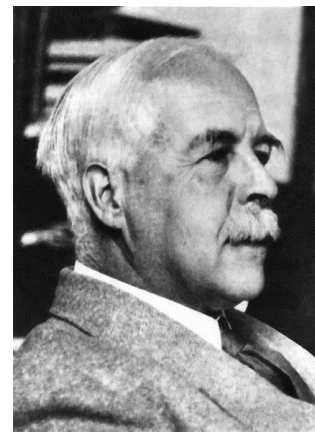


Kémiai kötés

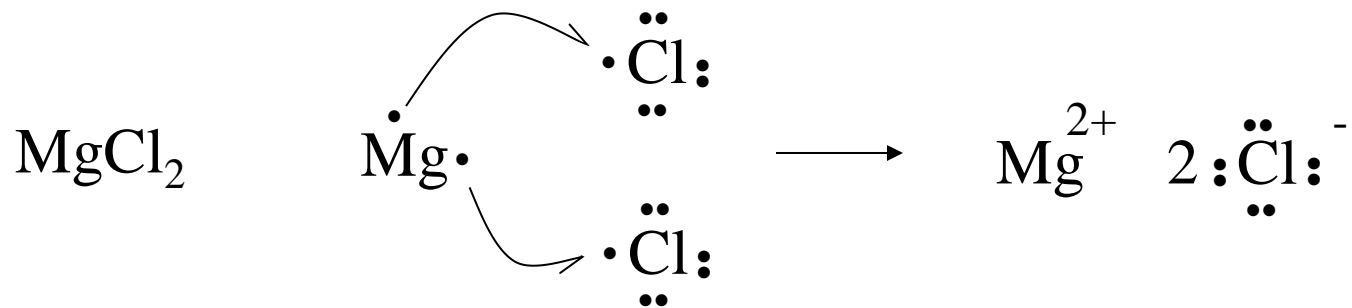
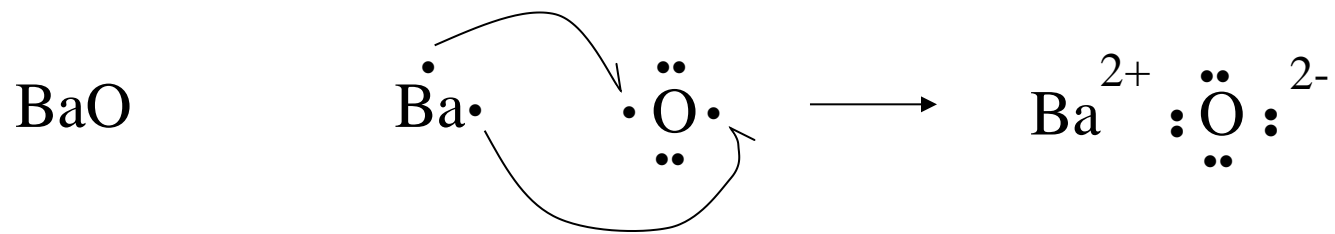
- 4-1 Lewis-elmélet
- 4-2 Kovalens kötés: bevezetés
- 4-3 Poláros kovalens kötés
- 4-4 Lewis szerkezetek
- 4-5 A molekulák alakja
- 4-6 Kötésrend, kötéstávolság
- 4-7 Kötésenergiák

4-1 Lewis-elmélet

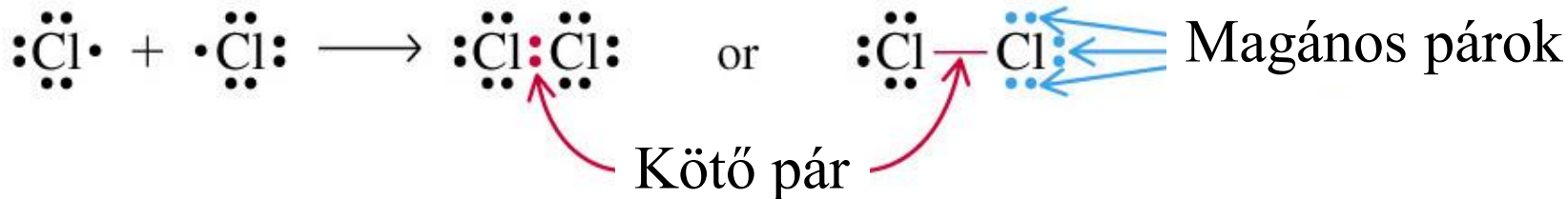
- Vegyértékelektron: a vegyértékhéjon található elektronok . Alapvető szerepük van a kémiai kötés kialakításában (v.ö. Kis ionizációs energia).
- Kötés típusok
 - Elektron átvitel *ionos kötés*.
 - Elektronok megosztása: *kovalens v. datív kötés*.
- Lewis szerint e^- átvitel során az atomok nemesgáz konfigurációra törekszenek.
 - *Ez az oktett szabály*.



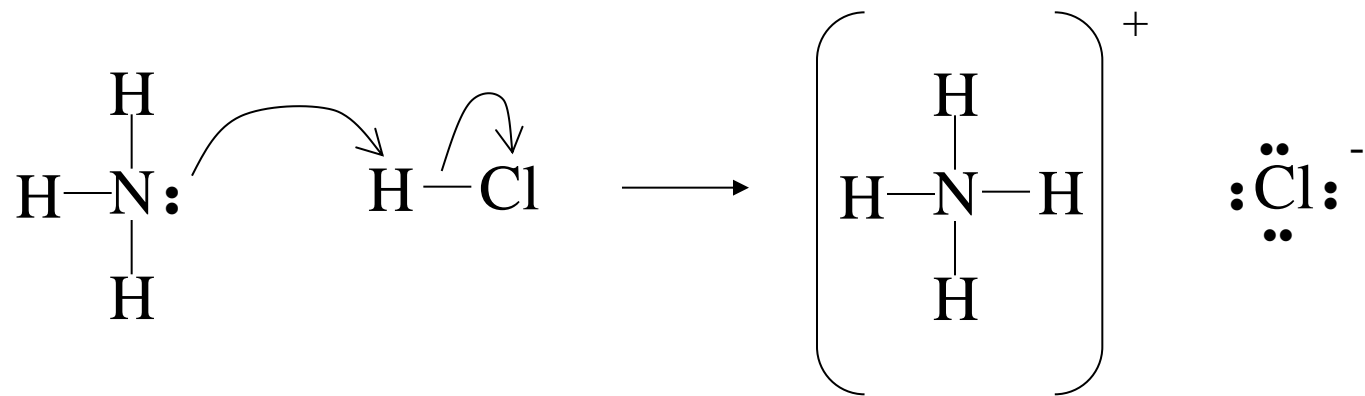
Lewis szerkezetek: ionos vegyületek



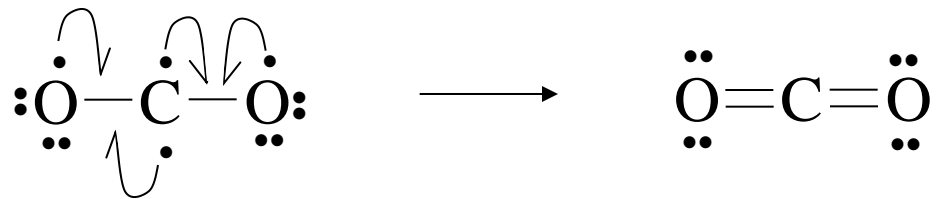
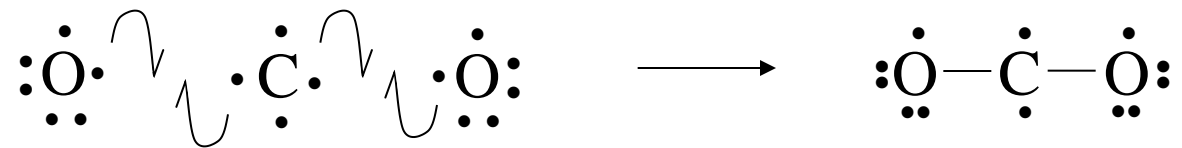
4-2 Kovalens kötés: bevezetés



