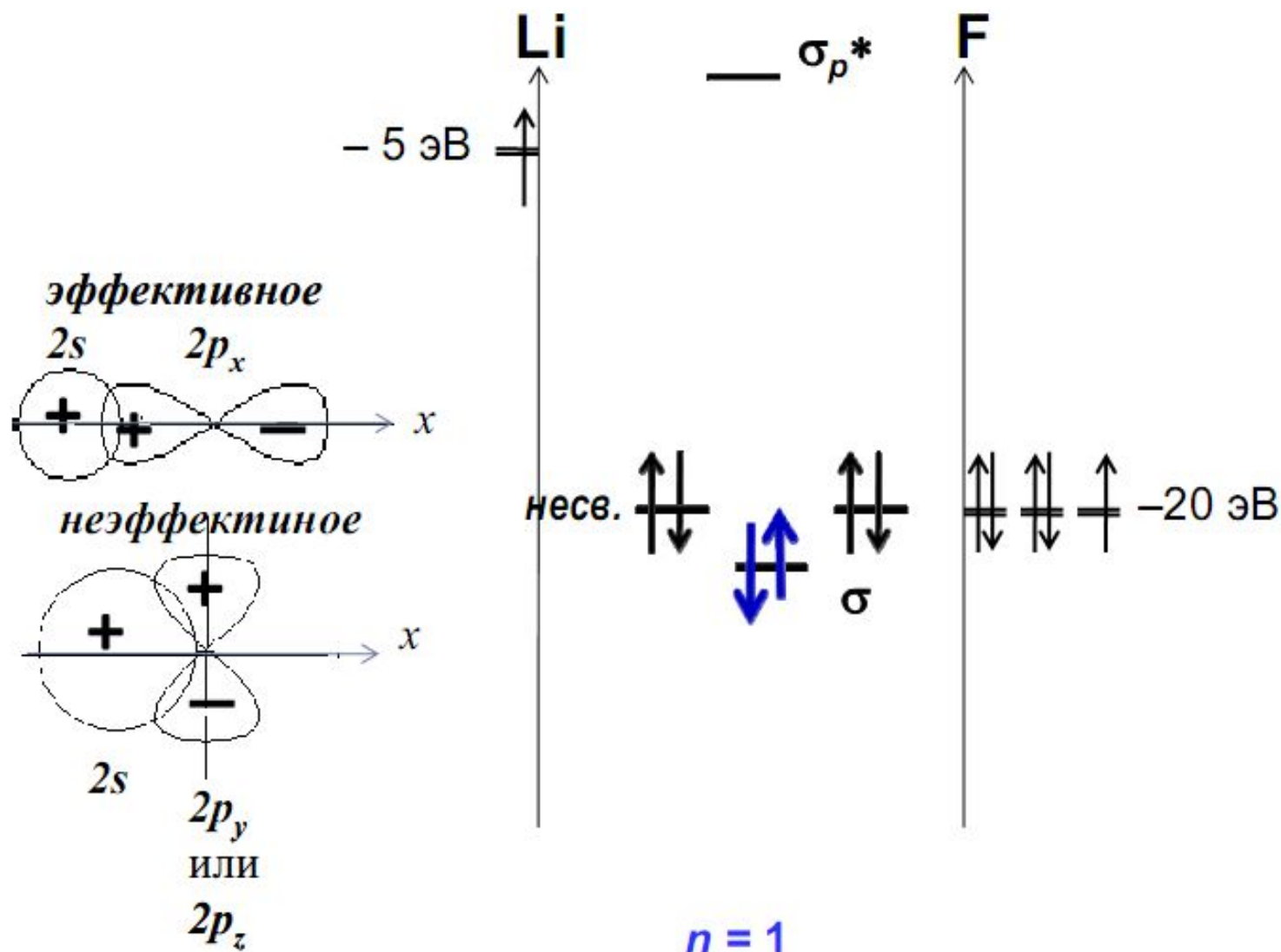
Энергетическая диаграмма МО молекулы CO



