

Химическая связь

**МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ
(МВС)**

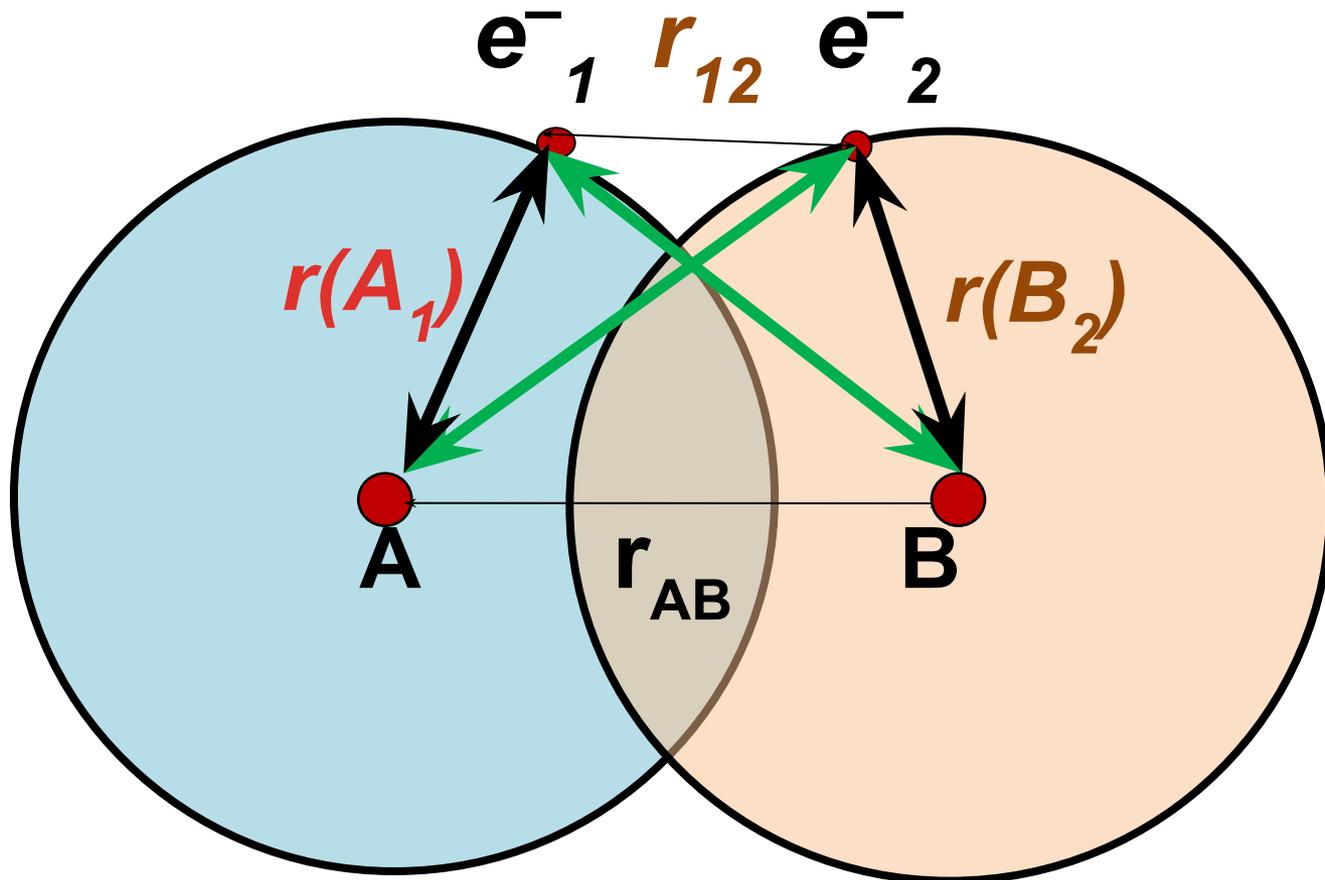
**МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОРБИТАЛЕЙ (ММО)**

ПЕРВАЯ И ДР. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ (ЭВ)

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Na	5,14	<<47,3	71,65		
Mg	7,64	15,03	<<80	109,3	141,2
Al	5,98	18,82	28,44	<<120	153,8



$$\hat{H}\psi_{\text{мол}} = E\psi_{\text{мол}}$$



Молекула H₂: A и B – ядра; e_1 и e_2 – электроны.

$$\Psi_{\text{мол}} = \Psi_1(1)\Psi_2(2),$$

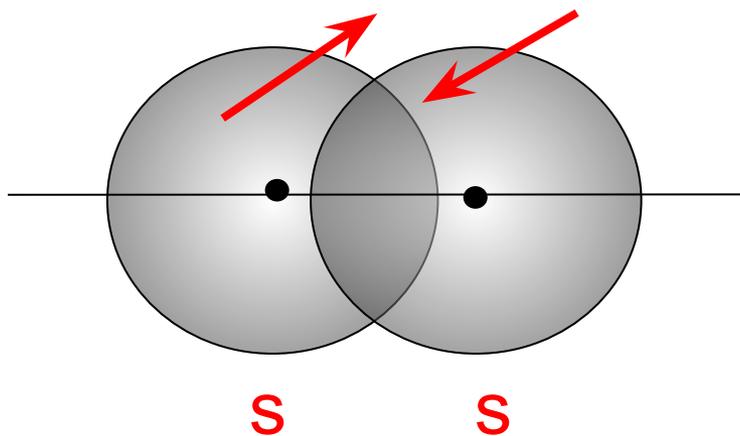
при обмене электронами

$$\Psi_{\text{мол}} = \Psi_1(2)\Psi_2(1)$$

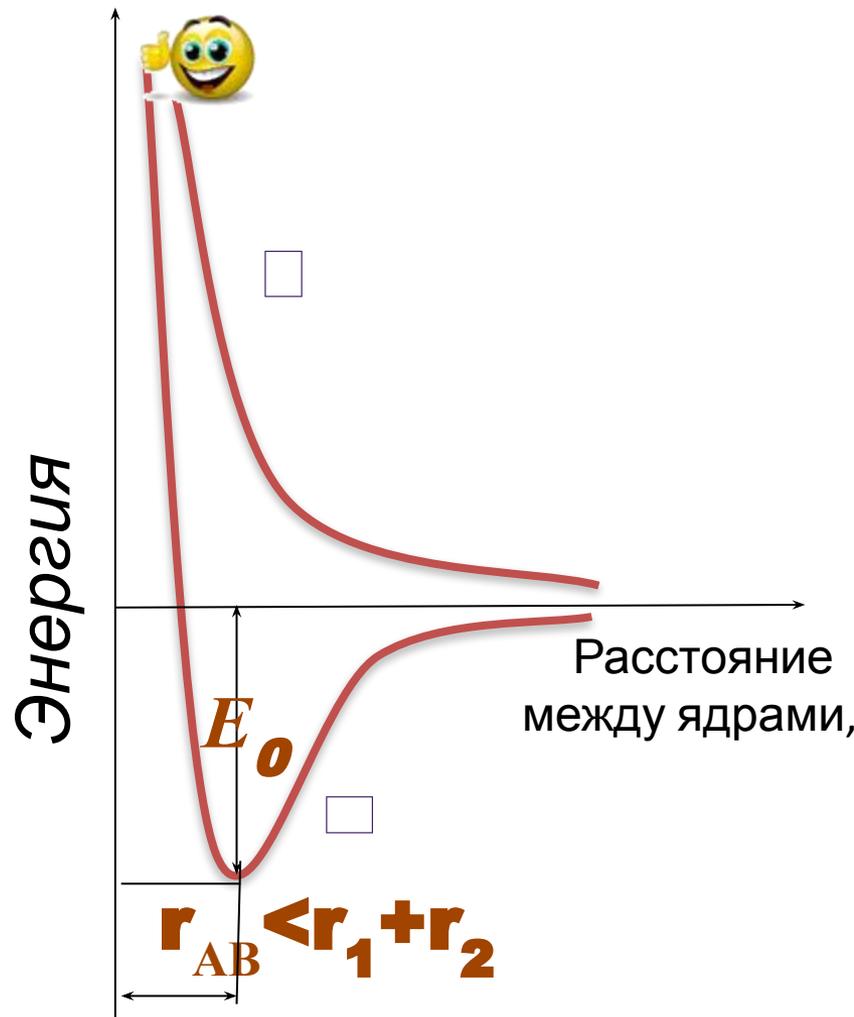
$$\Psi_{\text{мол}} = \Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1)$$

$$\Psi_{\text{мол}} = \Psi_1(1)\Psi_2(2) + \Psi_1(2)\Psi_2(1)$$

σ-СВЯЗЬ



$$\hat{H}\psi_{\text{мол}} = E\psi_{\text{мол}}$$



РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-МЕХ. РАСЧЁТА МОЛ-ЛЫ H_2

Авторы	n	$r_0, \text{Å}$	E, эВ
Гейтлер, Лондон (1927)	2	0,869	3,14
Джеймс, Кулидж (1935)	13	0, 740	4,72
Колос, Рутан (1960)	50	0,74127	4,7467
Эксперимент	-	0,74116	4,7466 ±0,0007