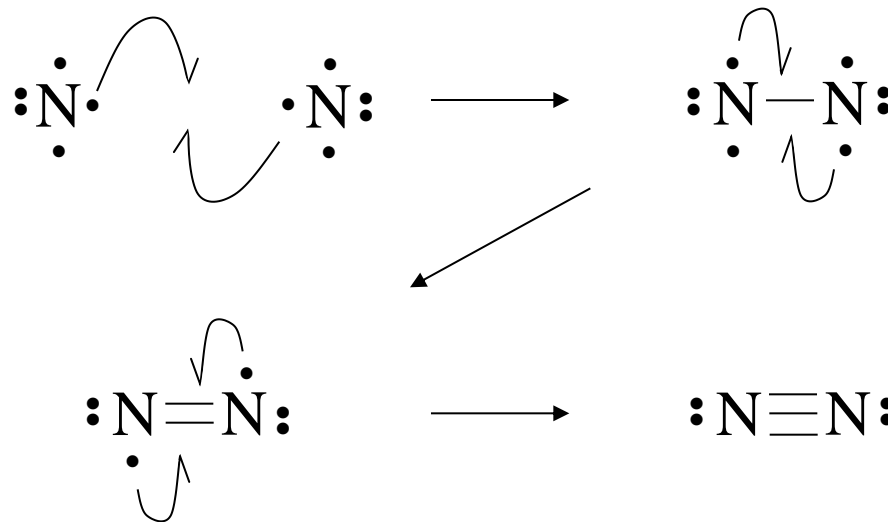
Koordinációs kovalens kötés



Többszörös kovalens kötés

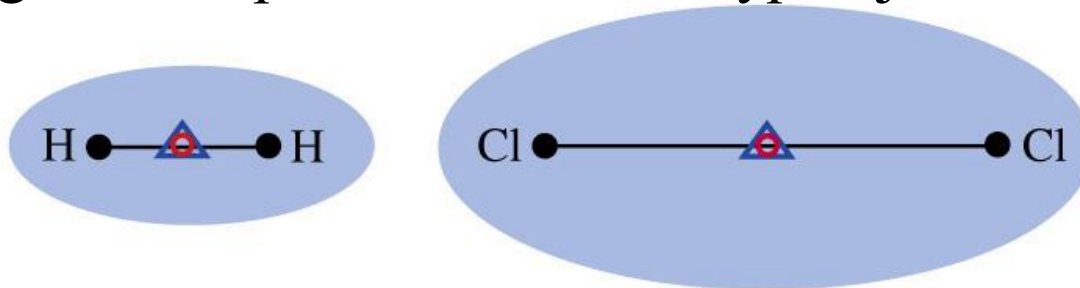


Többszörös kovalens kötés

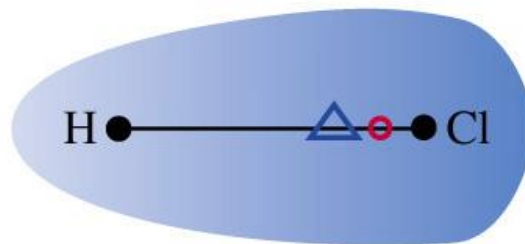


4-3 Poláros kovalens kötés

A negatív és a pozitív töltések súlypontja elválik

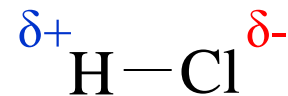


(a) Nonpolar covalent bonds



(b) Polar covalent bond

- = Atomic nucleus
- △ = Center of positive charge
- = Center of negative charge



Elektronegativitás (EN)

- Az **elektronegativitás** az atom elektronvonzó képessége, amellyel a kötésben levő elektronokat vonzza.
- Egy elem, amelynek nagy az elektronaffinitása és nagy az ionizációs energiája, nagy elektronegativitással rendelkezik.

Mulliken: $EN = (I_1 + A_1)/2$ (csak 57 elemre ismert)

Pauling (1932): empirikus, **Allred-Rochow (1958):** Z_{eff}^*

Elektronegativitás

Pauling (1932): empírikus, a kötés energiákon alapszik

1																
H 2.1																
2												13	14	15	16	17
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
3		4	5	6	7	8	9	10	11	12						
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.8	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac [†] 1.1	* Lanthanides: 1.1–1.3 † Actinides: 1.3–1.5													

Egy kovalens kötés ionos karaktere

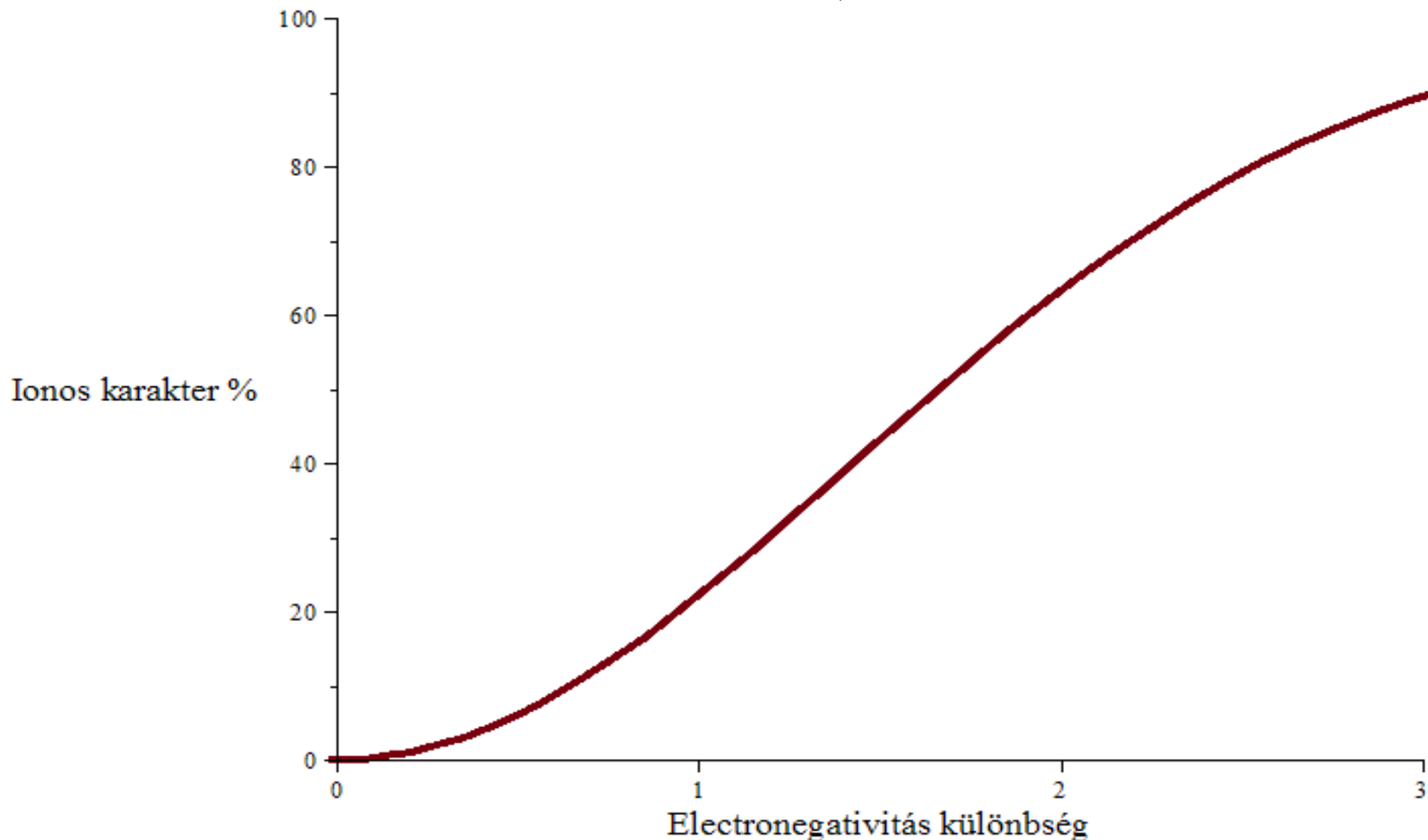
- Pauling javaslata: a kovalens kötésben résztvevő két atom elektronegativitásának különbsége és a kötés ionos karaktere között az alábbi összefüggés van:

$$EN_1 - EN_2 = x$$

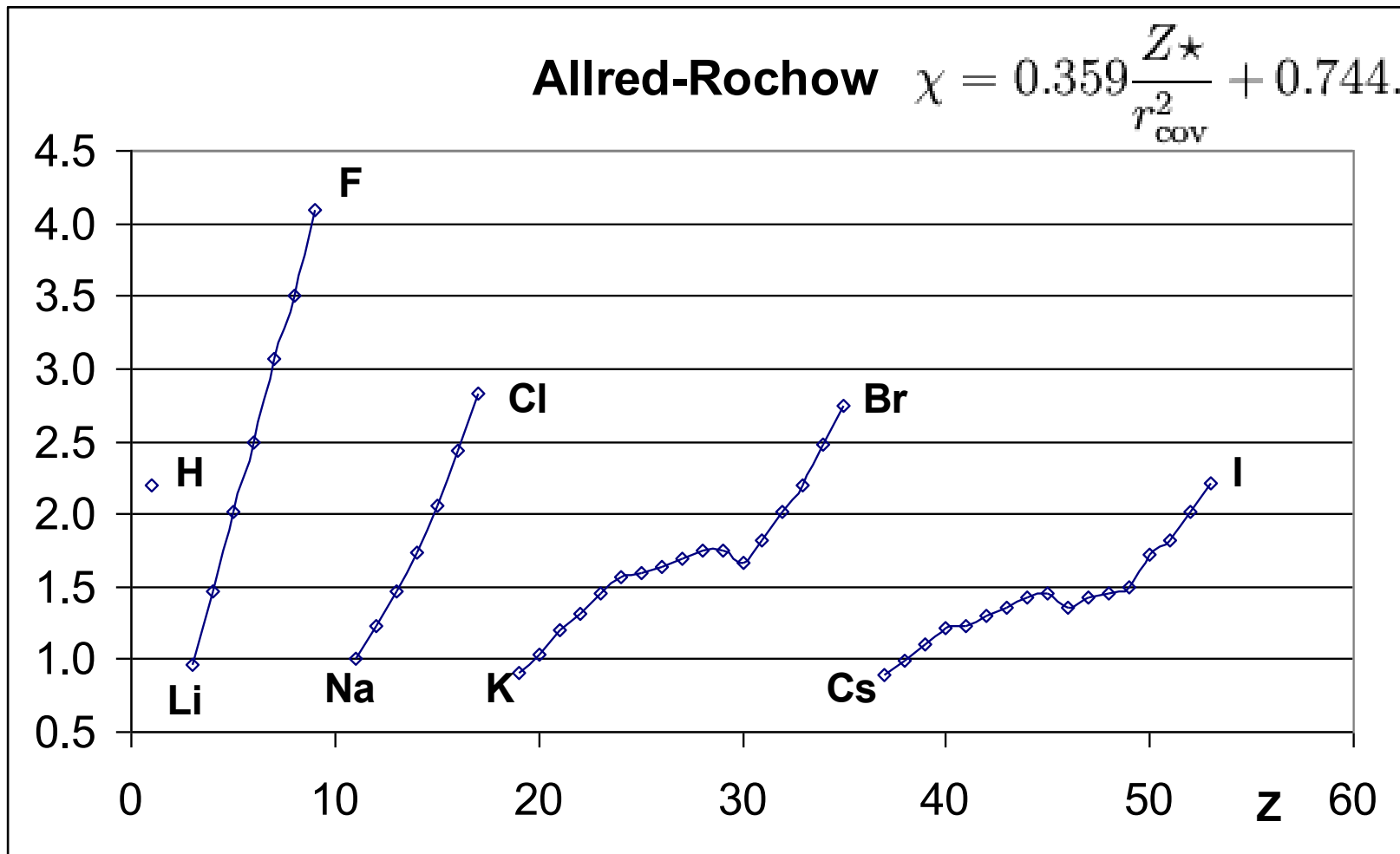
$$\text{Ionos karakter} = (1 - e^{-(x/2)^2}) \cdot 100 \%$$

Egy kötés ionos karakter százaléka

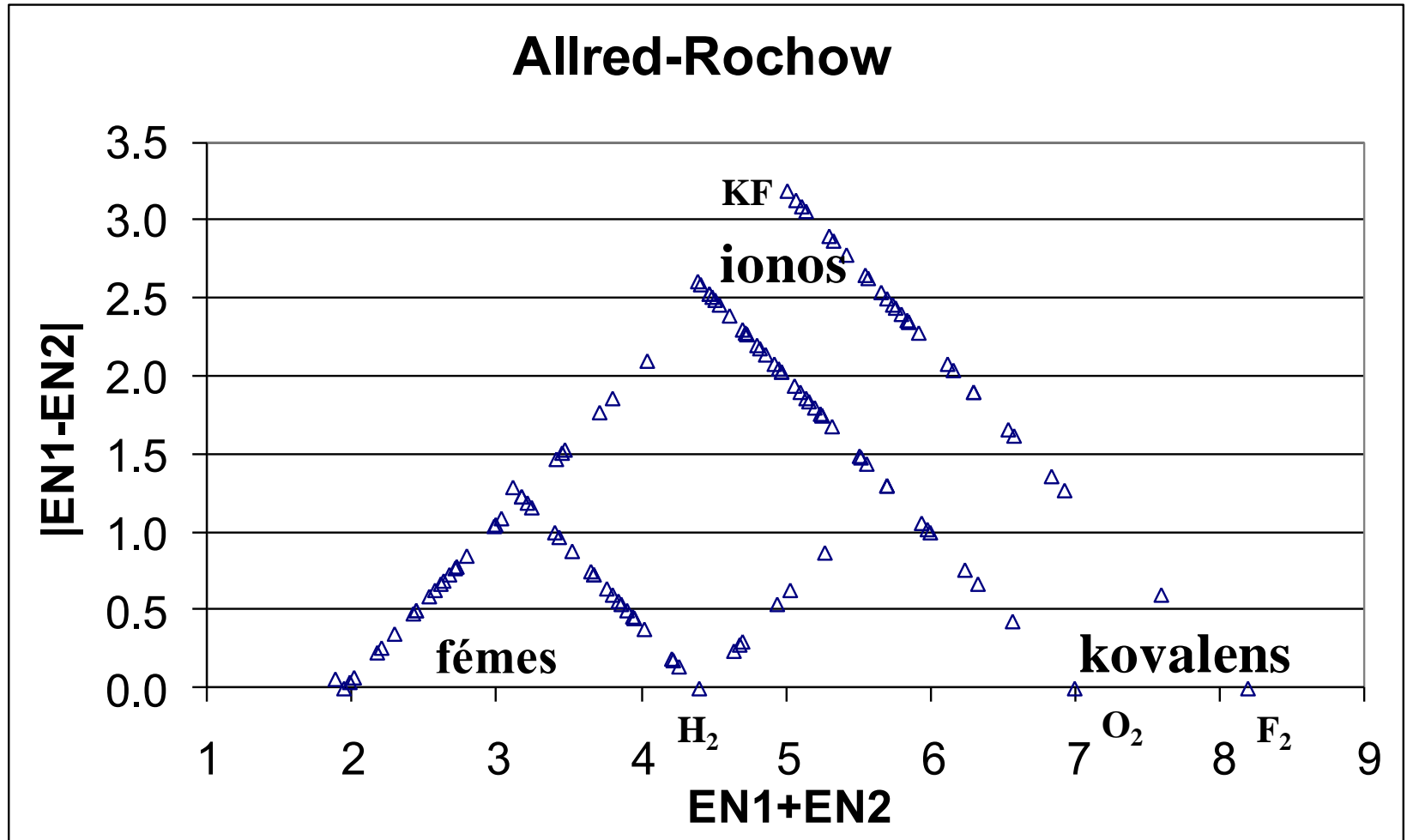
$$\text{Ionos karakter} = (1 - e^{-(x/2)^2}) \cdot 100 \%$$