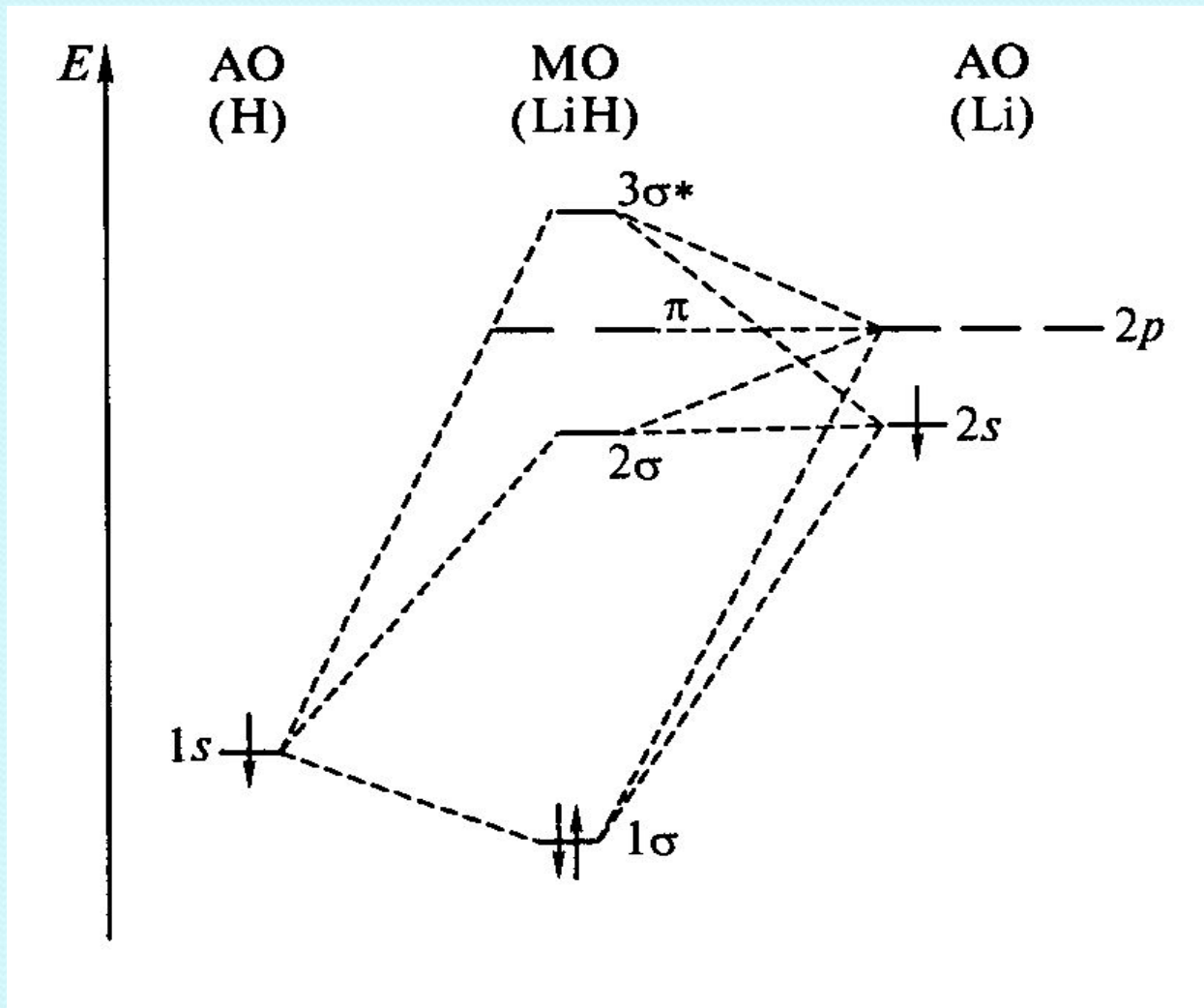
$$n = 3$$

$$E_{\text{св.}} = 1068 \text{ кДж/моль}$$