Свойства ковалентной связи

- а) насыщаемость
- б) направленность
- в) поляризуемость

Типы ковалентной связи

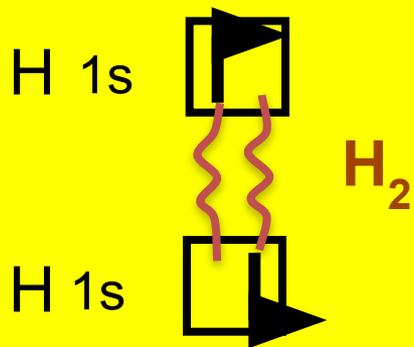
сигма σ

пи π

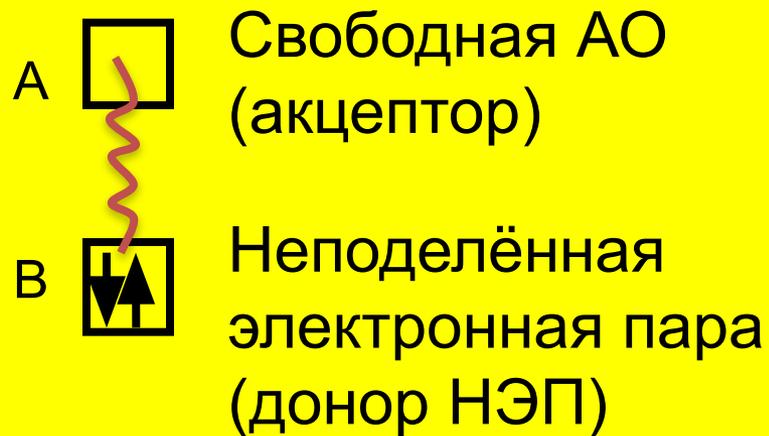
дельта δ

Механизмы образования ковалентной связи

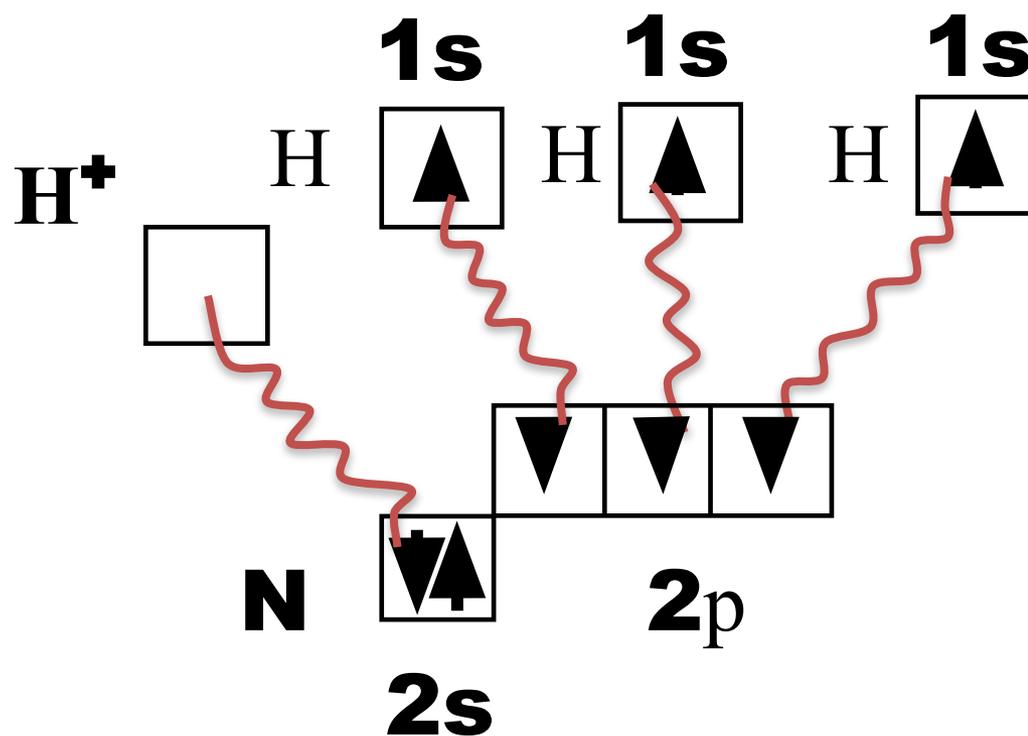
Обменный



Донорно-акцепторный



Пример насыщаемости связи в
молекулярном ионе **NH₄⁺**



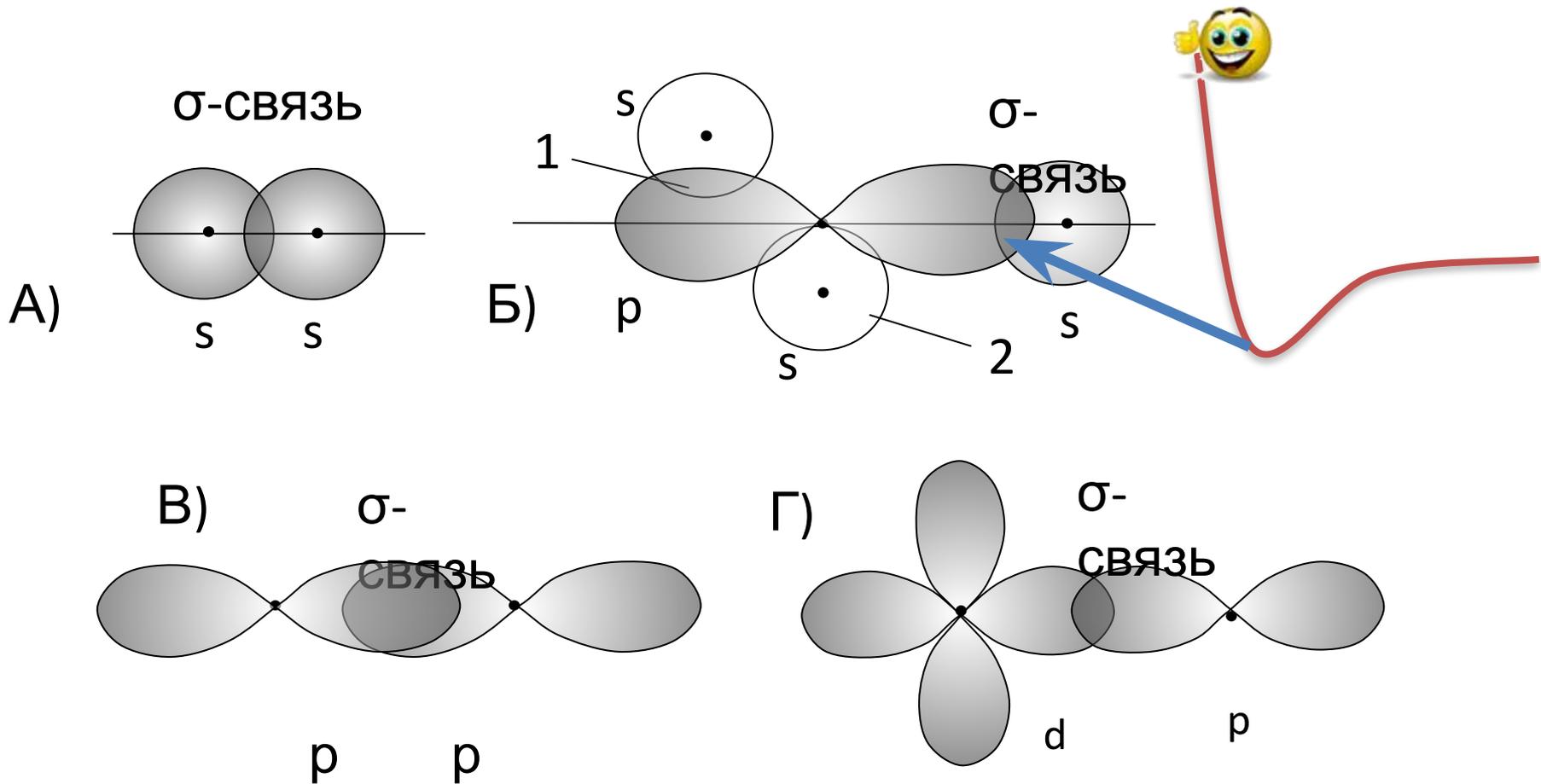


Рис. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связи.
 1 и 2 – примеры перекрывания АО, не дающих образование связи.

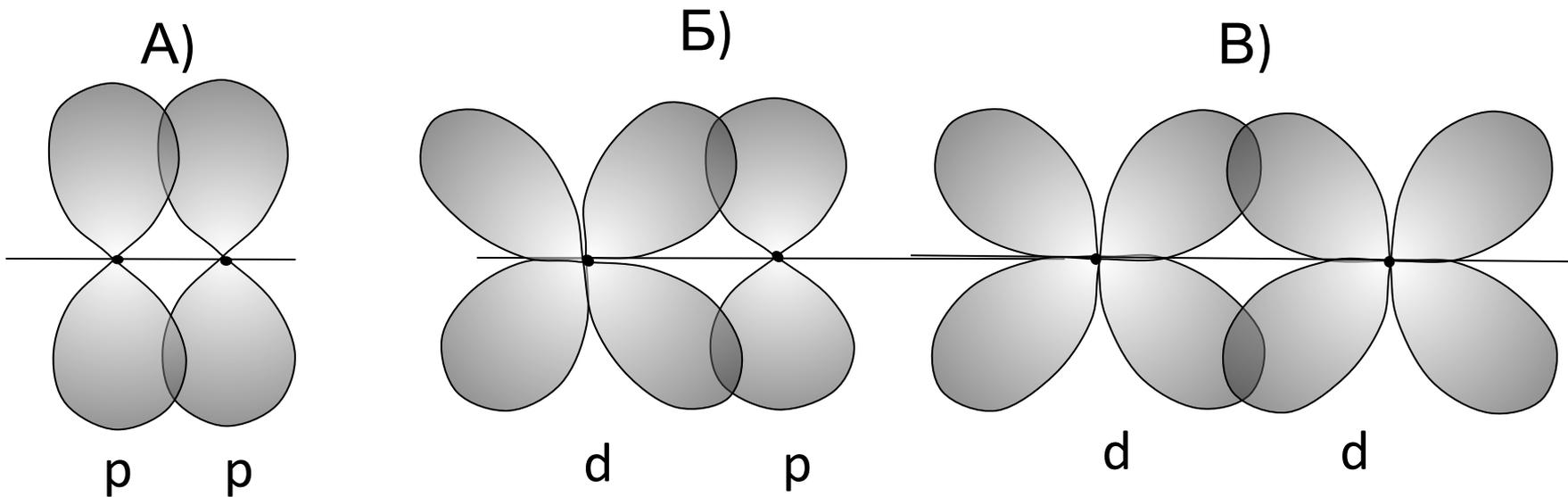


Рис. Перекрывание АО при образовании **π -связей**.

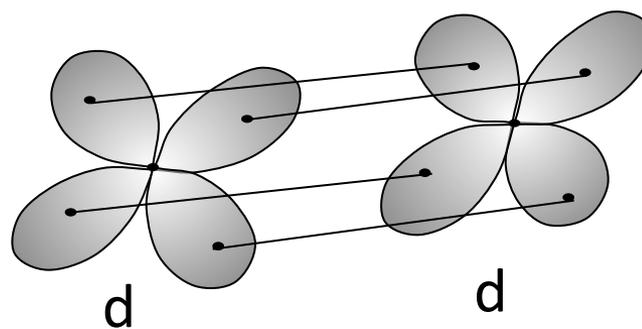
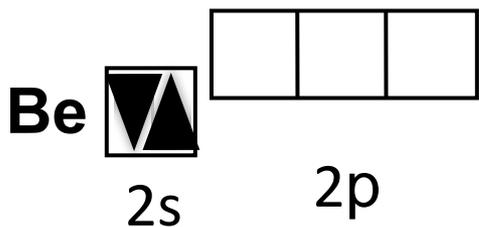


Рис. Перекрывание d-орбиталей при образовании **δ -связи**.

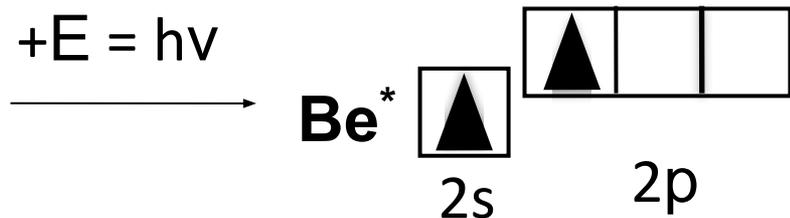
б) Направленность ковалентной связи.