Az atomok elektronegativitása

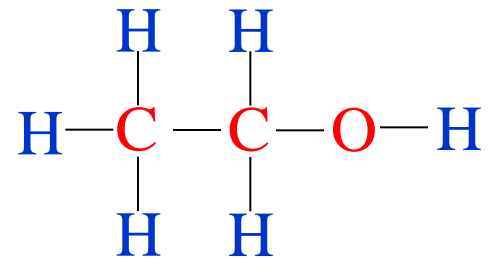


A vegyületek osztályozása, háromszög



4-4 Lewis: Szerkezeti képlet - váz

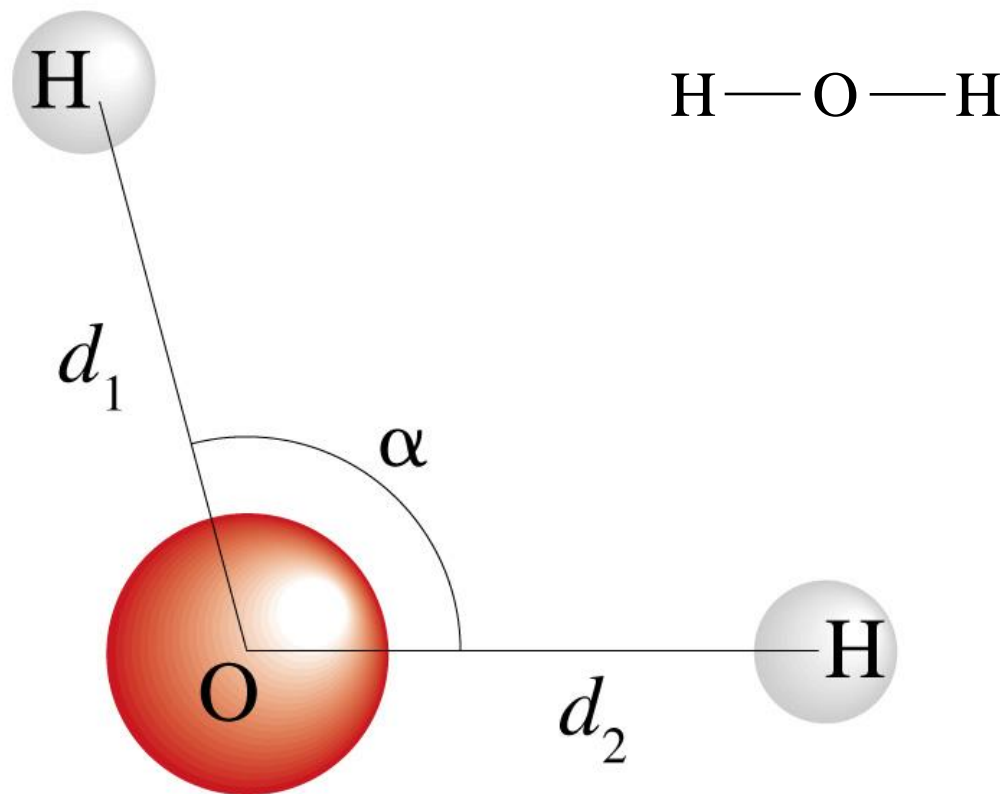
- **központi** és **terminális** atomok.



Lewis-szerkezetek felírása

1. Vegyértékelektronok összeszámlálása (N) (vegyértékhéj elektronjai [$Z - \text{törzs } e^-$] + töltés)
2. Váz felrajzolása egyszeres kötésekkel.
3. Magános elektronpárok felrajzolása a terminális atomokra, az oktett szabály felhasználásával.
4. Felrajzolt elektronok összeszámlálása (Egy kötés, illetve egy magános elektronpár 2-2 elektron.)
5. Ha az oktett szabály nem áll fenn a központi atomra, akkor a ligandumok magános elektronpárjaiból kötést kell formálni.
6. Formális töltések atomokhoz rendelése.

4-5 A molekulák alakja



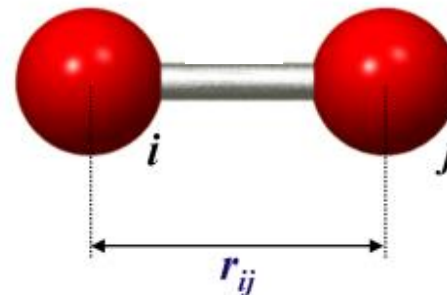
Terminológia

- Molekulageometria – a magok térbeli helyzete

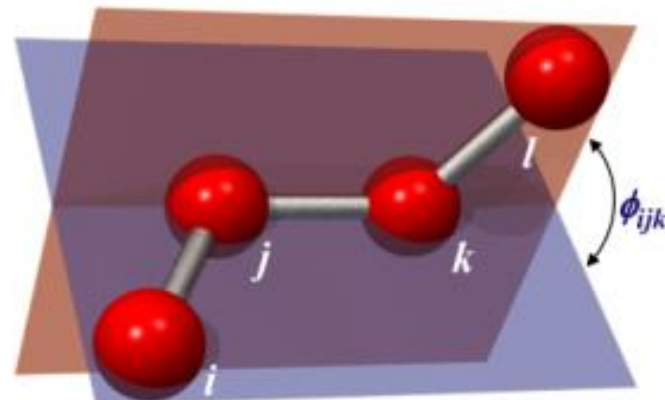
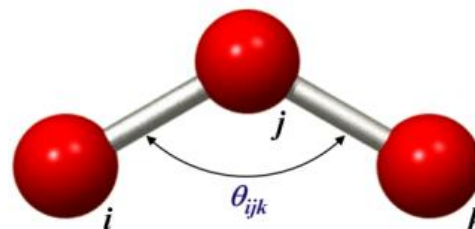
- Kötéstávolság: r_{ij}

2 atom - egyensúlyi távolsága.

- Kötésszög – 3 atom - szomszédos kötések



- Torziós szög – 4 atom - 2 sík szöge



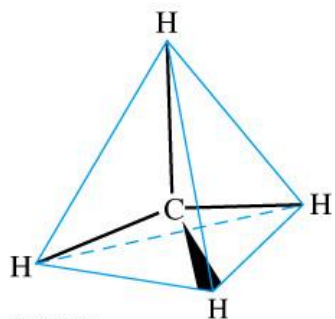
Terminológia

- VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) elmélet
 - A kötő (bond) és a magános (lone) elektronpárok taszítják egymást. Az elektronpárok olyan helyzetet vesznek fel, hogy a taszítást minimalizálják, igyekeznek maximális távolságra lenni egymástól.
- Elektrongeometria – az elektronpárok eloszlása (a magok helyzetével szemben a röntgen-diffrakció ezt nem méri).

