

Периодичность свойств и особенности химической связи

Наиболее неоднозначно
трактуемые студентами и
преподавателями закономерности
неорганической химии

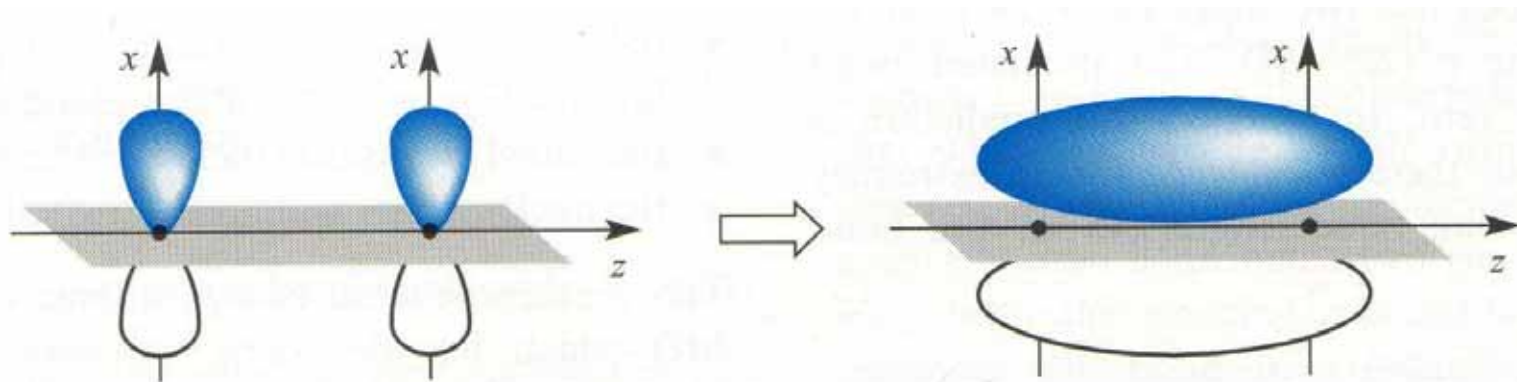
Темы обсуждения

- Кратная связь или катенация?
- Чего нет у Гиллеспи и ограниченность теории гибридизации
- Участвуют ли экзоорбитали в образовании химической связи?

Кратная связь или катенация?

1. Почему только для элементов 2-го периода характерно образование кратной связи?
2. Почему из элементов 2-го периода только для углерода характерна катенация, а для бора – образование кластеров?
3. Почему способность к катенации уменьшается “вниз по группе”?

Особенности π -взаимодействия

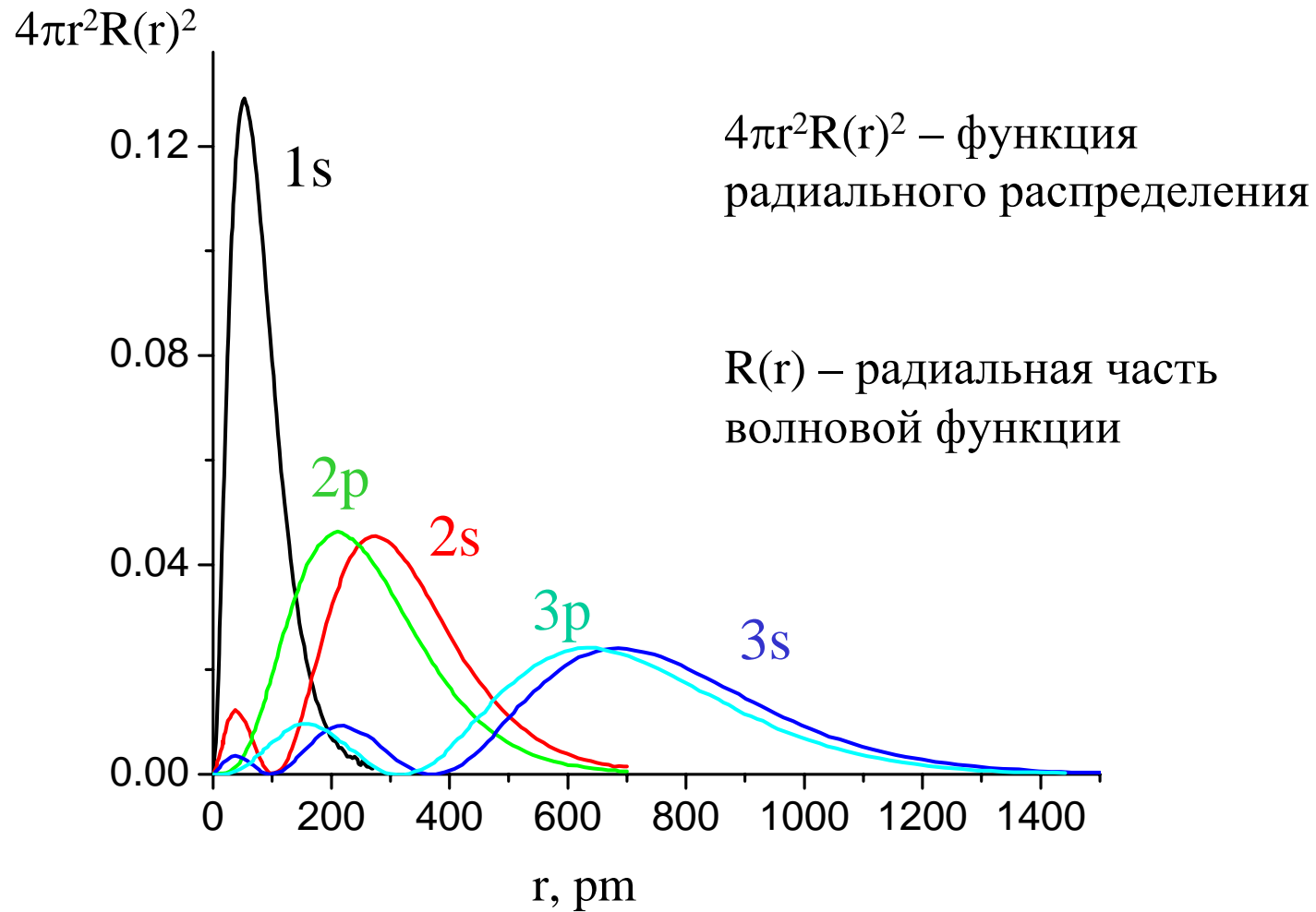


Для образования прочной π -связи необходимы: сильное сближение атомов (малые межатомные расстояния) и большая электроотрицательность атомов (удержать e -плотность)