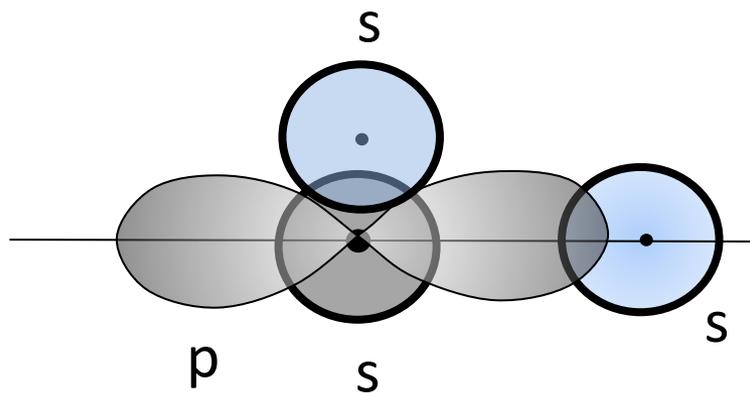
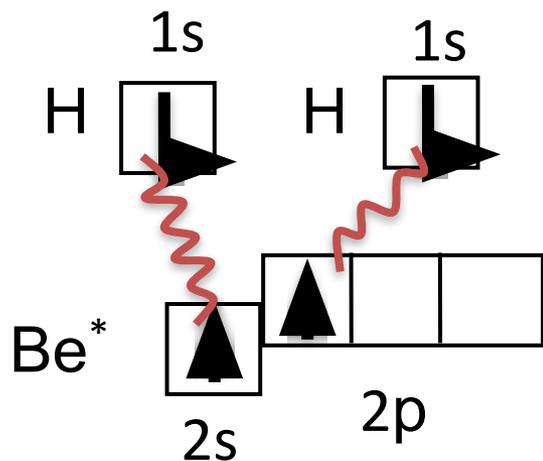
нормальное



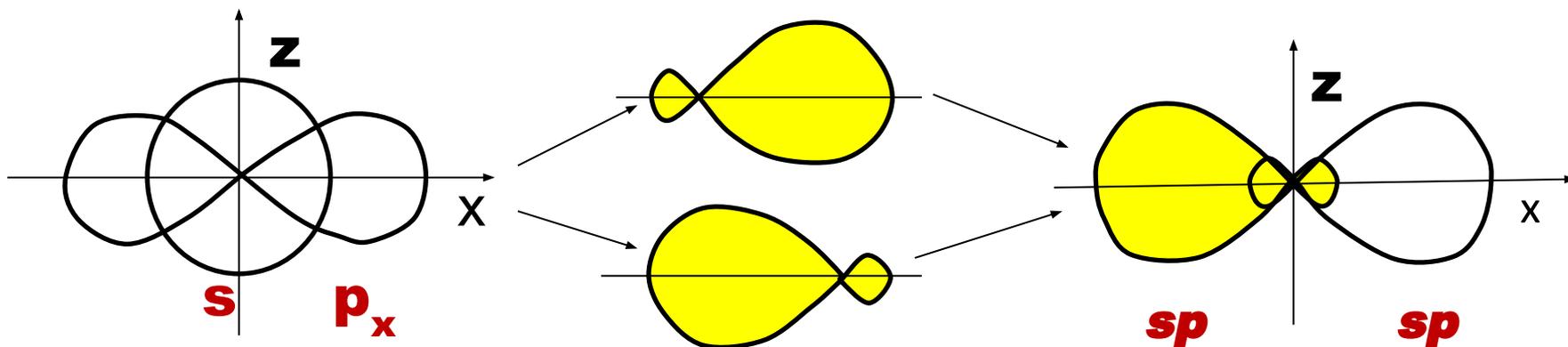
$+E = h\nu$



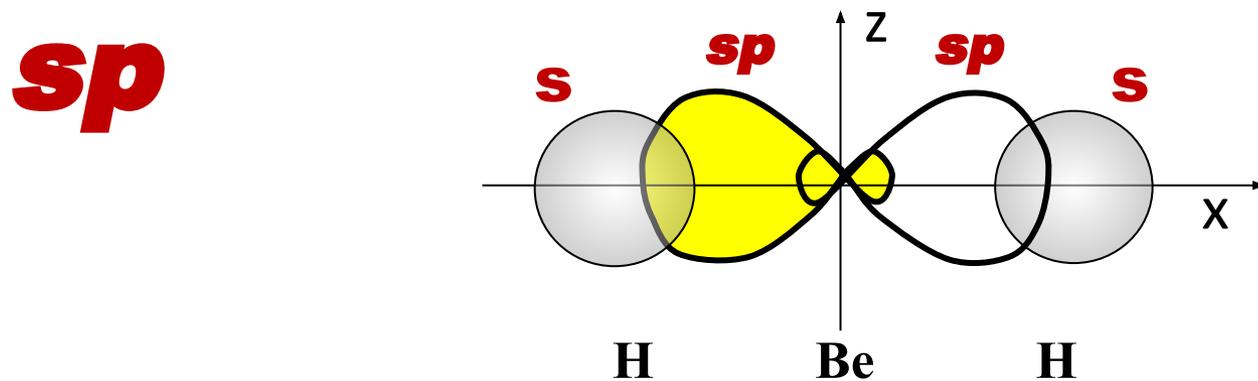
возбуждённое



Гибридизация АО

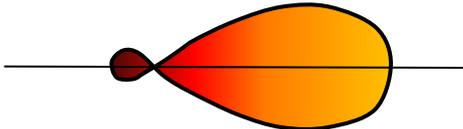


Образование sp -гибридных орбиталей.



Образование молекулы BeH_2 .

Условия гибридизации АО.

1. АО должны быть обязательно разного типа (s, p, и/или d), причём **участие s-орбиталей обязательно**.
2. **n-АО = n-ГО** (гибридных орбиталей).
3. Обозначение ГО: **sp**; **sp²**; **sp³**; **sp²d**; **sp³d²** «эс-пэ-три-дэ-два».
4. ГО, имея одинаковую форму и энергию, располагаются в пространстве строго симметрично в стремлении к минимуму энергии с сохранением элементов симметрии исходного набора. Графическое изображение ГО:

5. В гибридизации принимают участие как электроны, образующие **σ-связи**, так и **НЭП**. ГО могут образовывать только сигма -связи.
6. **π-связи** в гибридизации не участвуют.

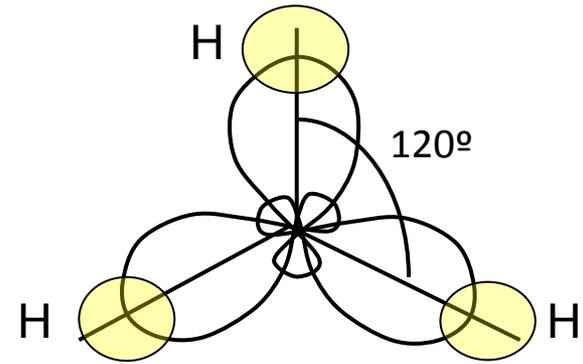
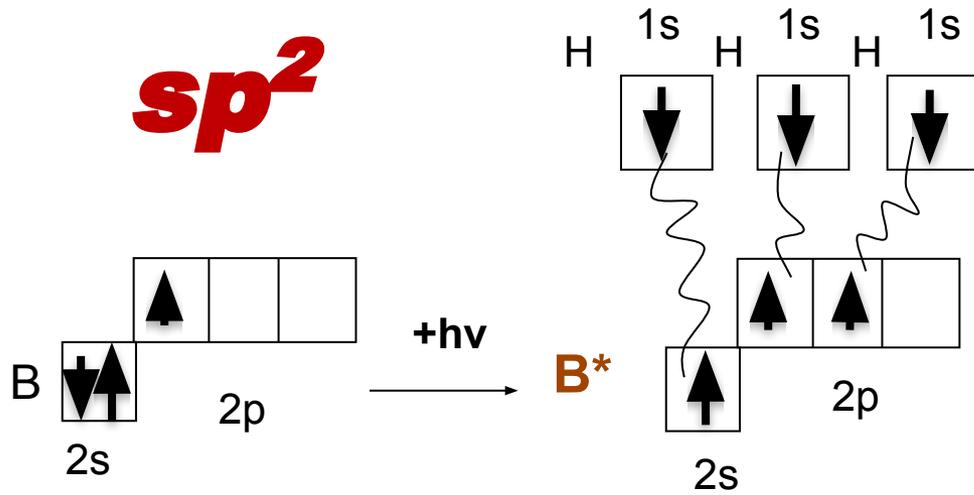


Рис.8. Расположение sp^2 -ГО и схема образования связей в молекуле BH_3 .

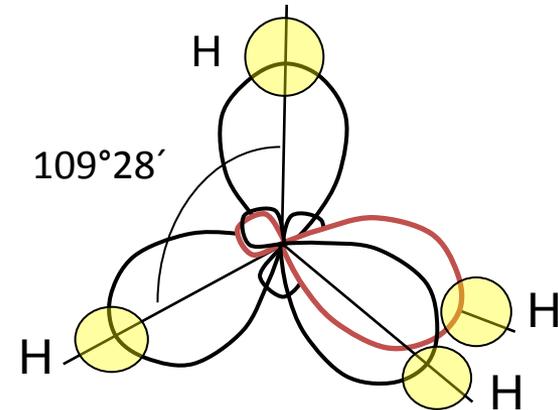
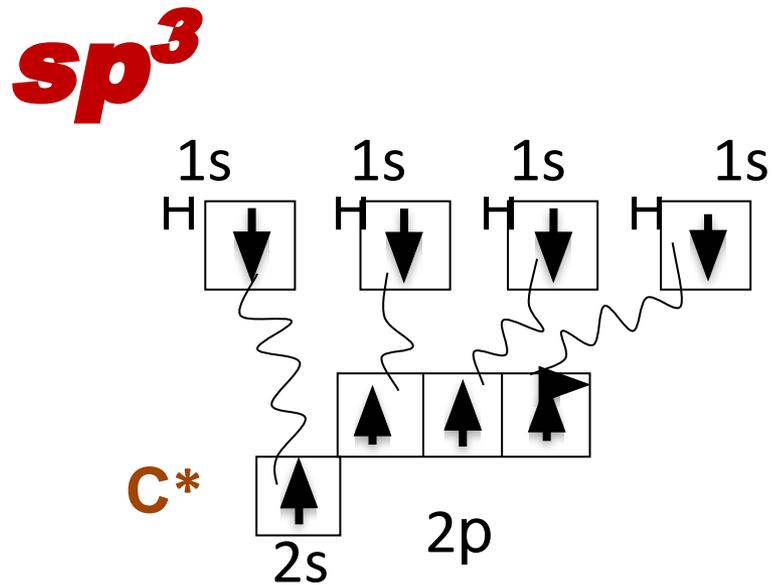
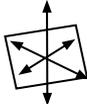


Рис.9. Взаимное расположение sp^3 -ГО и схема образования связей в молекуле CH_4 .

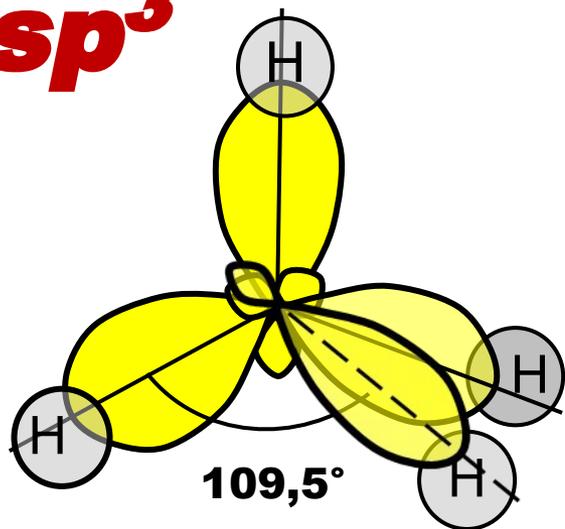
Таблица 1.