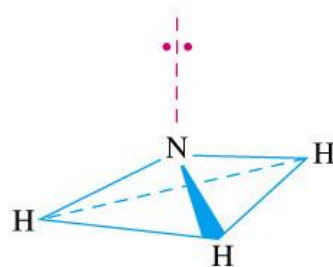
Lufi analógia



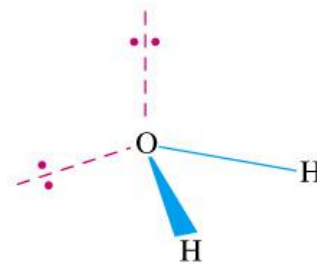
Metán, ammónia és víz



VSEPR
notation: AX_4
(a)

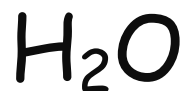


AX_3E
(b)

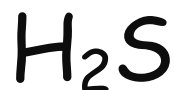


AX_2E_2
(c)

Kötésszögek



H-A-H $109,5^\circ$ $107,3^\circ$ $104,5^\circ$



H-A-H $109,5^\circ$ $93,3^\circ$ $92,1^\circ$

VSEPR

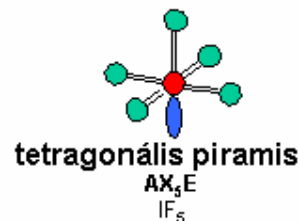
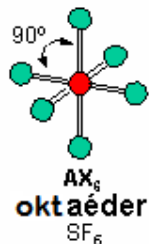
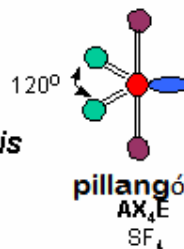
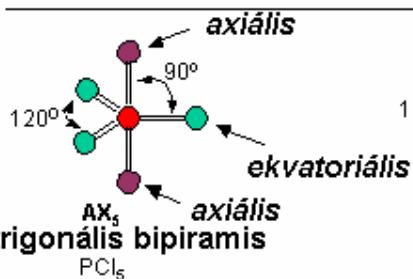
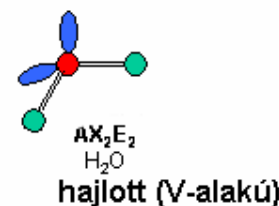
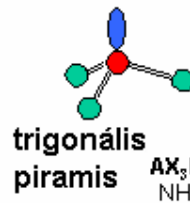
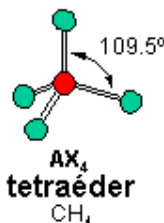
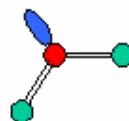
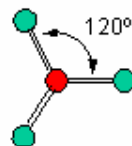
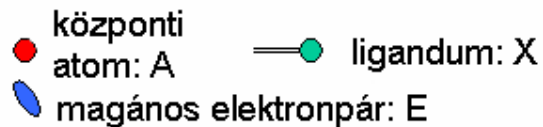
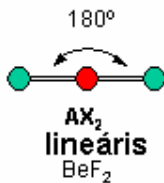
Valence

Shell

Electron

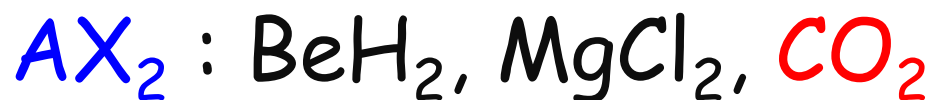
Pair

Repulsion



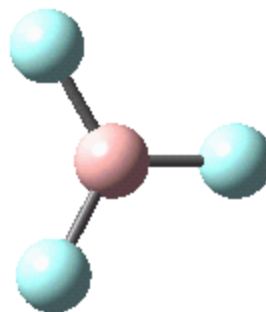
VSEPR

$$n + m = 2$$



lineáris

$$n + m = 3$$



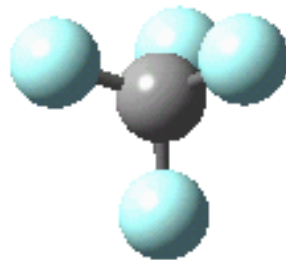
háromszög



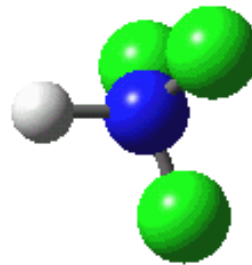
hajlott (V- alakú)

VSEPR

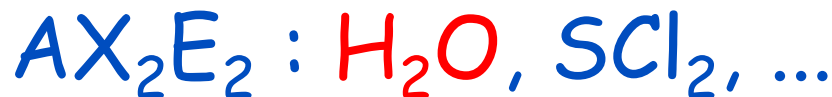
$$n + m = 4$$



tetraédères



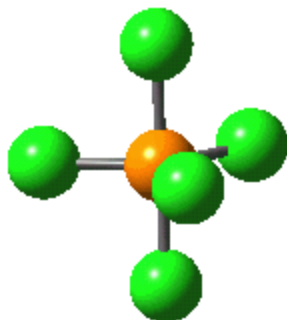
trigonális
piramis



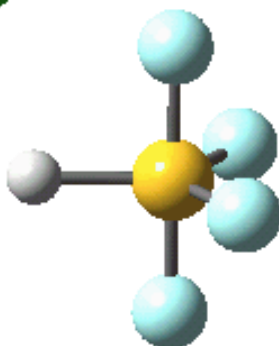
hajlott (V-alakú)