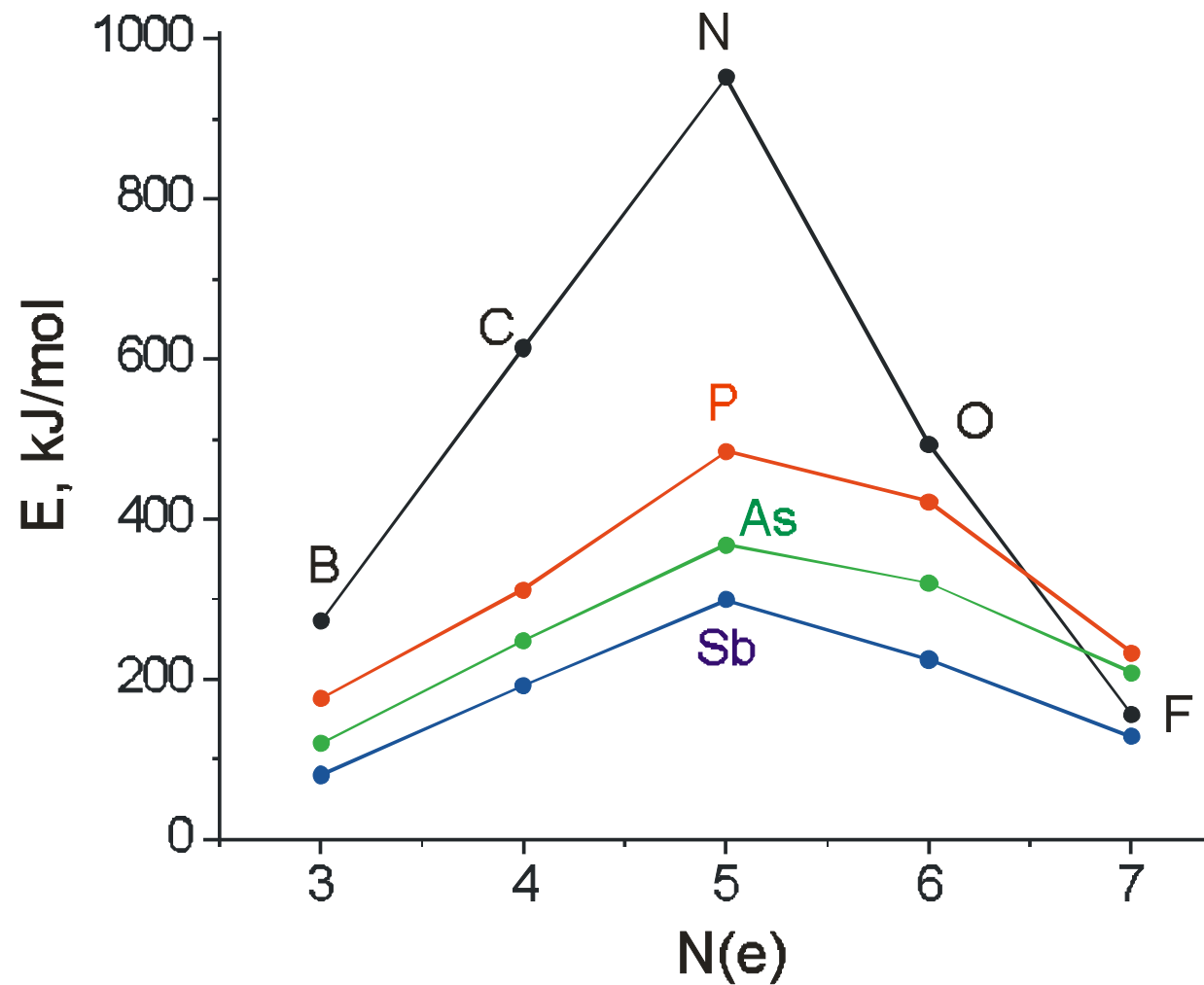
Для элементов 3-го периода препятствием служит отталкивание заполненных оболочек [Ne]

Для элементов 2-го периода такого препятствия нет – $1s^2$ внутренний слой ([He]) очень компактен.

Протяженность орбиталей



Энергия связи X_2



Относительная прочность π -связи

Элементы 2го периода:

двухатомные молекулы
 N_2 и O_2 с кратной связью



$$E(N_2) - 3E(N-N) = 476 \text{ кДж}$$

$$E(O_2) - 2E(O-O) = 209 \text{ кДж}$$



Предпочтение кратной
связи

Элементы 3го периода:

тетраэдрическая молекула P_4
циклическая молекула S_8



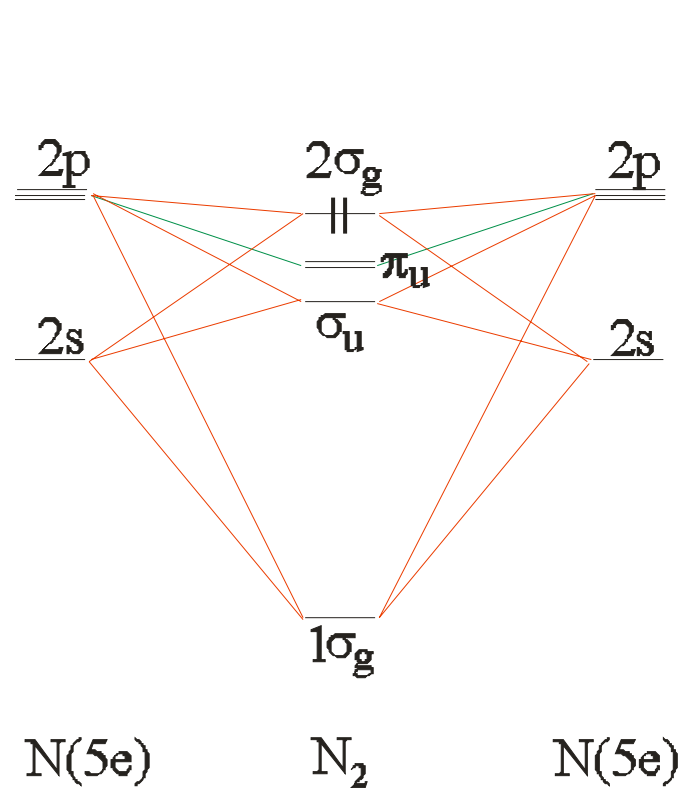
$$2E(P_2) - E(P_4) = -259 \text{ кДж}$$

$$4E(S_2) - E(S_8) = -418 \text{ кДж}$$



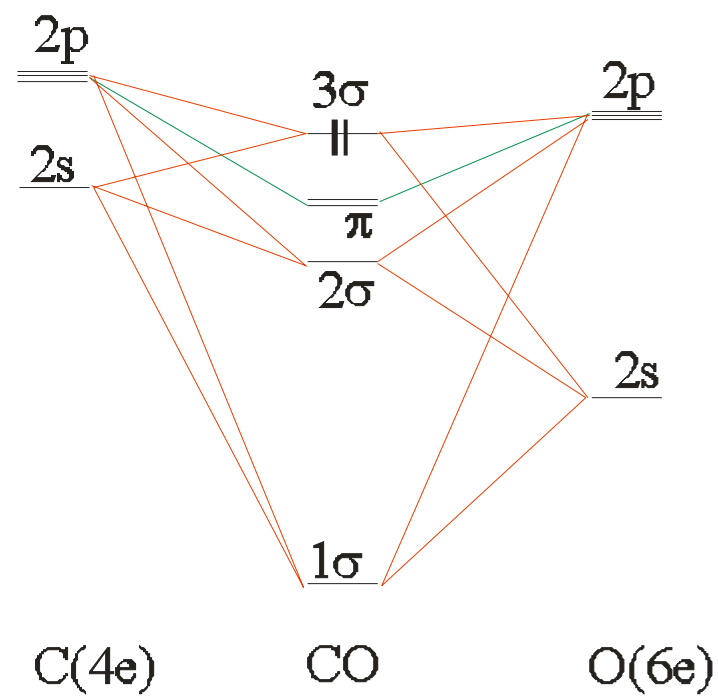
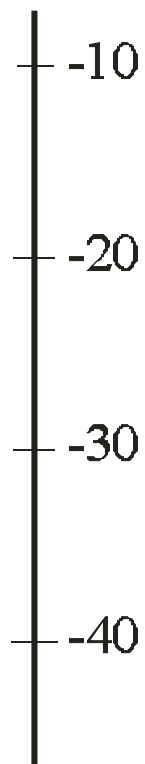
Предпочтение катенации

Изоэлектронность



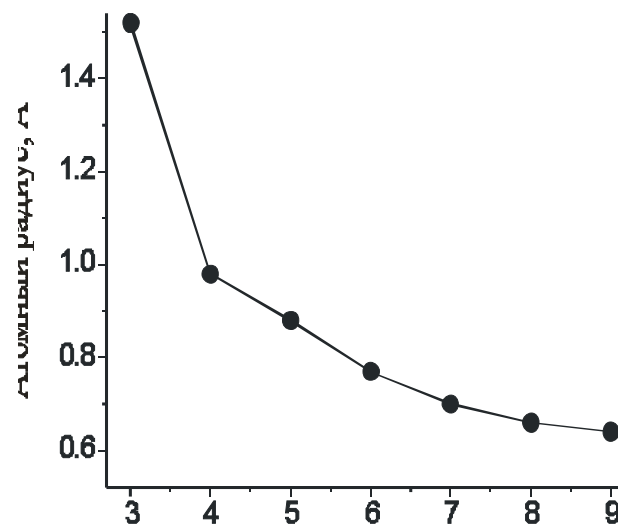
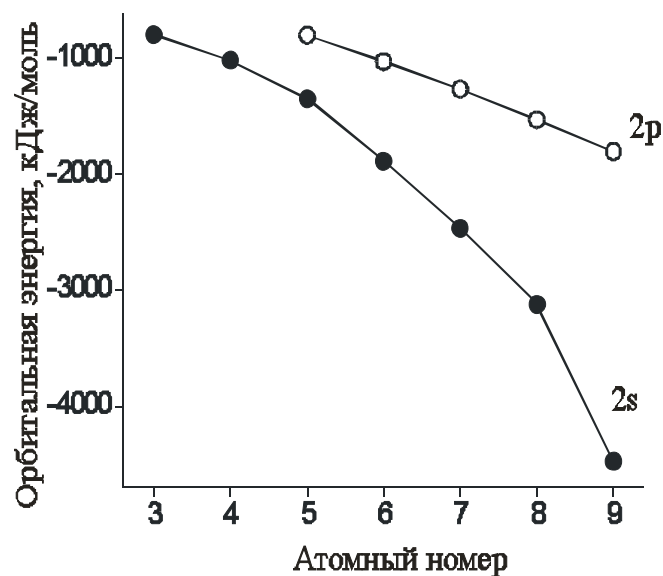
$E = 946$ кДж

E, eV



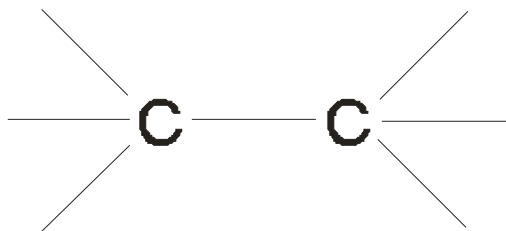
$E = 1075$ кДж

Орбитальные радиус и энергия

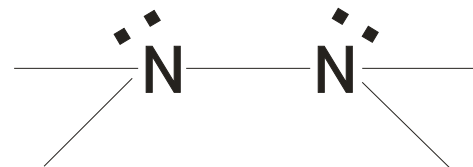


Только для элементов 2-го периода:
малый радиус + высокая электроотрицательность
Но! Малые различия между C и N не объясняют особой склонности углерода к катенации