Тип гибридизации и пространственная конфигурация молекул

Тип гибридизации ц. а.	sp	sp^2	sp^3	sp^2d (dsp^2)	sp^3d	sp^3d^2 (d^2sp^3)
Направление ГО от ядра атома						
Валентный угол между ГО	180°	все 120°	все 109°	все 90°	три угла по 120° шесть углов по 90°	все по 90°
Пример	BeH_2 , $CaCl_2$	BH_3 , BCl_3	CH_4 , NH_4^+	$[PdCl_4]^{2-}$	PCl_5	SF_6
Конфигурация молекулы	линейная	плоская треугольная	тетраэдр	квадрат	тригональная бипирамида	октаэдр

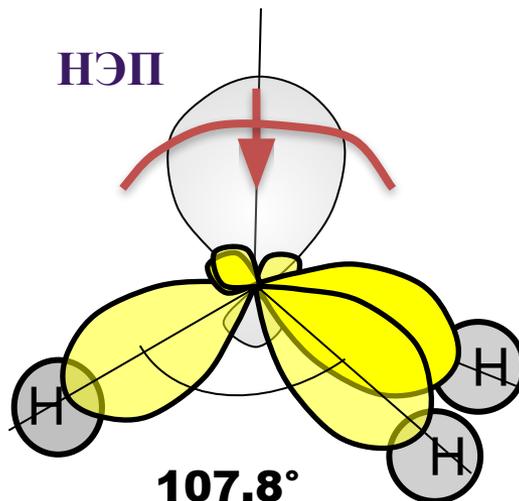
Молекулы с НЭП.

sp^3



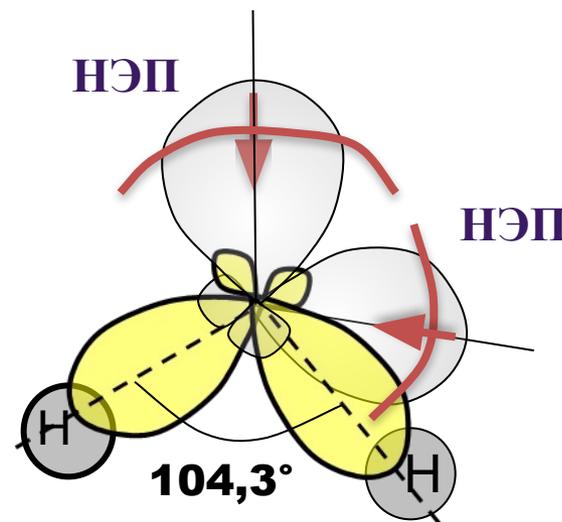
109,5°

CH₄



107,8°

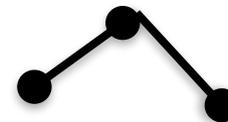
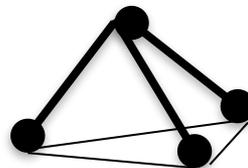
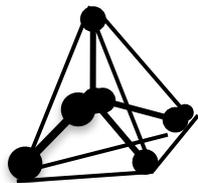
NH₃



104,3°

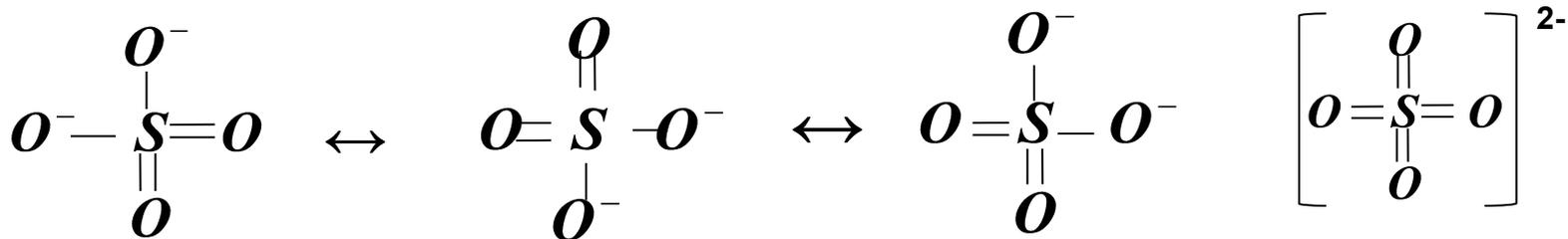
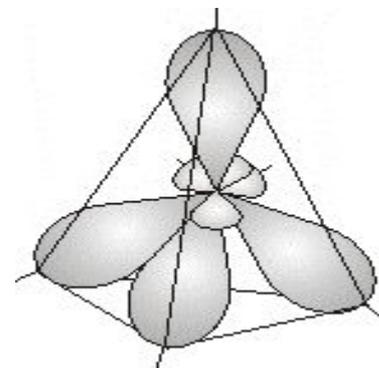
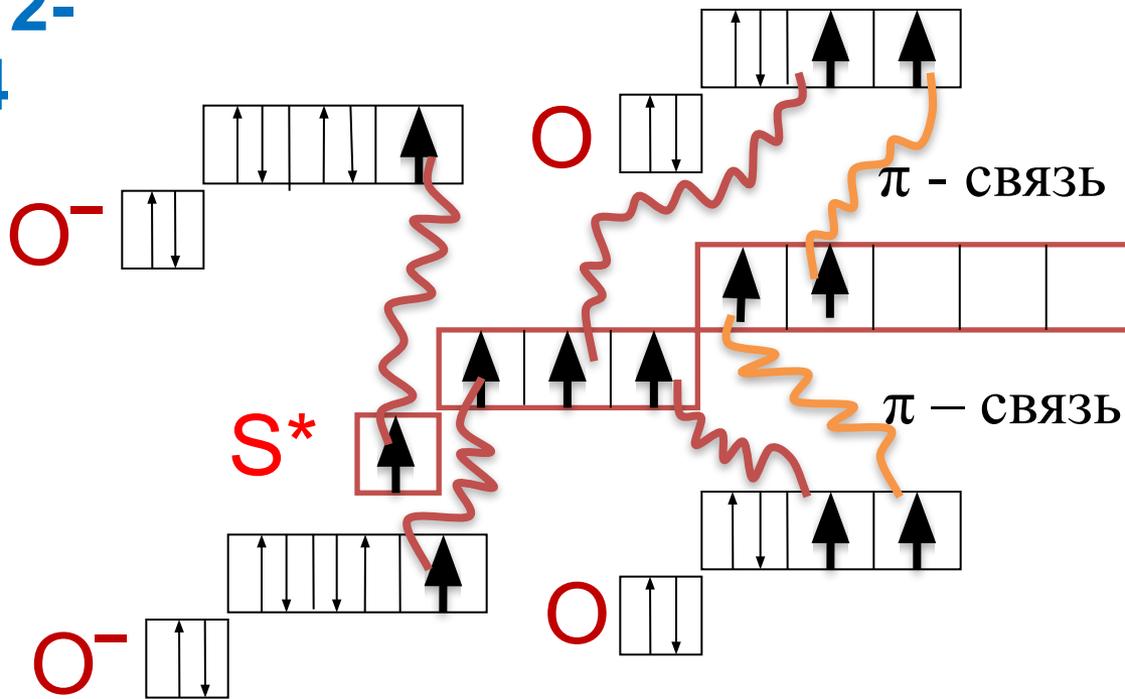
H₂O

Рис.10. Форма молекул и влияние НЭП на величину валентного угла в молекуле (на примере sp^3 -гибридизации).



Так молекула метана CH_4 является *тетраэдрической* (без НЭП), молекула аммиака NH_3 с одной НЭП – *треугольной пирамидальной*, а молекула воды H_2O с двумя НЭП – *угловой*.

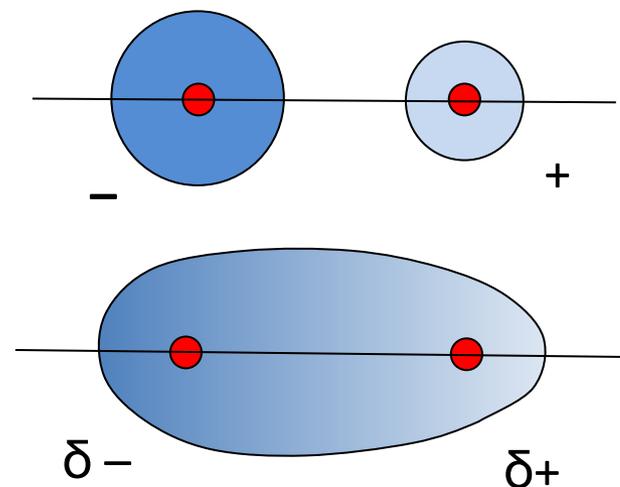
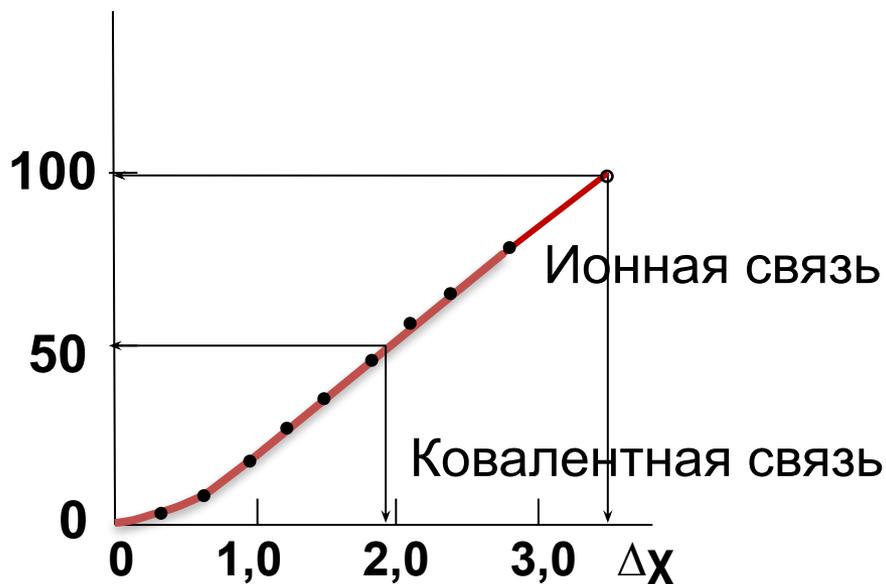
Молекулы с π - связями.



в) Поляризуемость ковалентной связи

По степени поляризации химическую связь подразделяют на:

- **неполярную** $\mu = 0$ и $\Delta\chi = 0$, типа H_2 , O_2 , $\text{C}\ell_2$ и т.д.
- **полярную**. Средняя поляризация, у атомов разная ЭО и размеры, типа $\text{H}-\text{C}\ell$, $\text{H}-\text{O}$ и др.
- **ионную**. Предельная поляризация и **ионизация** ковалентной связи.



Зав-сть степени ионности связи q/l от разности ЭО $\Delta\chi$ атомов.

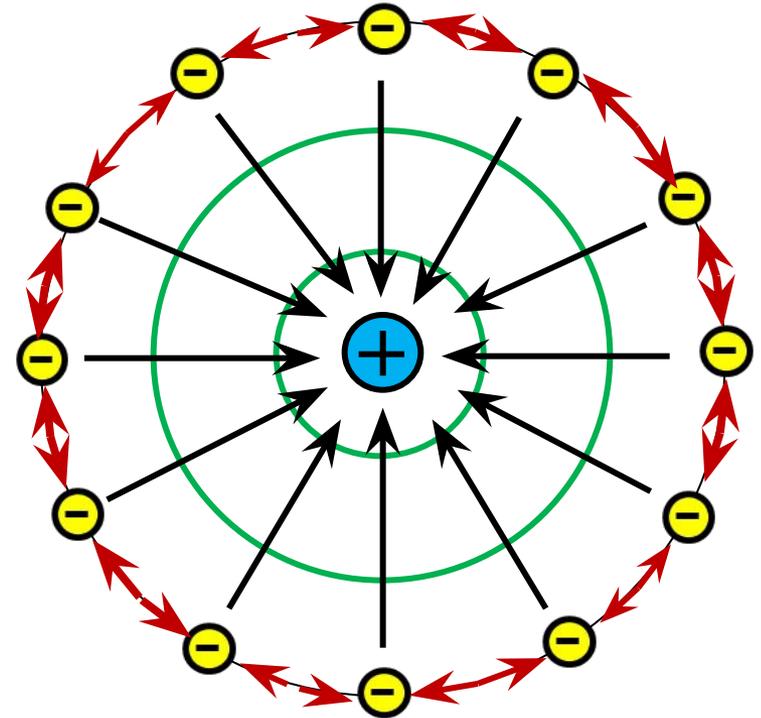
Ионная связь.