VSEPR

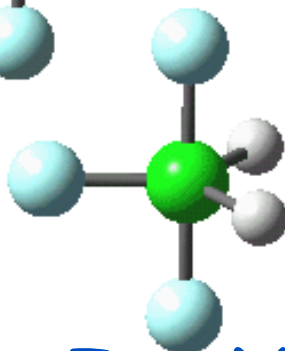
$$n + m = 5$$



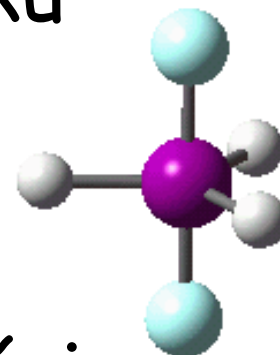
Trigonális bipiramis



pillangó



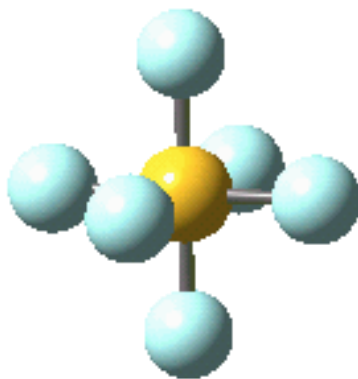
T-alakú



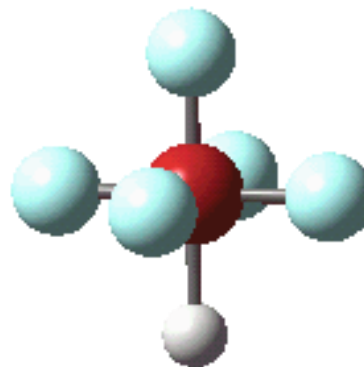
lineáris

VSEPR

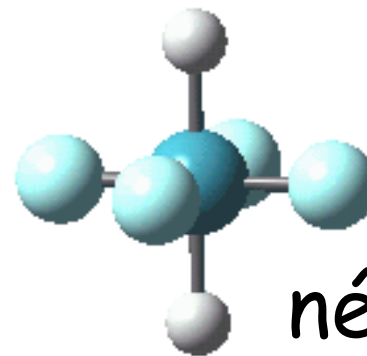
$$n + m = 6$$



Oktaédéres



Piramisos



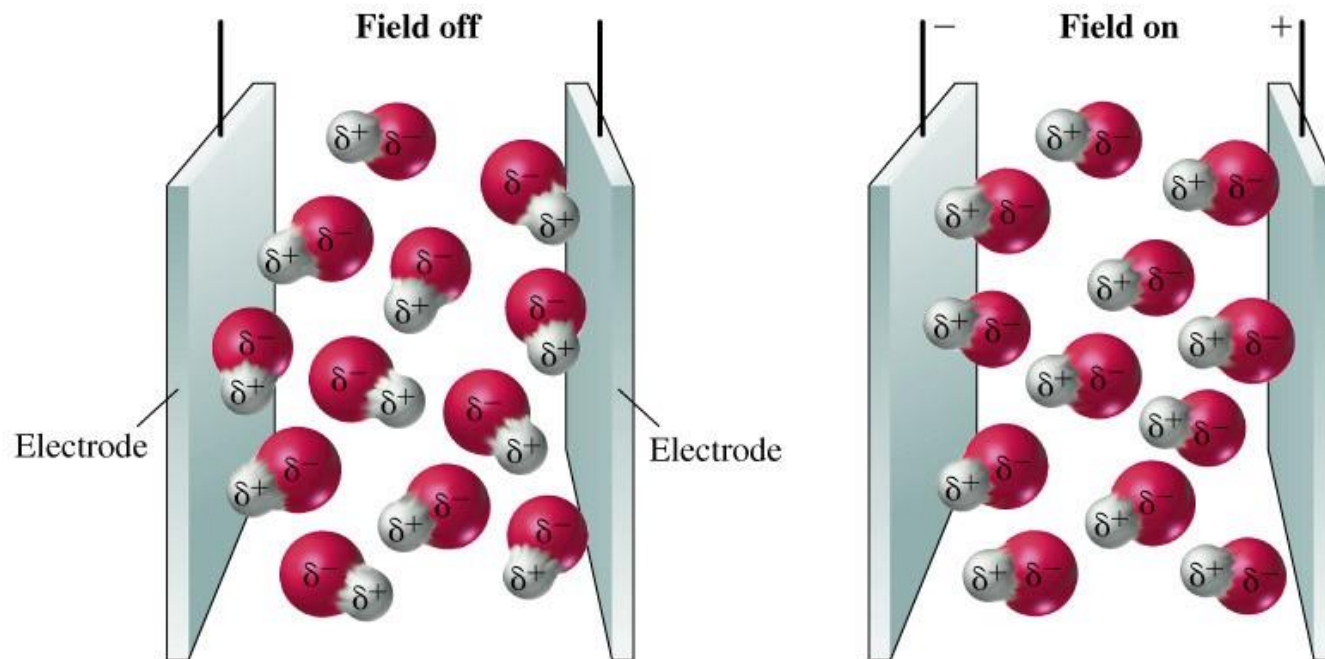
négyzet

VSEPR elmélet alkalmazása

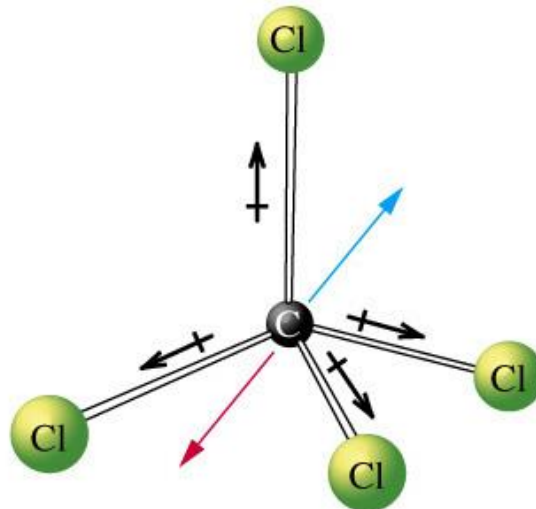
- Lewis szerkezeti képletből induljunk ki.
- Határozzuk meg a magános és kötő elektronpárok számát.
- Határozzuk meg az elektronpárok geometriáját.
- Határozzuk meg a molekula geometriáját.

- A többszörös kötések egyszer számítandók (nagyobb térkitöltéssel).
- Egynél több központi atom: egyenként kell kezelni őket.

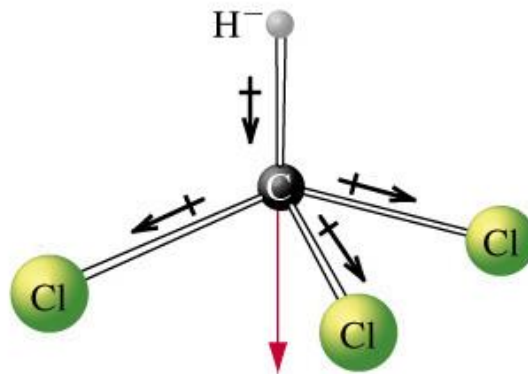
Dipólus momentum



Dipólus momentum



(a) CCl_4 : a nonpolar molecule



(b) CHCl_3 : a polar molecule

4-6 Kötésrend, kötéstávolság

- Magasabb kötésrend eredménye:
 - rövidebb és erősebb kötés

Egyensúlyi kötéstávolságok

TABLE 11.2 Some Average Bond Lengths^a

Bond	Bond Length, pm	Bond	Bond Length, pm	Bond	Bond Length, pm
H—H	74.14	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109.8
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	91.7	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127.4	C—O	143	O=O	121
H—Br	141.4	C=O	120	F—F	143
H—I	160.9	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

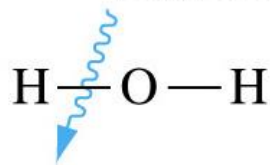
^aMost values (C—H, N—H, C—H, ...) are averaged over a number of species containing the indicated bond and may vary by a few picometers. Where a diatomic molecule exists, the value given is the actual bond length in that molecule (H₂, N₂, HF, ...) and is known more precisely.

4-7 Kötésenergiák

435.93 kJ/mol



498.7 kJ/mol



428.0 kJ/mol



Kötésenergiák

TABLE 11.3 Some Average Bond Energies^a

Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

^a Although all data are listed with about the same precision (three significant figures), some values are actually known more precisely. Specifically, the values for the diatomic molecules: H₂, HF, HCl, HBr, HI, N₂ (N≡N), O₂ (O=O), F₂, Cl₂, Br₂, and I₂ are actually bond-dissociation energies, rather than average bond energies.

^b The value for the C=O bonds in CO₂ is 799 kJ/mol.

Kötésenergiák és elektronegativitás

- Egy A és B atomból álló **poláros** kötés $E(AB)$ energiája mindig nagyobb mint a $\sqrt{E(AA) \cdot E(BB)}$ **kovalens** energia.

Pauling javaslata:

$$E(AB) \cong \sqrt{E(AA) \cdot E(BB)} + 96.48 \cdot x^2,$$

ahol az energia kJ mol^{-1} és $x = EN_A - EN_B$.

A poláros kötési energia többlet arányos az elektronegativitás különbség négyzetével.

Kötésenergia közelítése

- Számítsuk ki a C–H kötés közelítő energiáját a H–H és a C–C kötések energiája és a C és a H atomok elektronegativitásának különbsége alapján:

$$E(\text{C} - \text{H}) \cong \sqrt{436 \cdot 347} + 96,48 \cdot 0,4^2,$$

ahol $0,4 = 2,5 - 2,1$.

$E(\text{C} - \text{H}) = 404 \text{ kJ mol}^{-1}$, ami 10 kJ mol^{-1} eltérést mutat a táblázatban található értéktől.