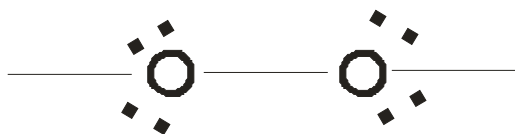
Катенация во 2м периоде



347 кДж



159 кДж



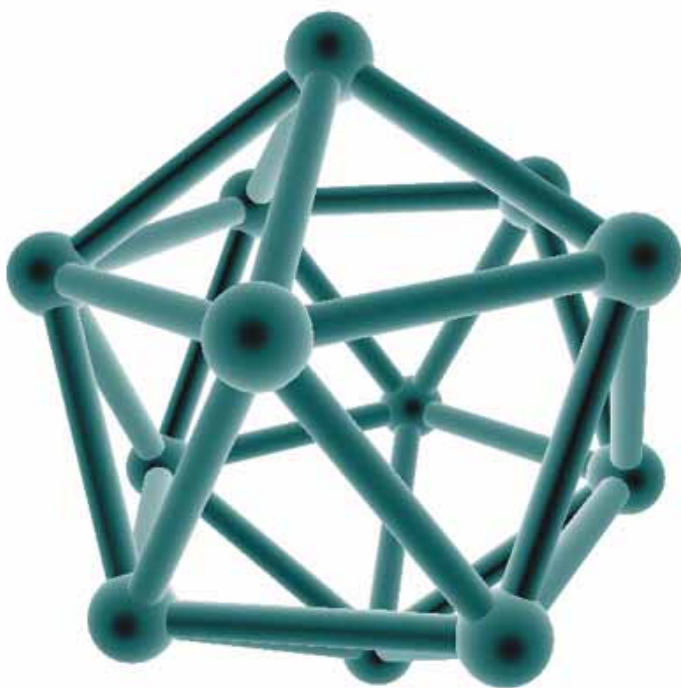
142 кДж



155 кДж

Роль неподеленных электронных пар !

Особенности бора



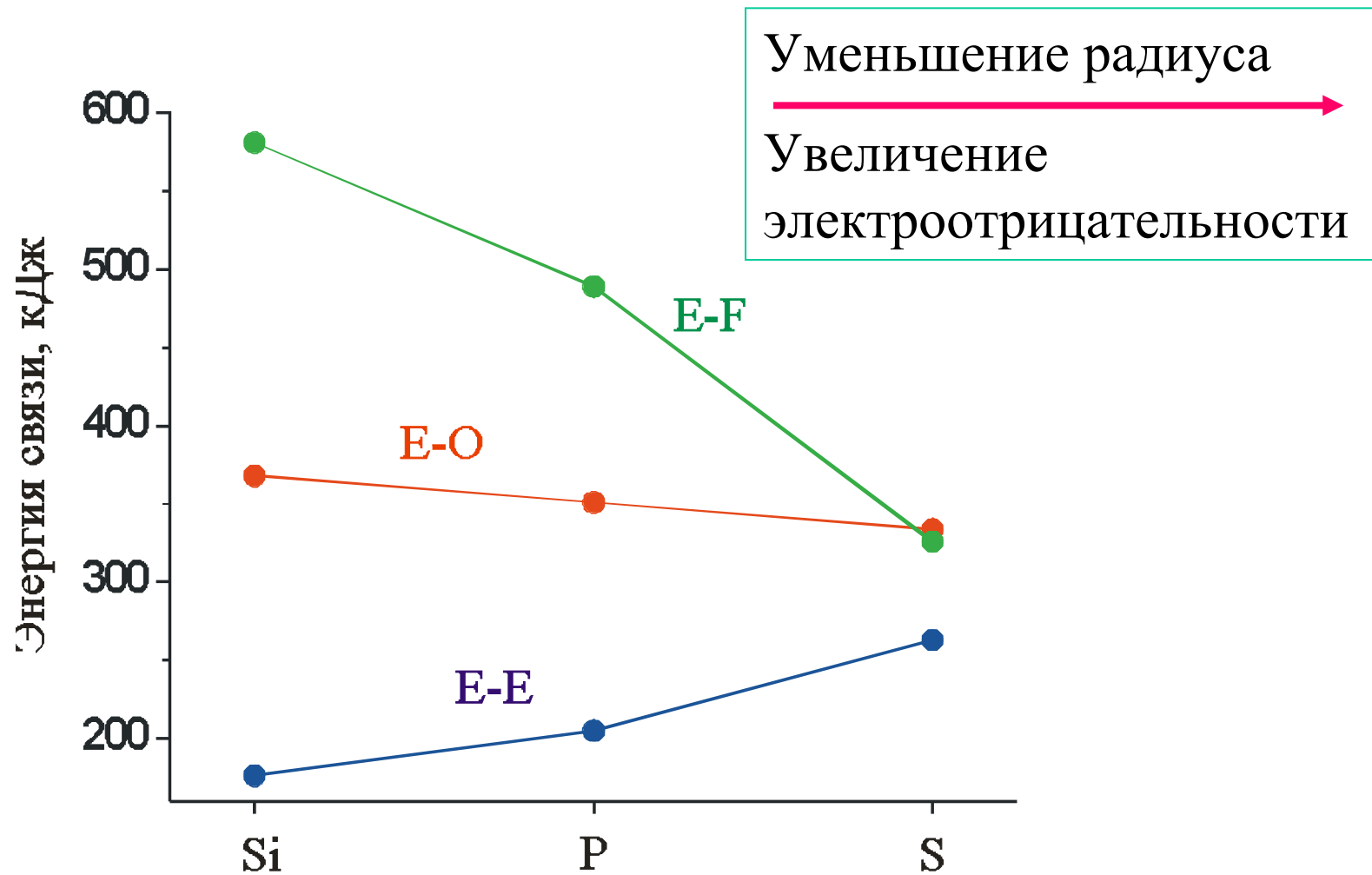
$d(\text{B}-\text{B}) = 147 \text{ pm}$
к.ч. = 5

1. Относительно большой радиус
2. Число валентных электронов меньше числа валентных орбиталей
3. Малая разница энергии 2s и 2p орбиталей