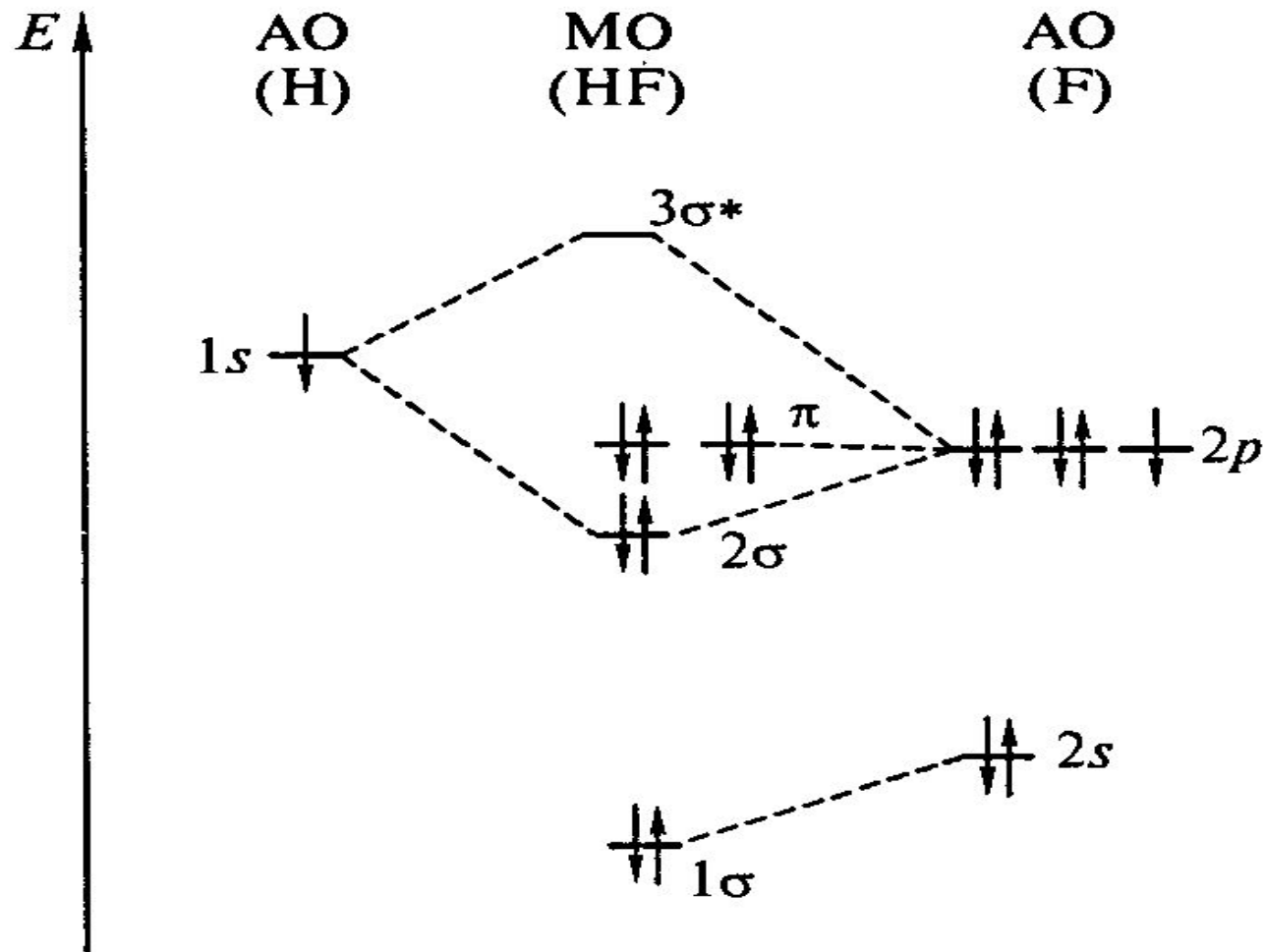
Энергетическая диаграмма МО молекулы LiF