Elektronegativitás különbség közelítése

- Számítsuk ki a C–H kötésben a C és a H atomok elektronegativitásának különbségének értékét az előző táblázat alapján:

$$\frac{E(\text{C} - \text{H}) - \sqrt{E(\text{H} - \text{H}) \cdot E(\text{C} - \text{C})}}{96.48} = x^2$$

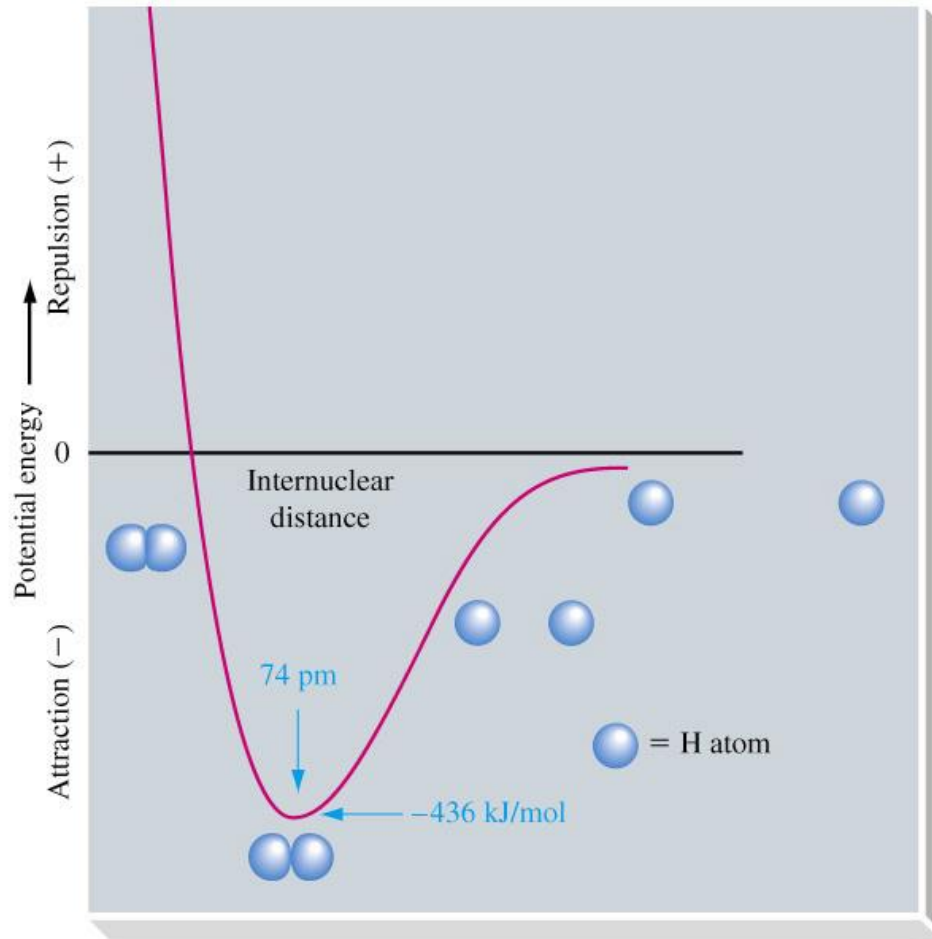
$$\frac{414 - \sqrt{436 \cdot 347}}{96.48} = 0.2595 \text{ ebből } x = 0.509$$

Látható, hogy ez csak közelítő érték, mert a valódi érték 0.4

Mit kell tudnia a kötéselméletnek?

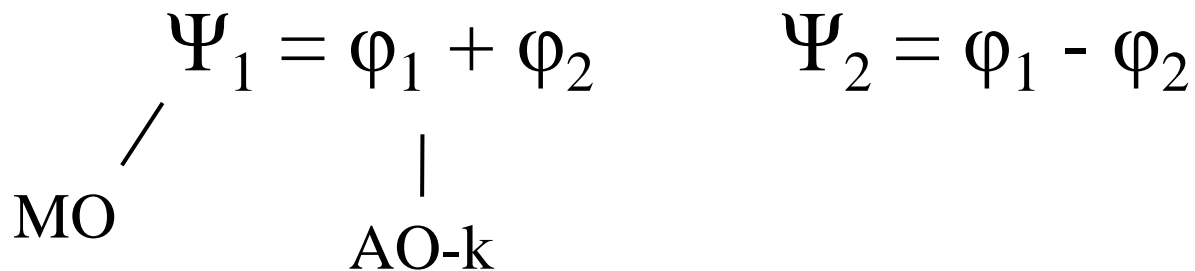
- A távoli atomokat hozza közel.
 - e^- a mag vonzza.
 - e^- egymást taszítják.
 - A magok taszítják egymást.
- Rajzoljuk fel a potenciális energiát a távolság függvényében.
 - -ve stabil – a vonzás dominál.
 - +ve nem stabil – a taszítás dominál.

Potenciális energia diagram (H₂ molekula)

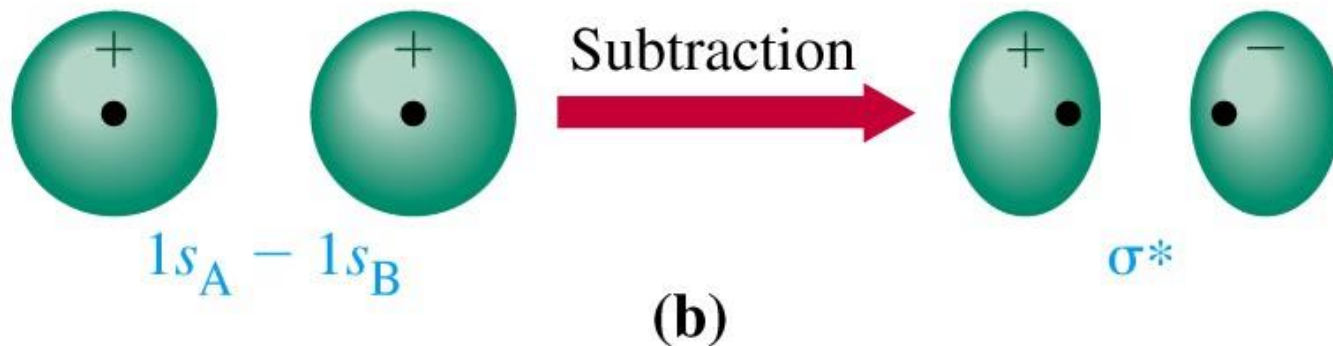
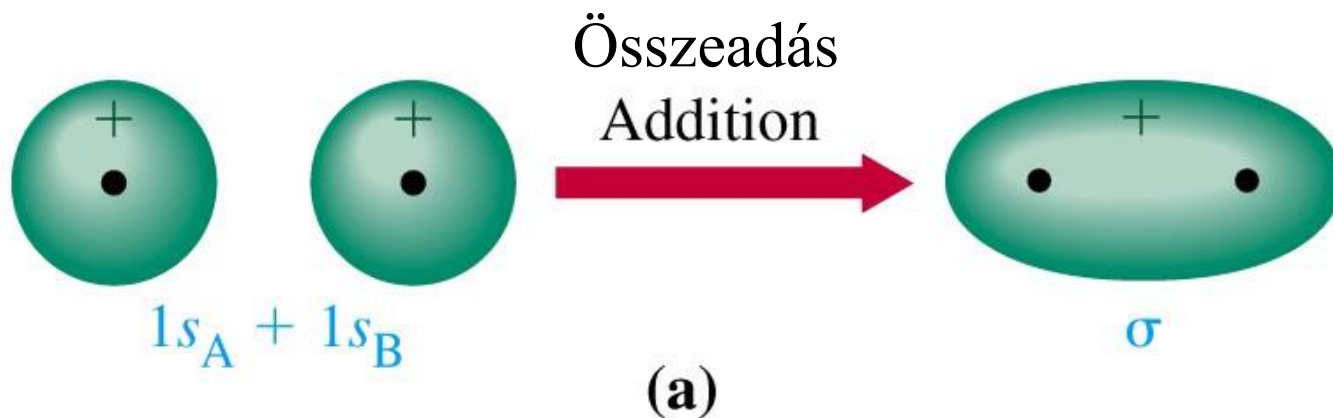