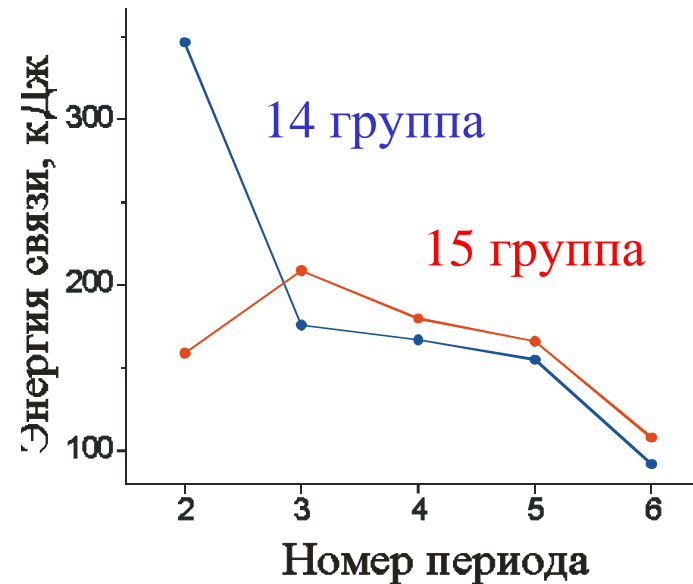
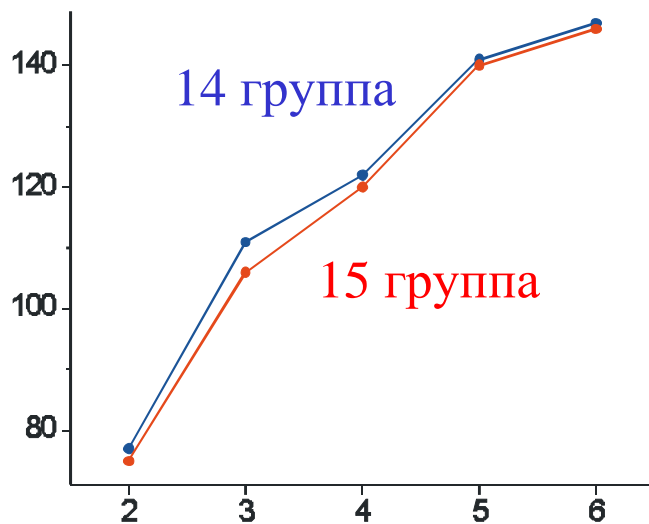
↓

Образование
электрондефицитных
молекул

Катенация в 3м периоде



Катенация в группе



Увеличение радиуса – ослабление гомоядерной σ -связи

Резюме-1

1. Прочность кратной связи элементов 2-го периода определяется эффективным перекрыванием p-орбиталей и отсутствием отталкивания заполненных оболочек (2 фактора)
2. Склонность углерода к прочной катенации связана с отсутствием отталкивающих друг друга неподеленных электронных пар
3. Прочность гомоядерных σ -связей уменьшается от элементов 3-го периода вниз по группе с увеличением радиуса

Геометрия молекул

Любая молекула в основном состоянии имеет ту геометрическую форму, которая соответствует минимуму полной энергии и, соответственно, максимуму суммарной энергии всех химических связей

В основе метода Гиллеспи: минимизация ослабления химической связи при минимализации отталкивания электронных пар (связывающих и неподеленных)

Метод Гиллеспи

Основные положения:

1. Электронные пары располагаются с максимальным удалением друг от друга
2. Несвязывающая пара занимает больший объем, чем связывающая

Ограничения:

1. Не применим для соединений с большой ионностью и d-металлов
2. Не применим для молекул с большими к.ч. (> 6)

Геометрия и гибридизация?

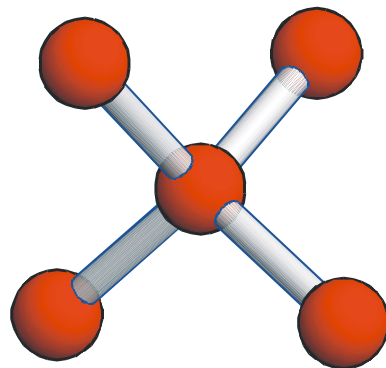
AH_2	линейная
AH_3	треугольник
AH_4	тетраэдр
AH_6	октаэдр

↑
Определяется оптимальным
расположением электронных пар

sp или sd
sp^2
sp^3 или d^3s
sp^3d^2
↑
“Соответствующая” схема гибридизации ???

Гибридизация и локализация

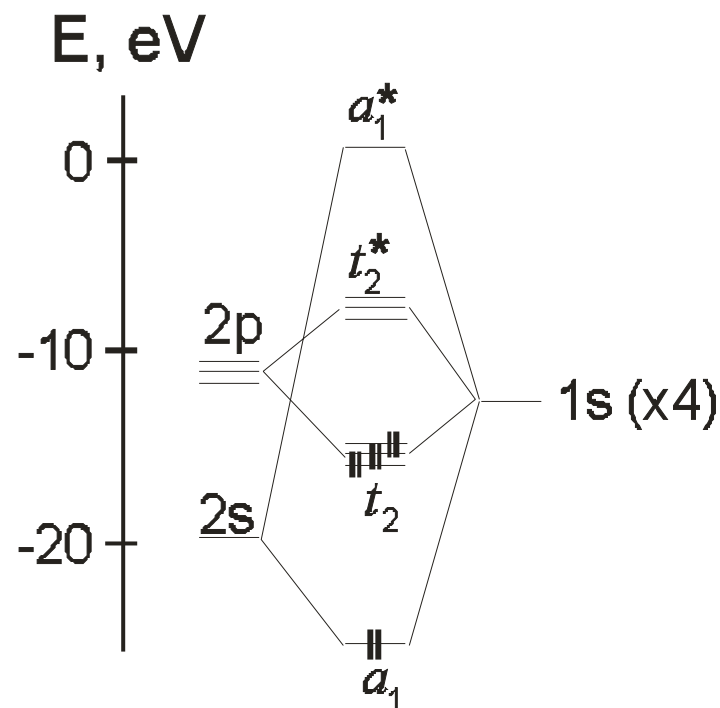
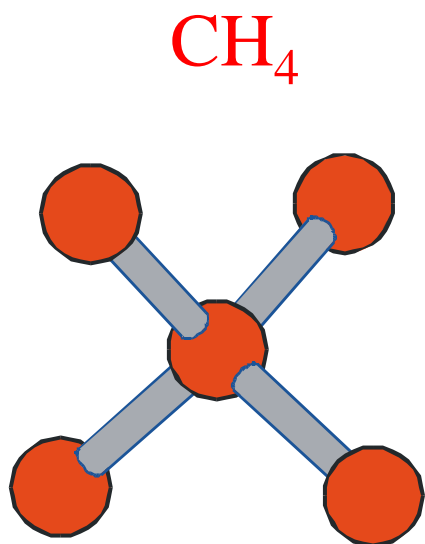
Понятие о гибридизации вводят для объяснения геометрической и энергетической равноценности химических связей, которые представляются как локализованные между взаимодействующими атомами.