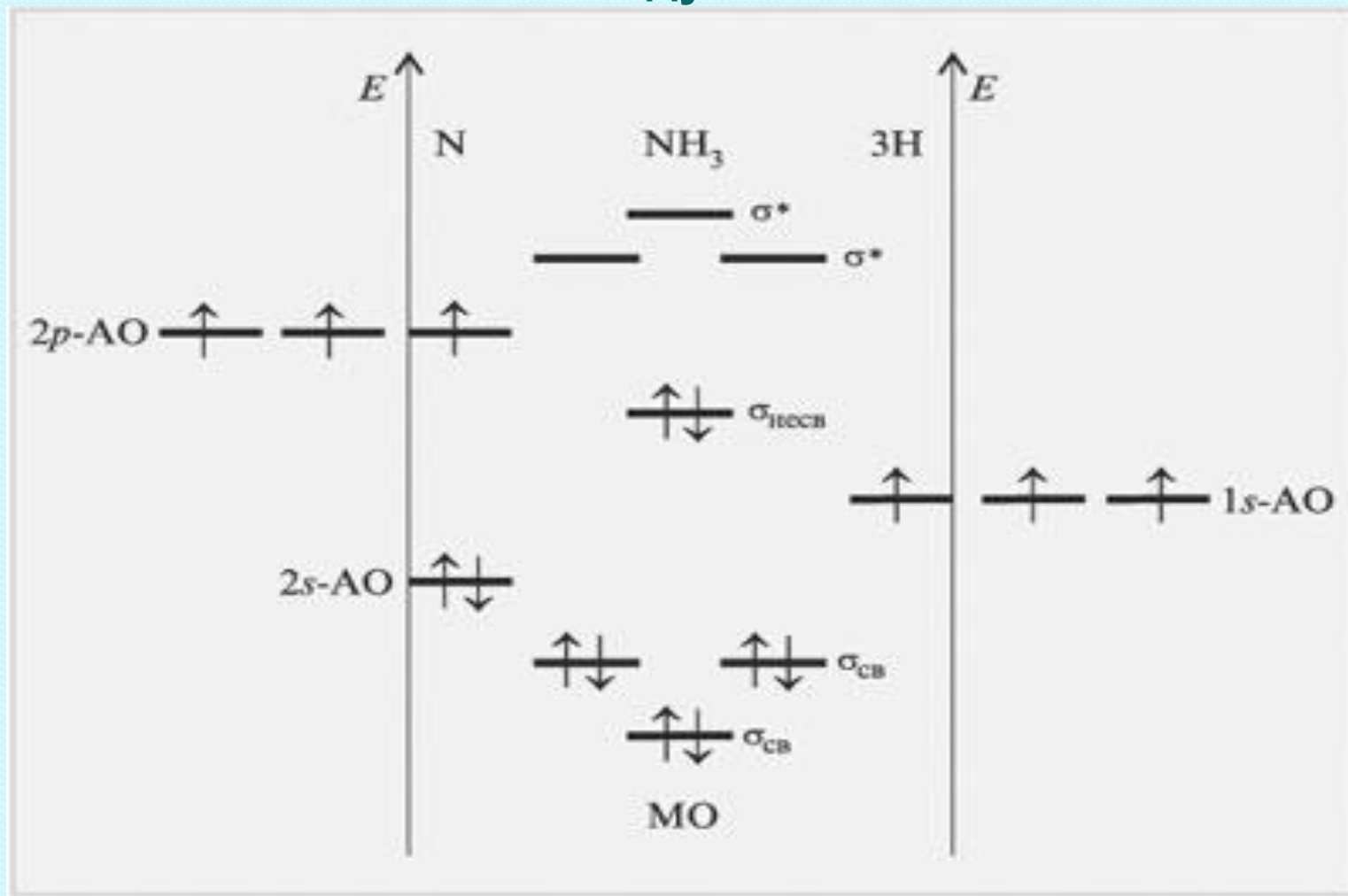
Энергетическая диаграмма МО молекулы LiH