Свойства –

- ✓ неспецифичность
- ✓ ненасыщаемость
- ✓ ненаправленность.

Ионные соединения не образуют молекул.

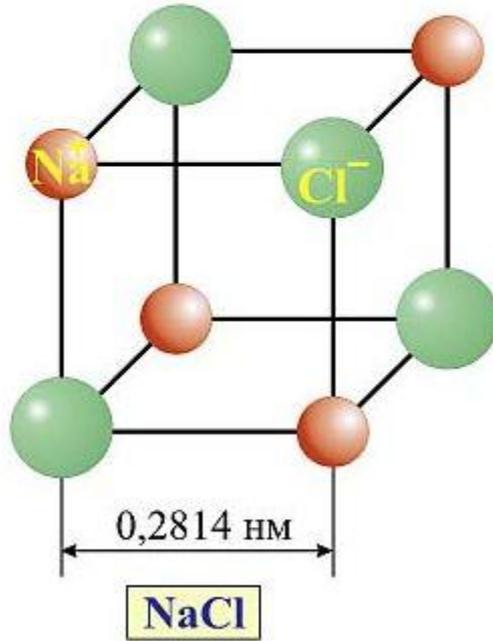
координационное число – к.ч.



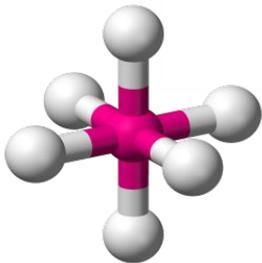
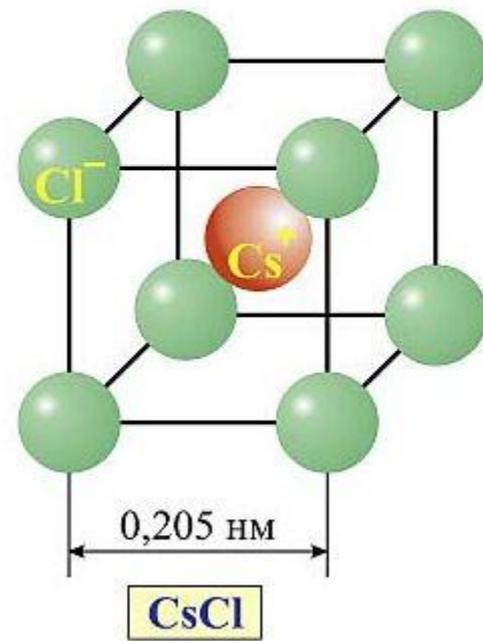
$\frac{r_{\text{катиона}}}{r_{\text{аниона}}}$	0,41 ÷ 0,73	0,73 ÷ 1,37
координация	октаэдр	куб
к.ч.	6	8

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЯЧЕЙКИ ИОННЫХ РЕШЕТОК КРИСТАЛЛОВ
(*NaCl* и *CsCl*)

а Гранецентрированная кубическая



б Объемноцентрированная кубическая



МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

1927-29 гг. Ф. Гунд, Р. Малликен, Р. Ленард-Джонс и др.

Основные положения метода МО:

1. При образовании молекулы электроны переходят с АО на молекулярные орбитали МО, двигаясь в поле всех ядер.
2. Молекулярные орбитали являются *многоцентровыми*.
3. МО также как и АО характеризуются тремя квантовыми числами: **главным n , побочным ℓ , магнитным m_ℓ** ; определяющими их энергию, число и ориентацию в пространстве.

Обозначают МО буквами греческого алфавита, сходными с латинскими буквами, принятыми для обозначения АО:

АО	s	p	d	f
МО	σ	π	δ	φ

4. Заполнение МО электронами подчиняется тем же принципам, что и АО:
 - а) принцип минимума энергии;
 - б) принцип Паули;
 - в) правило Гунда.

Имеются различные варианты ММО. Наиболее широкое использование получил метод **МО ЛКАО** «молекулярная орбиталь – есть линейная комбинация атомных орбиталей».

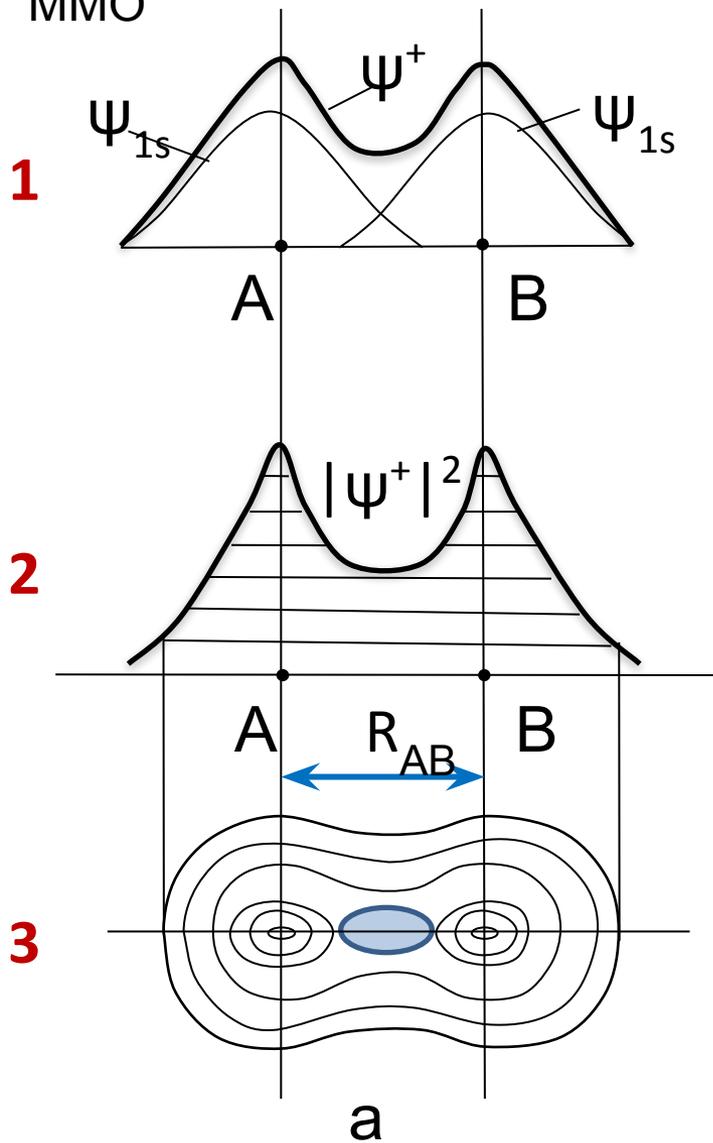
Принцип линейной комбинации подразумевает конструирование МО путём *сложения* и *вычитания* волновых функций электронов исходных АО.

Линейная комбинация двух s-орбиталей (молекула H_2) даёт столько же молекулярных орбиталей МО в виде:

$$\Psi^+ = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \quad \text{и} \quad \Psi^- = c_1\Psi_1 - c_2\Psi_2,$$
 Ψ^+ - связывающая МО – (волновая функция - при сложении исходных АО).

Ψ^- - разрыхляющая МО – (волновая функция- при вычитании исходных АО).

Образование связывающей ММО



Образование разрыхляющей ММО

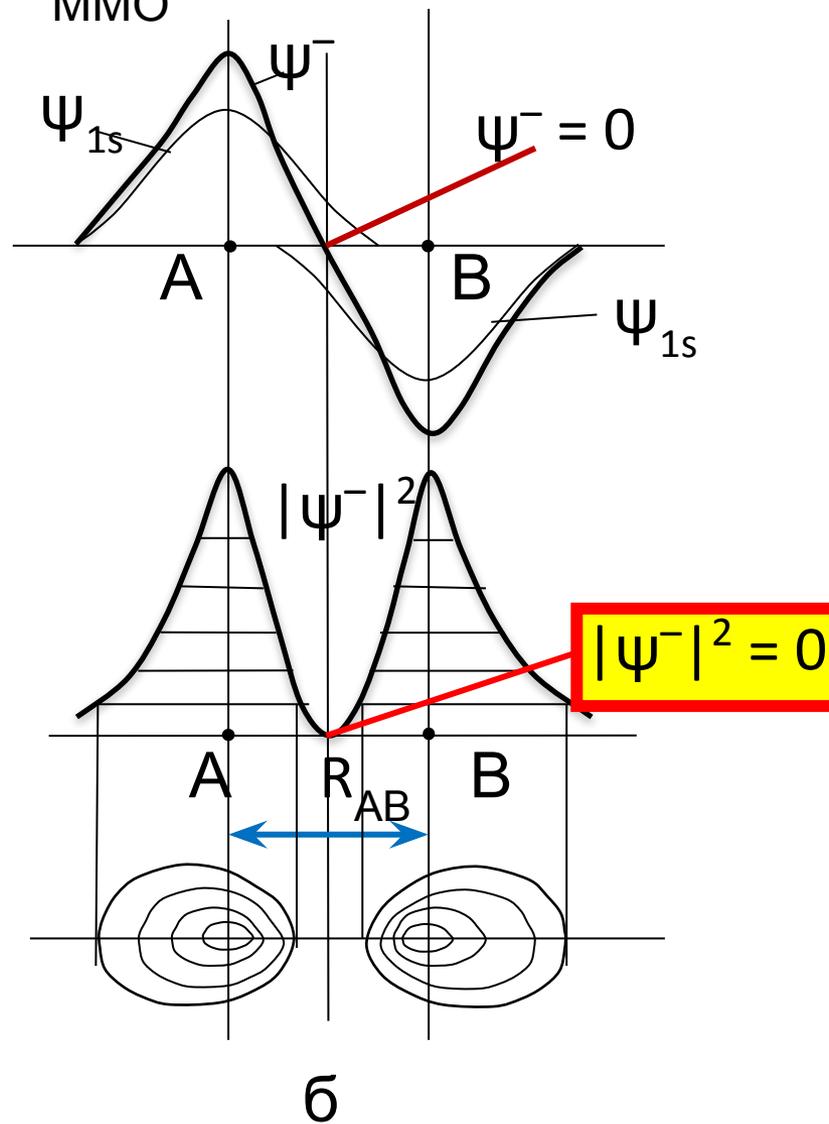


Рис.12. Образование связывающей (а) и разрыхляющей (б) МО молекулы водорода из АО атомов водорода.