Но:

Только в двухатомных молекулах химическая связь полностью локализована !

Гибридные орбитали



Вывод гибридных орбиталей:

$$h_1 = \phi(s) + \phi(p_x) + \phi(p_y) + \phi(p_z)$$

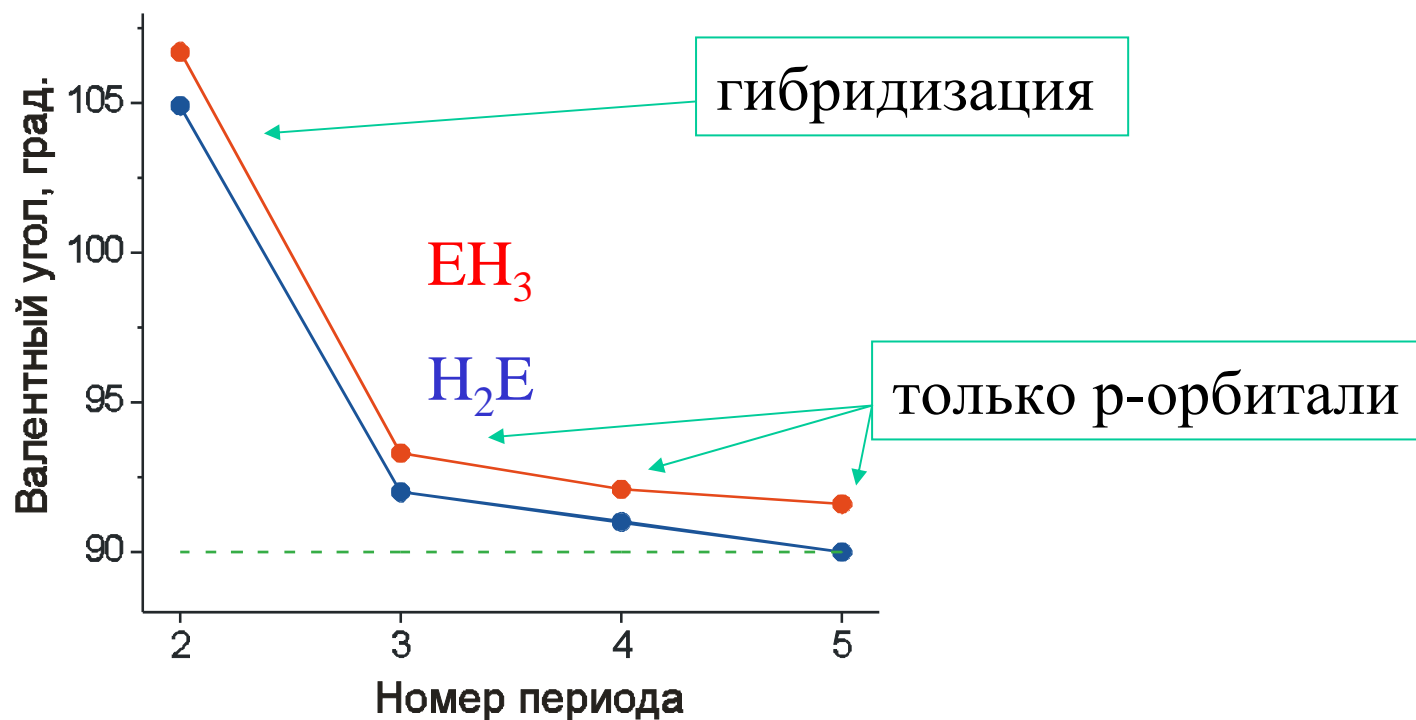
$$h_2 = \phi(s) - \phi(p_x) - \phi(p_y) + \phi(p_z)$$

$$h_3 = \phi(s) - \phi(p_x) + \phi(p_y) - \phi(p_z)$$

$$h_4 = \phi(s) + \phi(p_x) - \phi(p_y) - \phi(p_z)$$

Особенности 2го периода

Только у атомов элементов 2го периода остов состоит из 1s-оболочки. Как следствие, валентные 2s и 2p орбитали находятся в одной и той же области пространства –
– смешивание орбиталей реально!

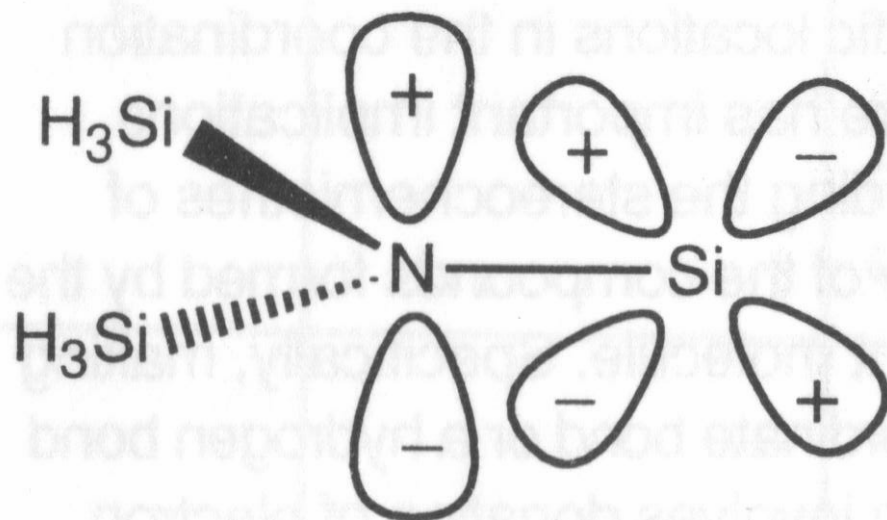


Резюме-2

1. Геометрия молекул, определяемая из правила Гиллеспи, не имеет отношения к гибридизации орбиталей
2. Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными
3. Реальная гибридизация как механизм, а не как модель, может проявляться только у элементов 2-го периода

Экзоорбитали и химическая связь

В методе ВС используется понятие о достижимых по энергии и участвующих в гибридизации экзоорбиталях.