Энергетическая диаграмма МО молекулы HF



Энергетическая диаграмма образования молекулы NH_3 по методу МО ЛКАО



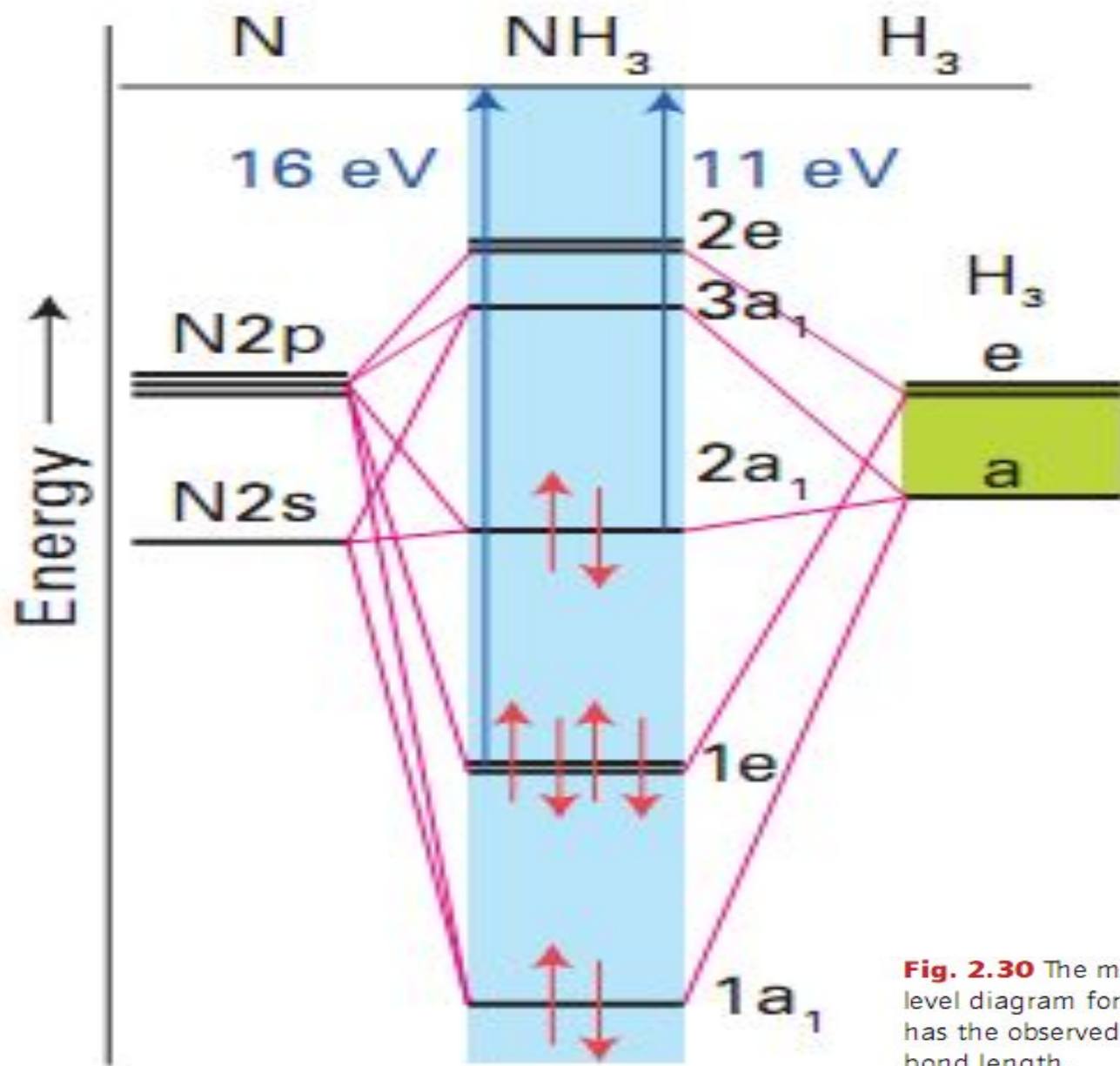


Fig. 2.30 The molecular orbital energy level diagram for NH_3 when the molecule has the observed bond angle (107°) and bond length.