Molekulapálya elmélet

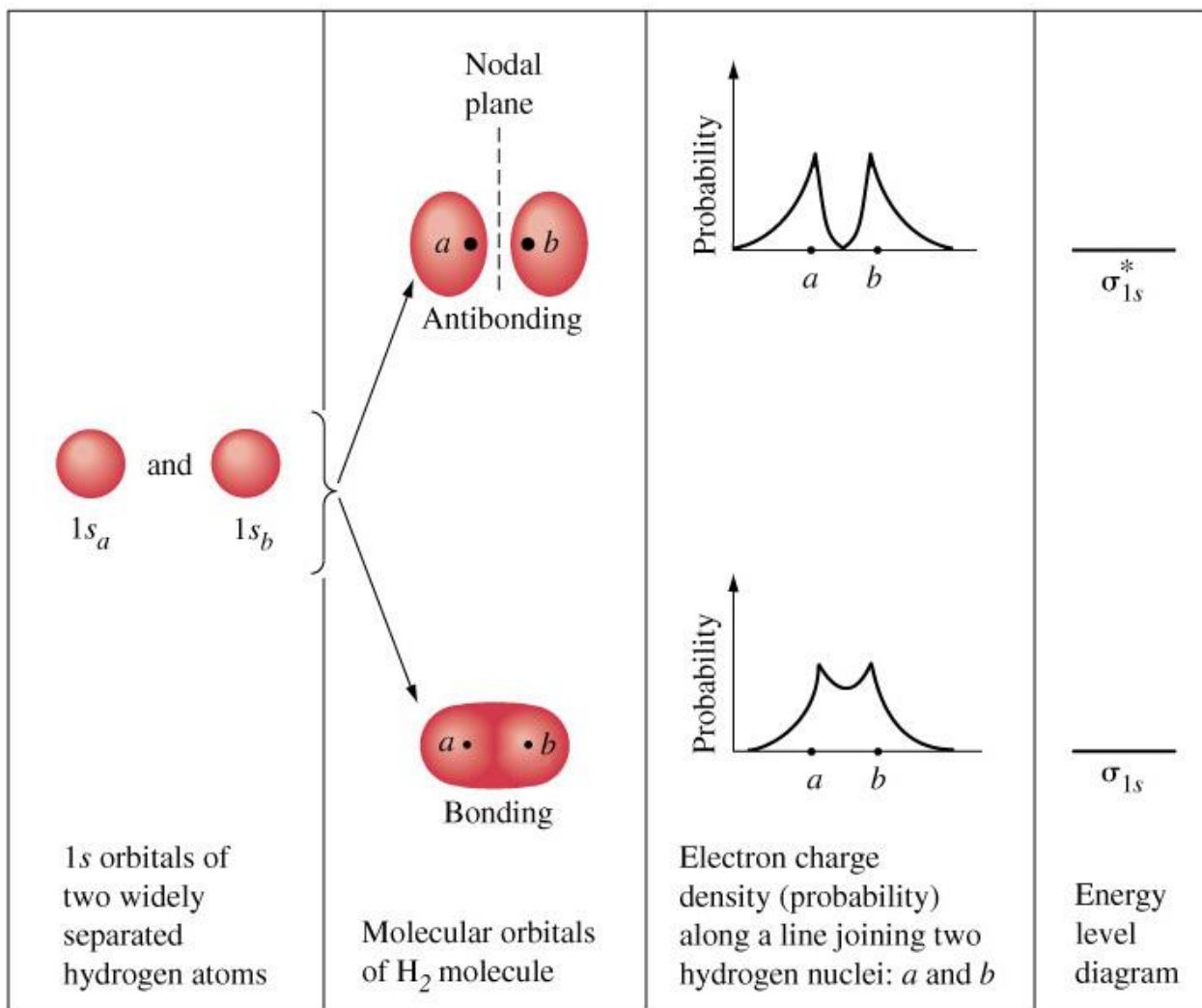
- Az atompályák (AO) az atommagon centráltak.
- A molekulapályák (MO) több atomot köthetnek össze.
- LCAO -MO
 - Linear combination of atomic orbitals.
 - Két atompálya két lineáris kombinációja:



AO-k kombinálása



A H₂ molekulapályái



MO-kkal kapcsolatos alapvető dolgok

- MO-k száma = AO-k száma.
- Kötő és lazító MO-k keletkeznek az AO-kból.
- e^- a legalacsonyabb energiájú MO-kat tölti be először.
- Pauli kizárási elv érvényes.
- Hund szabály érvényes.

Kötésrend (Bond Order, BO)

- Stabil molekulákban több elektron van a kötőpályákon, mint a lazító pályákon.

$$\text{Kötésrend} = \frac{N e^- \text{ kötő MO-kon} - N e^- \text{ lazító MO-kon}}{2}$$

Az első periódus kétatomos molekulái

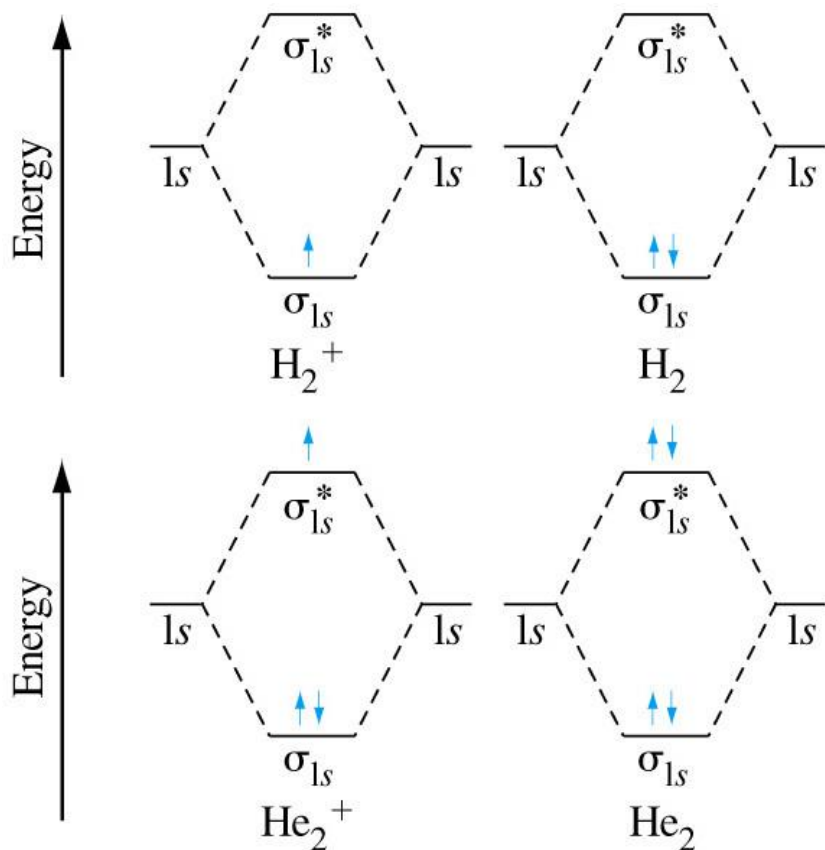
$$BO = (N_{e^- \text{ kötő}} - N_{e^- \text{ lazító}}) / 2$$

$$BO_{\text{H}_2^+} = (1-0) / 2 = 1/2$$

$$BO_{\text{H}_2} = (2-0) / 2 = 1$$

$$BO_{\text{He}_2^+} = (2-1) / 2 = 1/2$$

$$BO_{\text{He}_2} = (2-2) / 2 = 0$$



Kötésrend - kötéstávolság

- H₂-típusú molekulák:

Molekula	e-konfiguráció	kötésrend	kötéstartávolság
H ₂ ⁺	1σ ¹	1/2	106 pm
H ₂ , He ₂ ²⁺	1σ ²	1	74, ~75
H ₂ ⁻ , He ₂ ⁺	1σ ² 1σ* ¹	1/2	~106, 108
H ₂ ²⁻ , He ₂	1σ ² 1σ* ²	0	nem kovalens

A második periódus kétatomos molekulái

- Első periódus: 1s pálya.
- Második periódus 2s és 2p pálya.
- p pálya átfedés:
 - Szemből, a legerősebb – szigma kötés (σ).
 - Oldalról, ez gyengébb – pi kötés (π).

A második periódus molekulapályái