Молекула $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$
плоская – d_π - p_π
взаимодействие ?

3d-орбитали Si ?

Но:

молекула NPr^i_3 тоже плоская в отсутствие d-орбиталей !

Энергия экзоорбиталей

В методе ВС используется понятие о достижимых по энергии и участвующих в гибридизации экзоорбиталях.

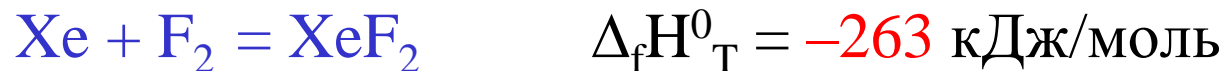
Другие примеры: PF_5 и SF_6 – sp^3d и sp^3d^2 гибридизация
Насколько обоснованно такое предположение?

Энергия возбужденных состояний (эВ):

	P	S	Cl
	(x=3)	(x=4)	(x=5)
$3s^23p^x \rightarrow 3s^23p^{x-1}4s^1$	7.06	6.69	9.10
$3s^23p^x \rightarrow 3s^23p^{x-1}4p^1$	8.31	7.94	10.40
$3s^23p^x \rightarrow 3s^23p^{x-1}3d^1$	8.90	8.55	9.78

XeF₂: участие d-орбиталей?

Для Xe: $E(5s^25p^6 \rightarrow 5s^25p^55d^1) = 1022$ кДж/моль



Следовательно, $E(\text{Xe-F}) = 642.5$ кДж, если принять участие d-орбиталей в образовании связи.

Для сравнения: $E(\text{Si-F}) = 581$ кДж, $E(\text{H-F}) = 564$ кДж.

Изоэлектронность:



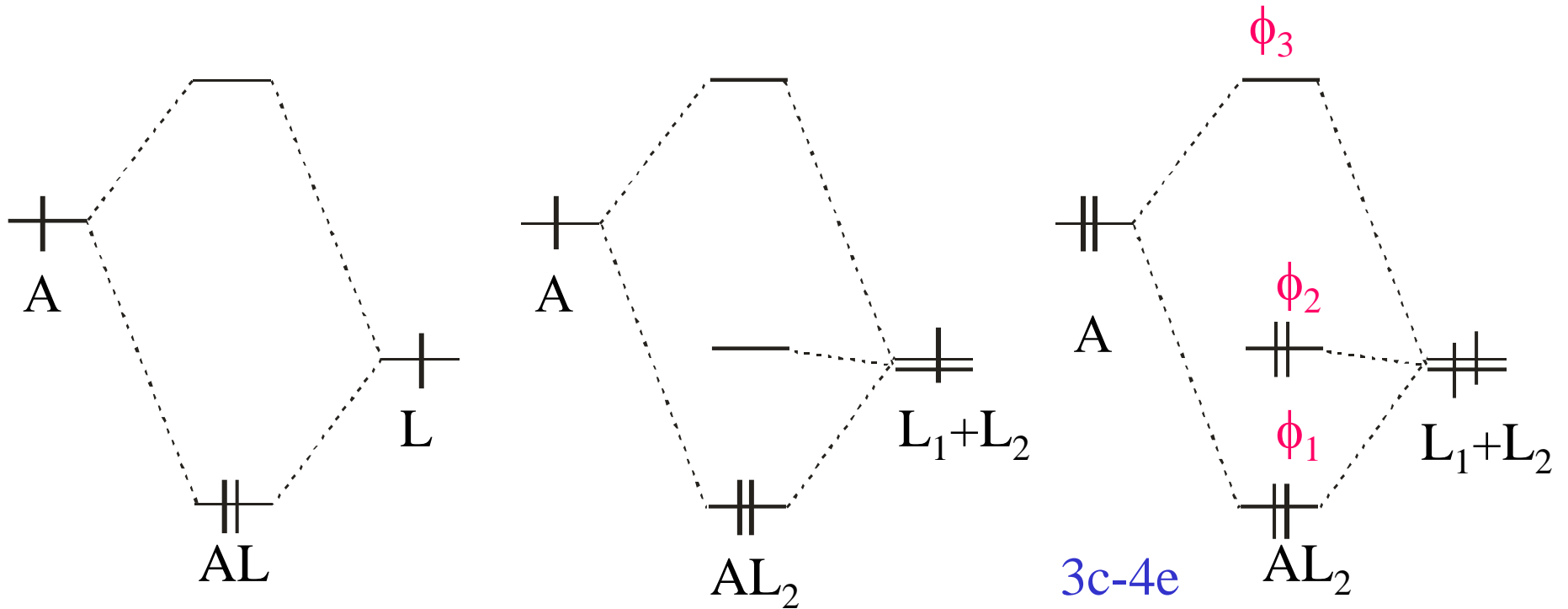
Аналогичное описание электронного строения!

Гипервалентность

Концепция гипервалентности:

В соединениях непереходных элементов AL_n центральный атом A использует np^x электроны и, если необходимо, ns^2 электроны для образования трехцентровых, четырехэлектронных связей при взаимодействии с валентными орбиталями лигандов.