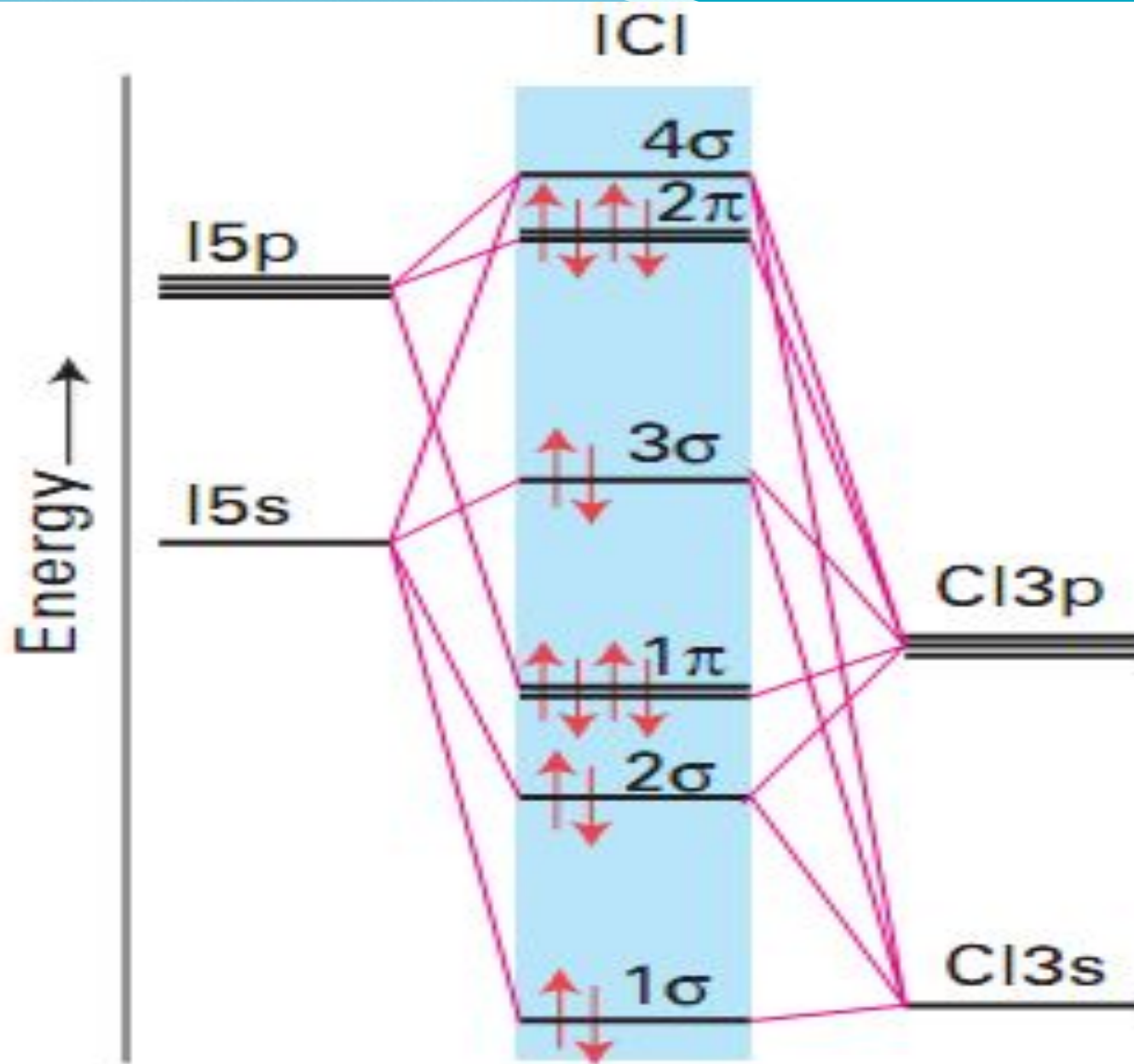


Fig. 2.24 A schematic illustration of the energies of the molecular orbitals of ICl.