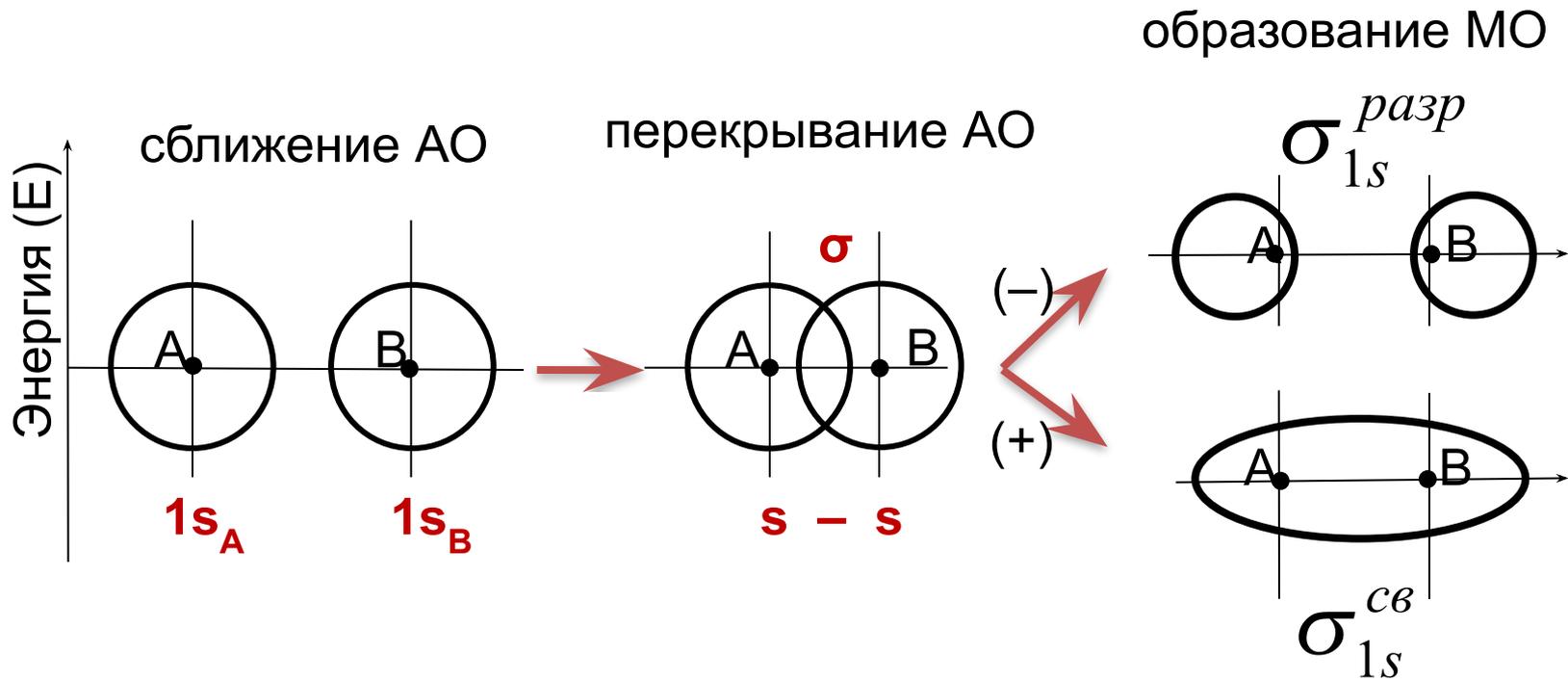
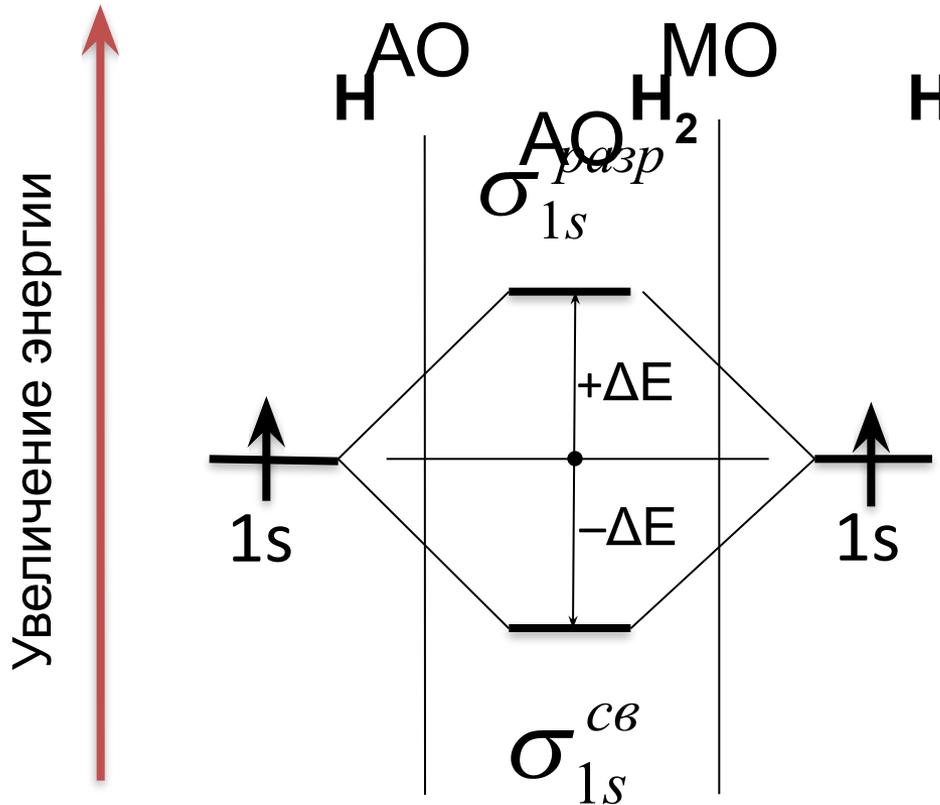


Рис.13. Схема образования молекулярных σ -орбиталей из двух s-АО.

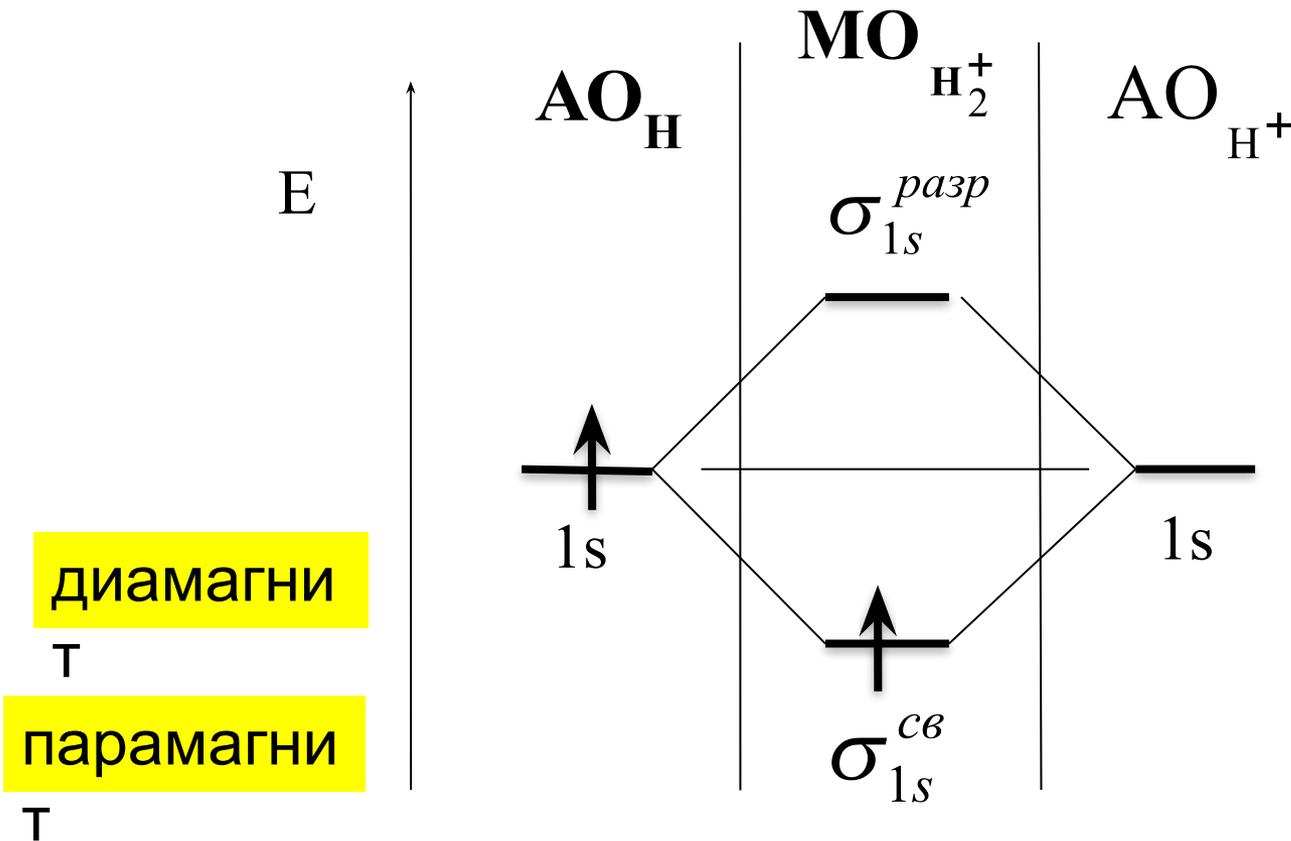
Энергетические диаграммы метода МО



$$n_{связи} = \frac{N_{связ} - N_{разр}}{2}$$

$$n_{H_2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

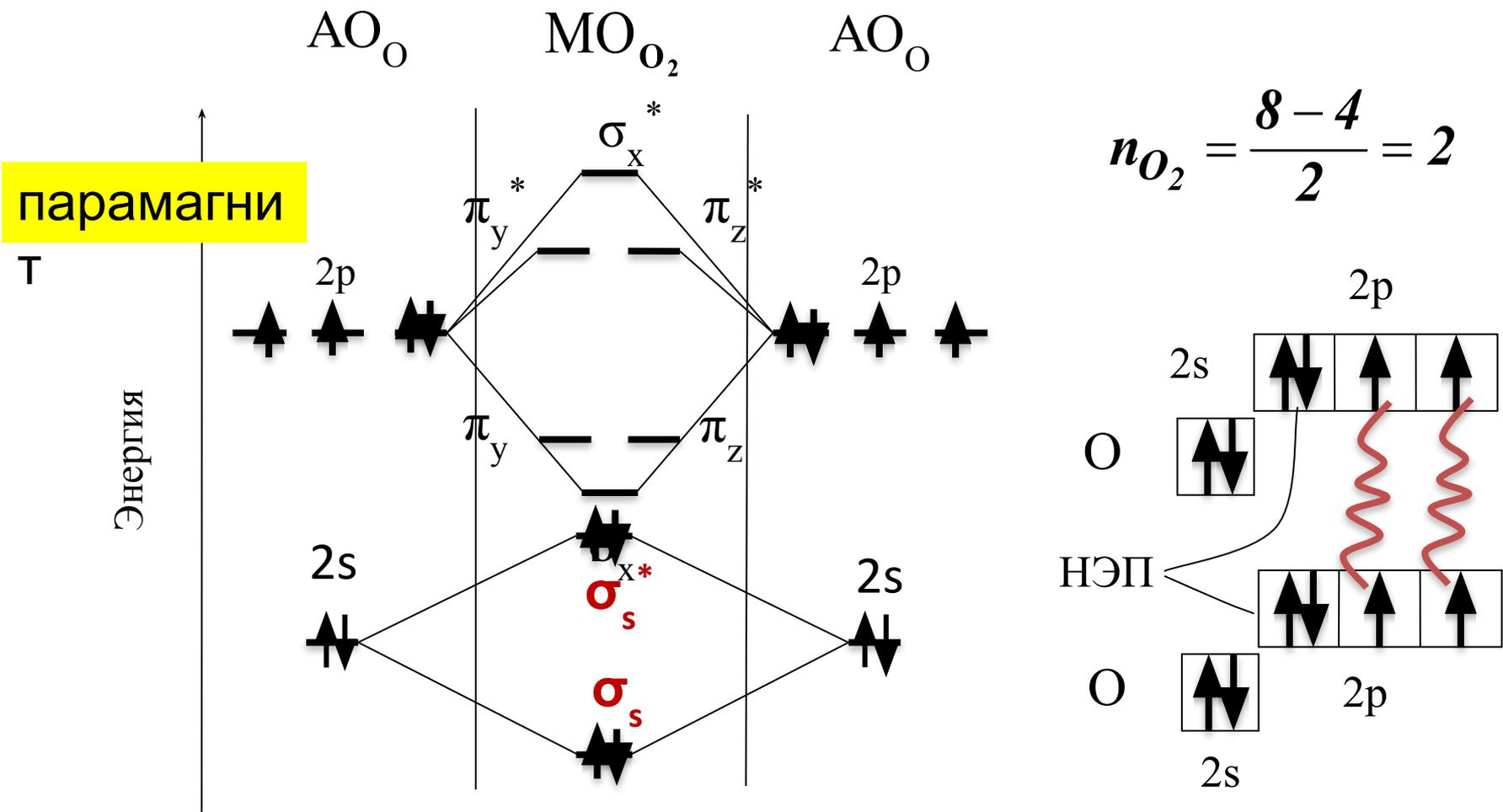
Рис.14. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов первого периода.