Трехцентровые связи



$2c-2e$

$3c-2e$

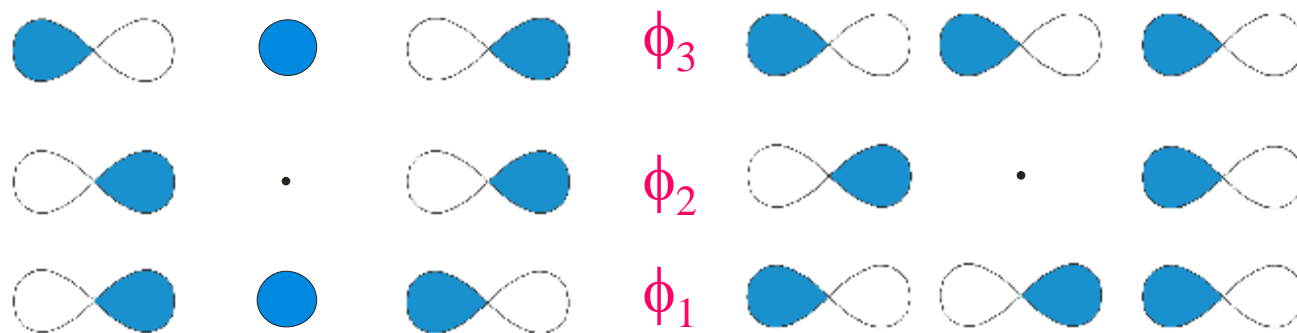
$3c-4e$

$$\phi_1 = c_1\chi_{L(1)} + c_2\chi_A + c_3\chi_{L(2)}$$

$$\phi_2 = c_4\chi_{L(1)} - c_5\chi_{L(2)}$$

$$\phi_3 = c_6\chi_{L(1)} - c_7\chi_A + c_8\chi_{L(2)}$$

HF₂⁻ и XeF₂: трехцентровые связи



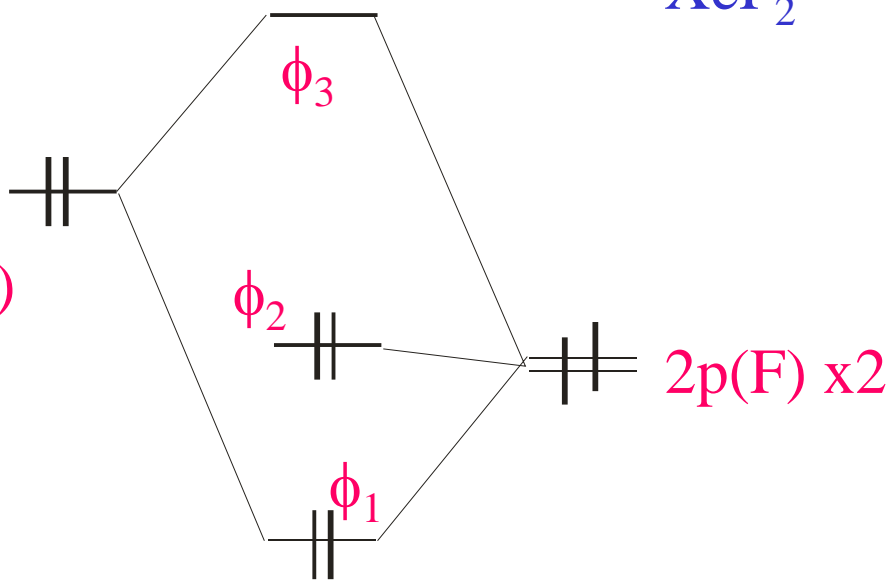
HF₂⁻

XeF₂

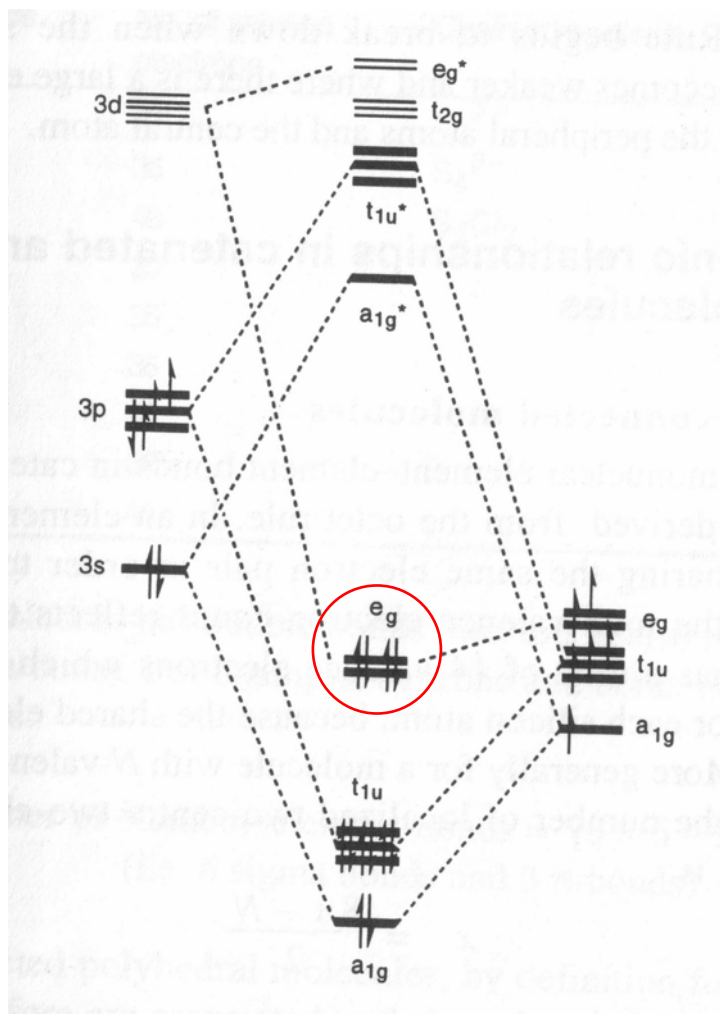
1s(H)

или

5p(Xe)



Строение SF₆



Особенности SF₆:

1. Гипервалентная молекула
2. Участие s-орбиталей в образовании связей с F
3. Очень малый вклад d-орбиталей (2-3%)
4. Формальная кратность связи = 2/3, но молекула прочная
5. Разрушается только под действием сильных кислот Льюиса

Резюме-3

1. Концепция экзорбиталей несостоятельна из-за слишком большой разницы энергий np и nd орбиталей.
2. Строение молекул, имеющих более 4-х электронных пар центрального атома p -элемента, описывается с позиции гипервалентной связи.
3. В гипервалентных молекулах химическая связь описывается $3c-4e$ и более сложными взаимодействиями.

Вместо заключения

Неловко вспоминать, сколько студентов мы провалили по химии за незнание того, что, как мы позже выяснили, оказалось неправдой...

Роберт Л. Уэбер
"Наука с улыбкой" (1992)