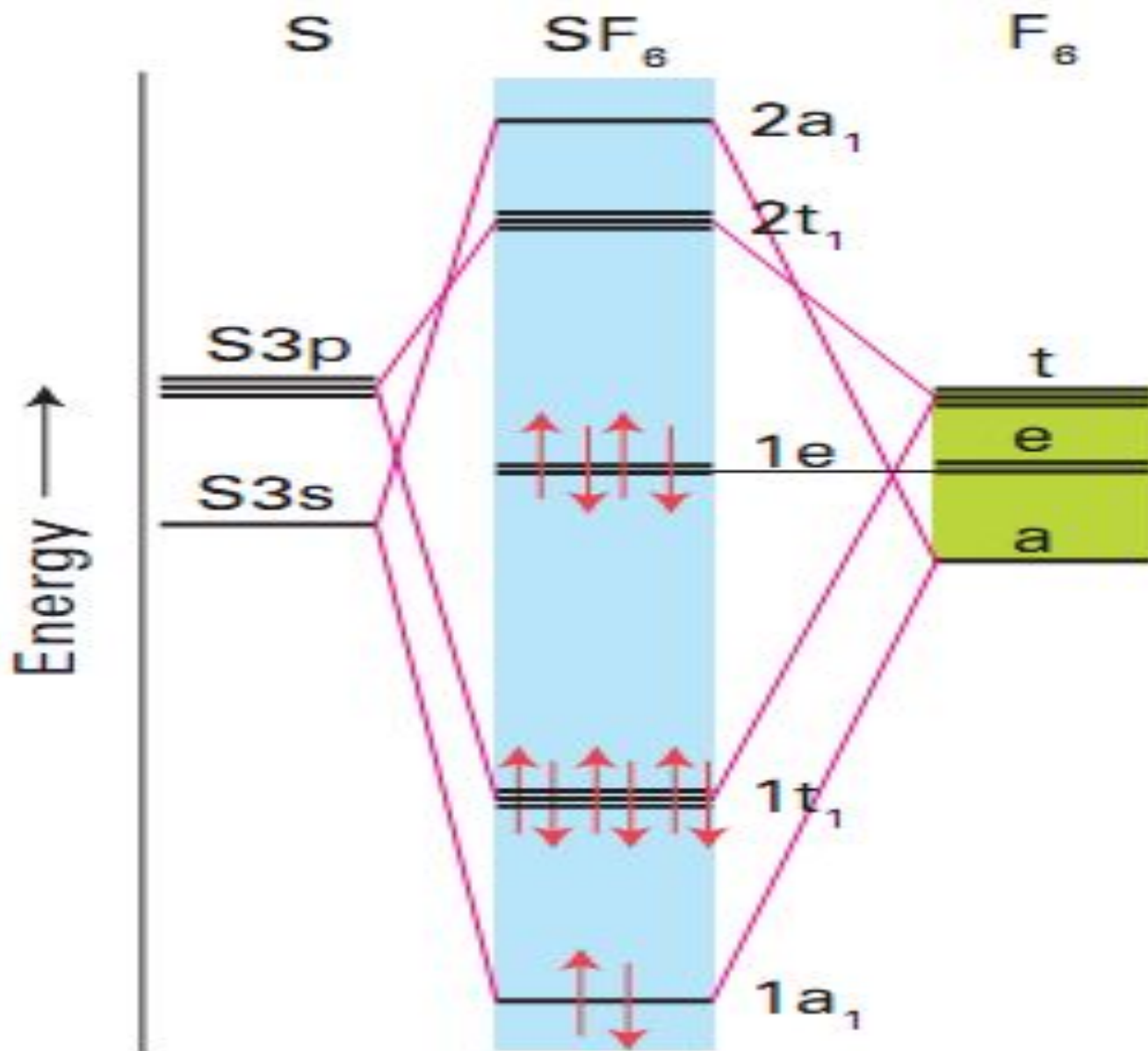


Fig. 2.31 A schematic molecular orbital energy level diagram for SF_6 .

Энергетические зоны в кристалле, образованные атомными орбиталями.