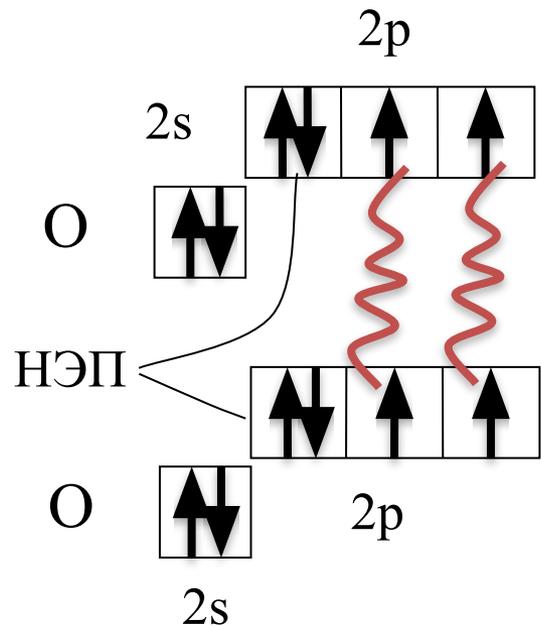
$$n_{H_2} = \frac{1-0}{2} = 1/2$$

Энергетическая диаграмма
 молекулярного иона водорода H_2^+ .

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_x < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_x^*$$



$$n_{O_2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$



диамагнети
Т

Рис.17. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов 2-ого периода.

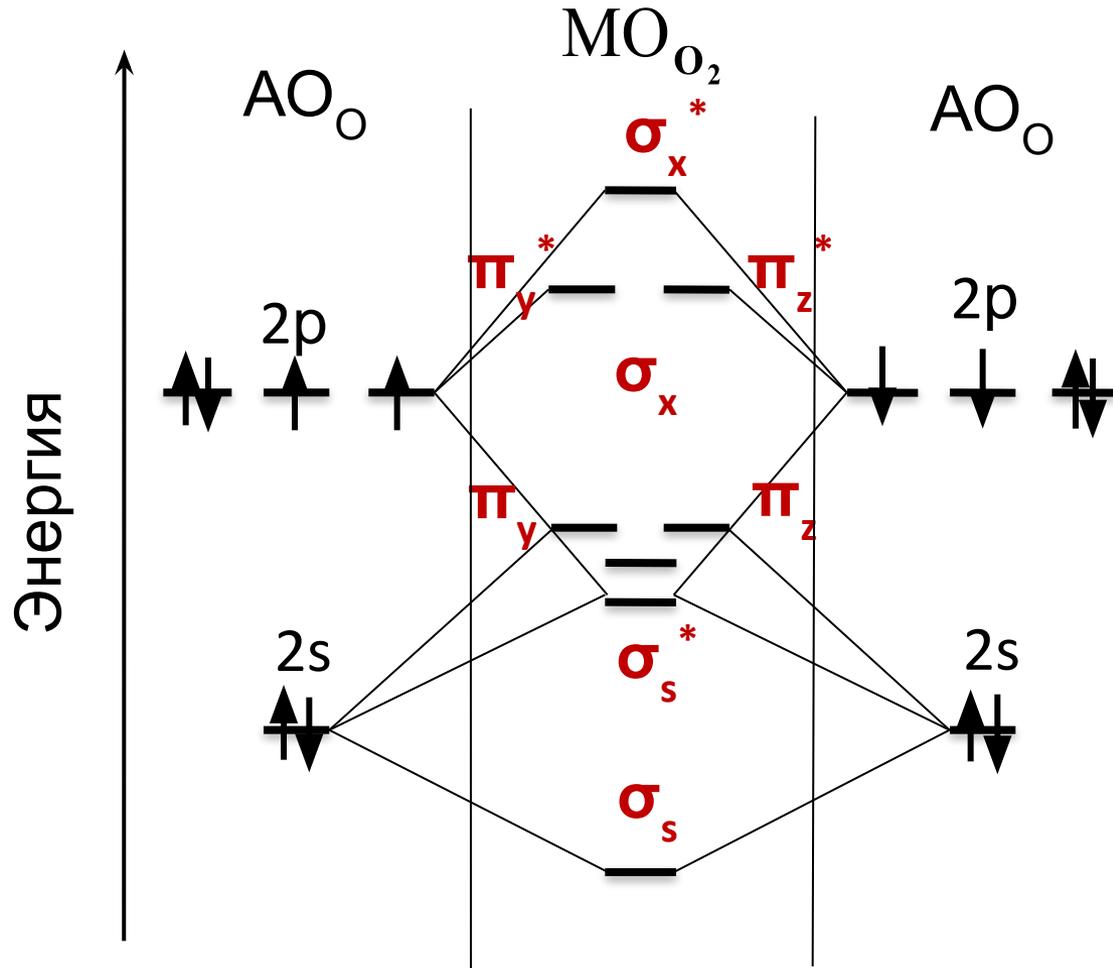


Рис.17. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов 2-ого периода.

Метод МО при описании **металлической связи**.

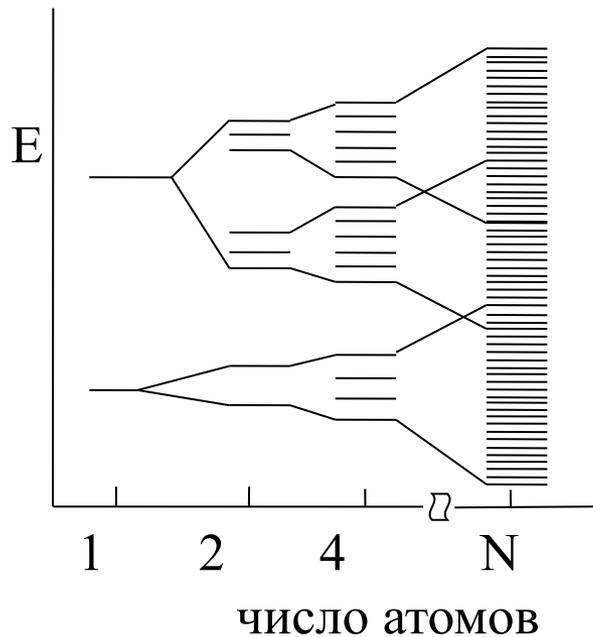


Рис.18. Расщепление энергетических уровней при последовательном присоединении атомов.

N (для 1 см^3 порядка 10^{22} – 10^{23})

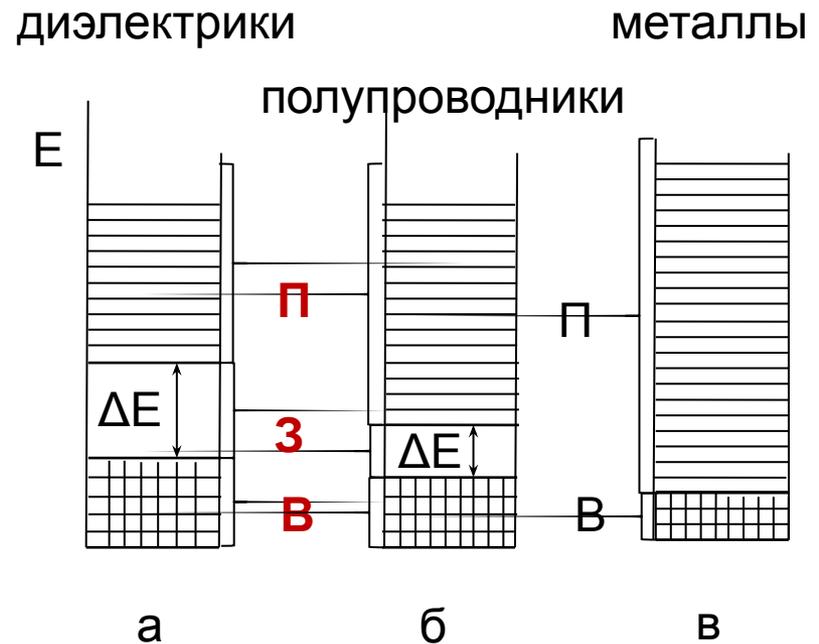


Рис.19. Относительные размеры энергетических зон – валентной (В), запрещенной (З) и проводимости (П) – в кристаллах диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в).

ММО рассматривает *металлическую связь* как **предельно делокализованную ковалентную связь**.

Характеристика различных типов связи

**Химическая
связь**
**Межмолекулярное
взаимодействие**

I. Ионная связь	600-1000
II. Ковалентная связь (одинарная)	
а) полярная	150-600
б) неполярная	100-400
III. Комплексообразование	
а) сильное	150-400
б) слабое	< 40
IV. Водородная связь	5-25 до 40
V. Межмолекулярное вз-вие	
а) ориентационное	0-15
б) индукционное	0-2
в) дисперсионное	0-20 до 60

Прочность связи, кДж/моль

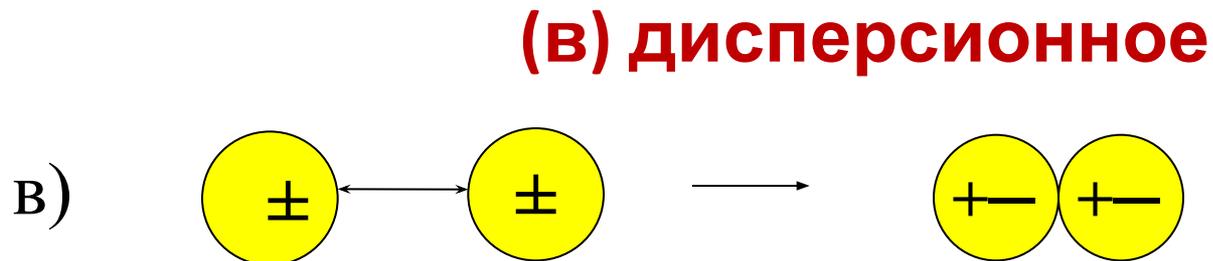
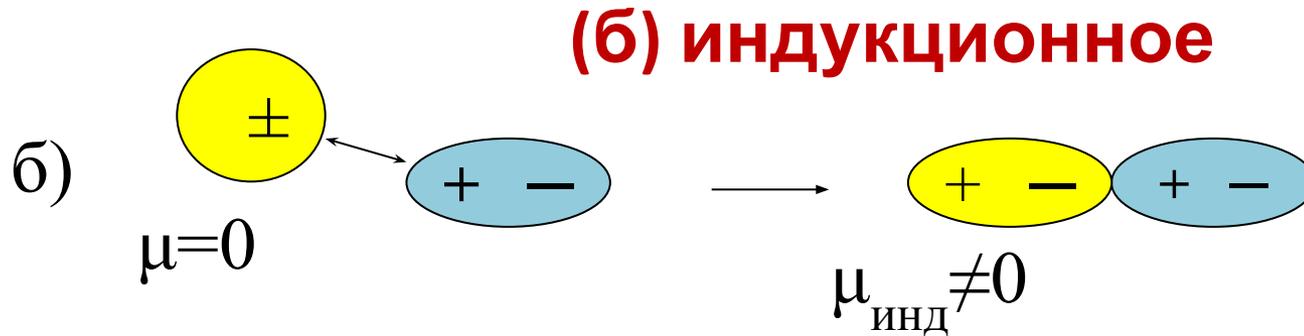
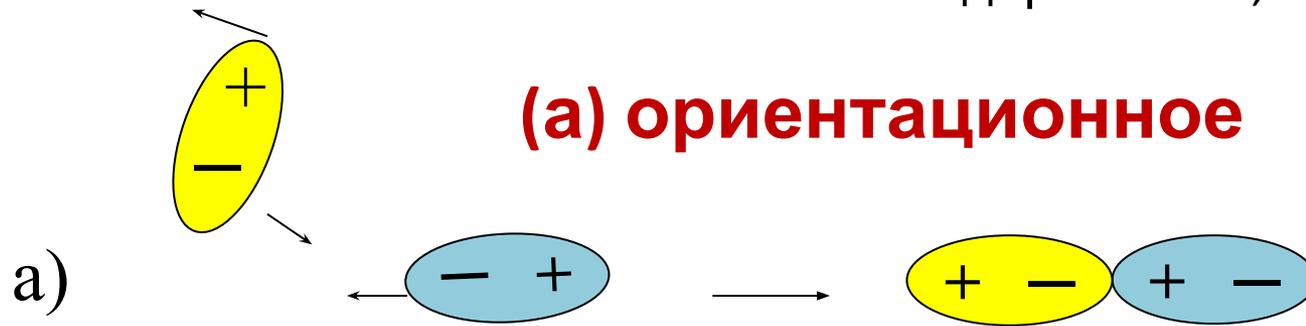
Разделение зарядов

Длина

связи

Межмолекулярное взаимодействие.

Ван-дер-Ваальс, 1873г.



Водородная связь

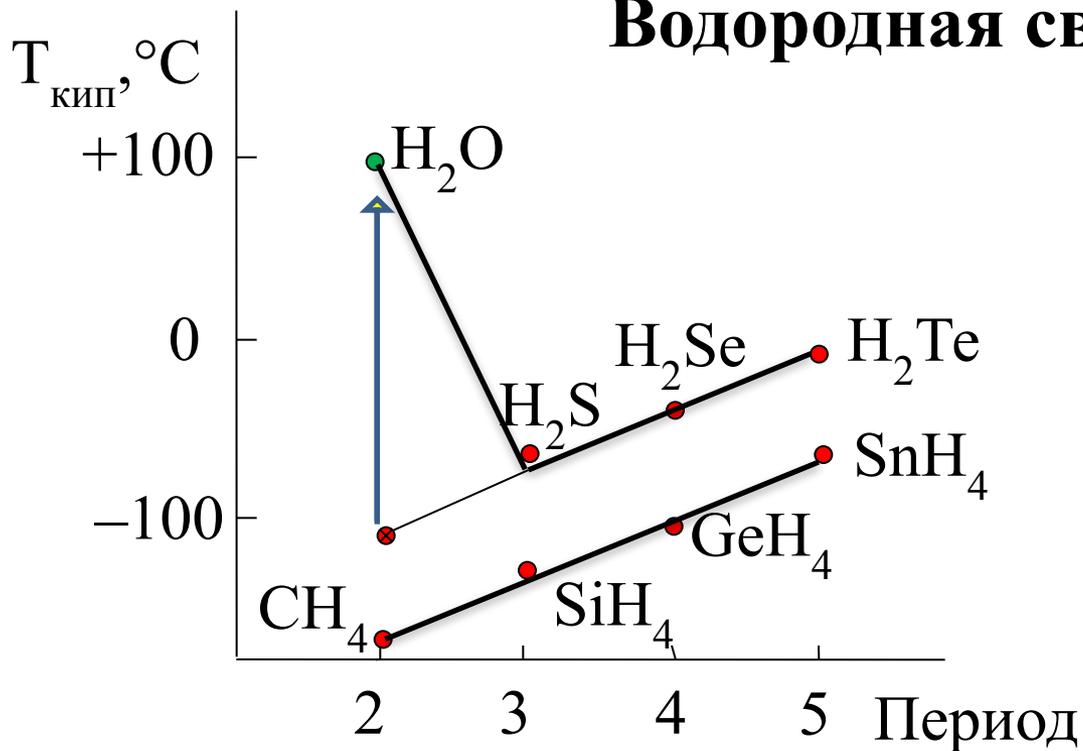
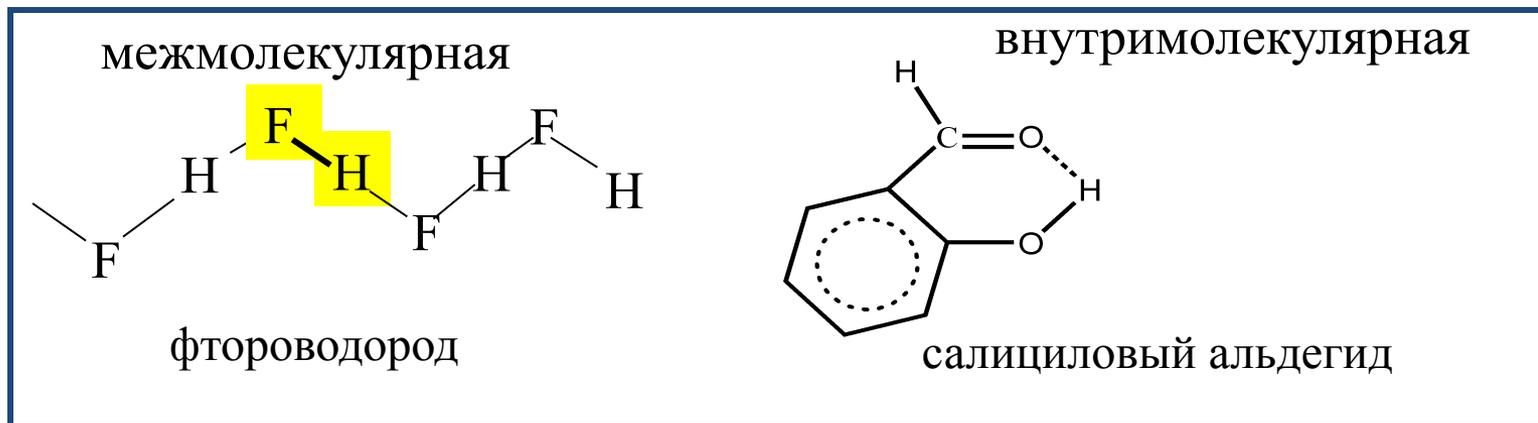


Рис.21. Влияние водородной связи на температуру кипения ряда бинарных водородных соединений.



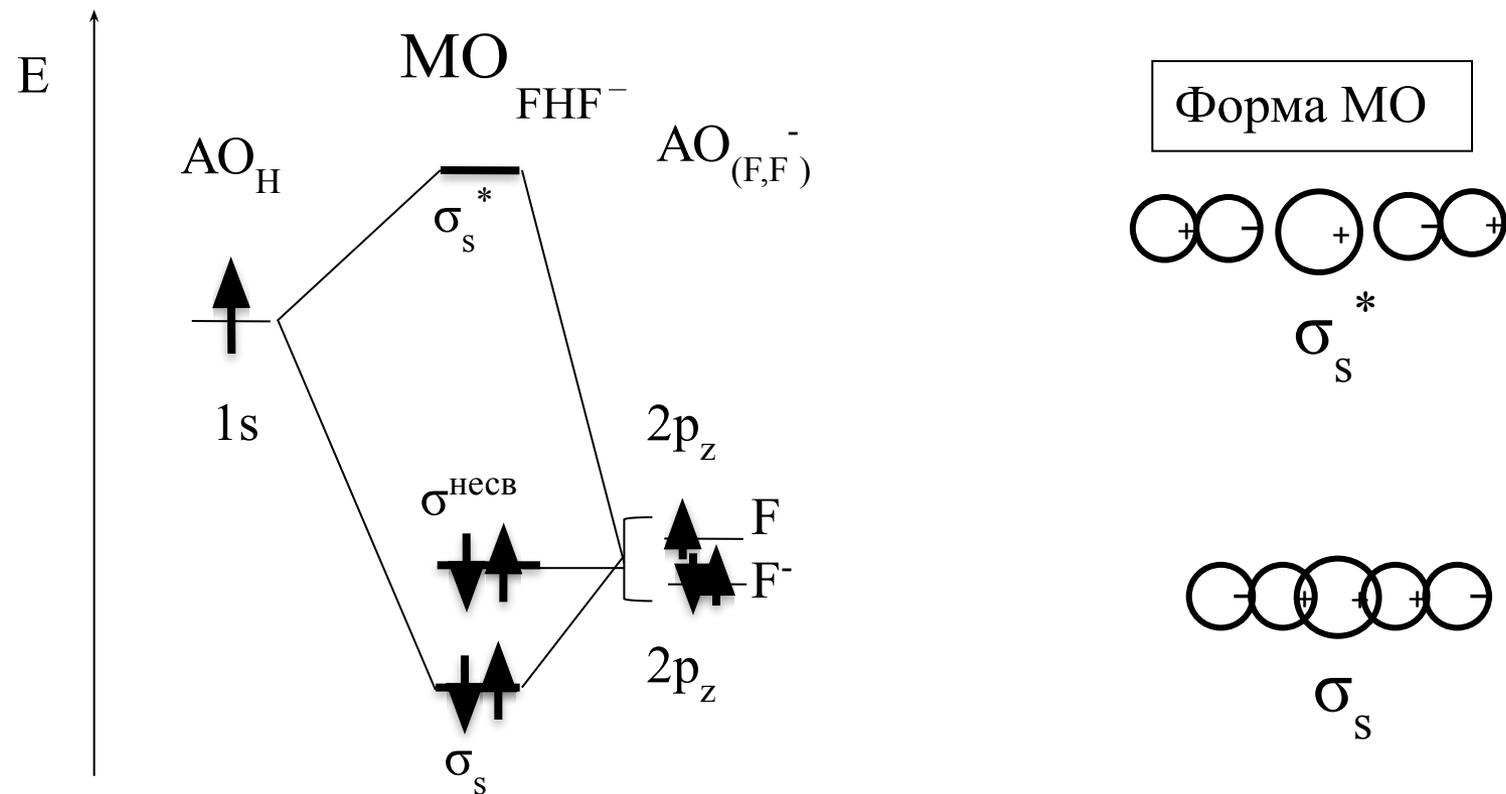


Рис.22. Водородная связь в ионе HF_2^- и форма молекулярных орбиталей.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Все хим. в-ва подразделяют на **простые** и **сложные**.

Сложные в-ва: первого порядка NH_3 , H_2O , KCN , $\text{Fe}(\text{CN})_2$
В-ва, у к-рых элементы проявляют “дополнительные”
валентности, – КОМПЛЕКСНЫЕ.



“Дополнительные” химические связи в К.С. имеют ковалентный характер и образуются по **донорно-акцепторному механизму**.

Первые комплексные соединения были синтезированы в середине 19 века. Первая теория строения К.С. – **координационная теория** (А. Вернер, 1893 г).