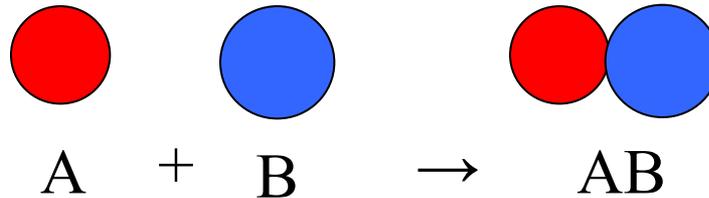


2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ



$$E_A + E_B > E_{AB}$$

Выигрыш энергии ΔE – движущая сила процесса образования хим.связи

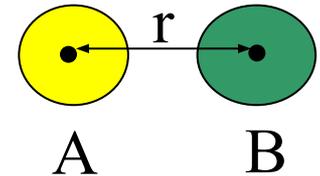
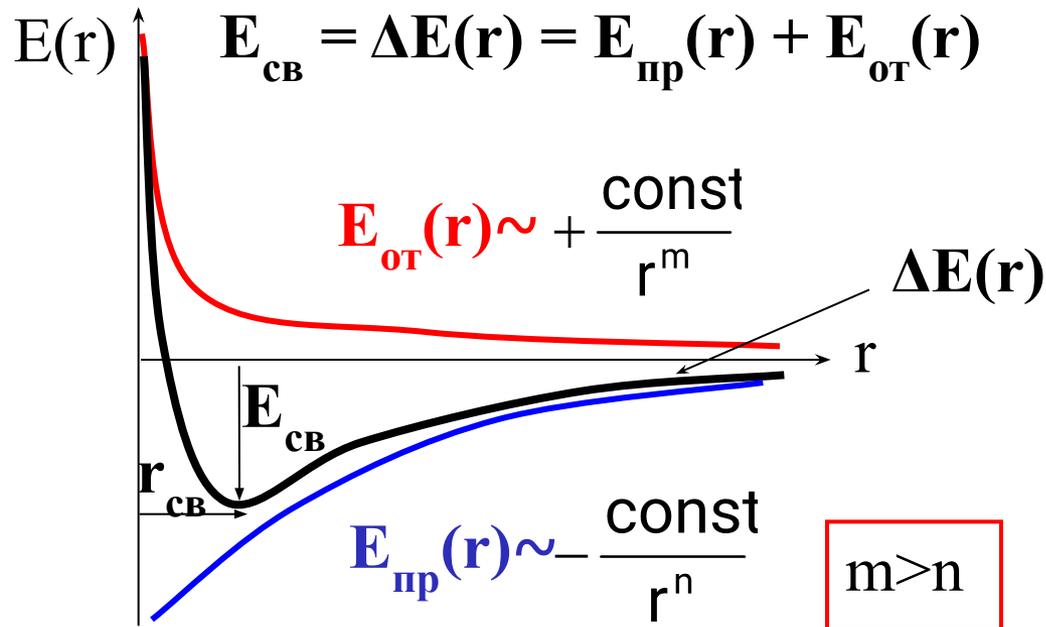
$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) < 0$$

E_A, E_B - полная энергия изолированных атомов

E_{AB} - полная энергия молекулы

ΔE - суммарное изменение энергии системы при образовании молекулы

2.1 Кривая Морзе. Основные параметры химической связи



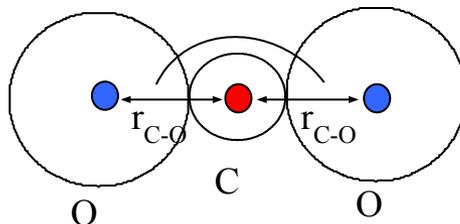
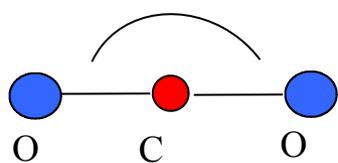
$E_{\text{св}}$ [эВ, кДж/моль] - энергия химической связи

$r_{\text{св}}$ [Å] - длина химической связи

$\alpha \angle_{\text{A-B-C}}$ [°] - угол связи (валентный угол), направленность хим. связи (геометрия молекулы) $\Delta E = f(r, \alpha)$

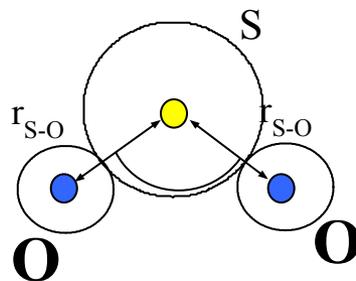
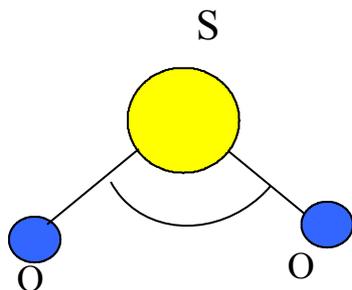
Примеры

1. Молекула диоксида углерода (CO_2)



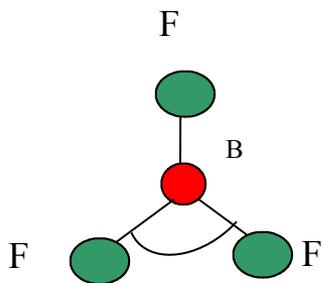
$$E_{\text{C-O}} = 800 \text{ кДж/моль}$$
$$r_{\text{C-O}} = 1.16 \text{ \AA}$$
$$\angle_{\text{O-C-O}} = 180^\circ$$

2. Молекула диоксида серы (SO_2)



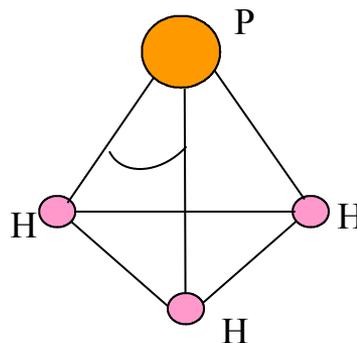
$$E_{\text{S-O}} = 528 \text{ кДж/моль}$$
$$r_{\text{S-O}} = 1.43 \text{ \AA}$$
$$\angle_{\text{O-S-O}} = 119.3^\circ$$

3. Молекула BF_3



$$E_{\text{B-F}} = 640 \text{ кДж/моль}$$
$$r_{\text{B-F}} = 1.30 \text{ \AA}$$
$$\angle_{\text{F-B-F}} = 120^\circ$$

4. Молекула PH_3



$$E_{\text{P-H}} = 322 \text{ кДж/моль}$$
$$r_{\text{P-H}} = 1.437 \text{ \AA}$$
$$\angle_{\text{H-P-H}} = 93.3^\circ$$

2.2 Классификация химической связи – типы связи

Химическая связь

Сильные связи

$E_{\text{св}} \cong 200 \div 1000$ кДж/моль ($2 \div 10$ эВ)

Ковалентная связь

$\chi_A \cong \chi_B$ ($\Delta\chi_{AB} < 2.1$)

Ионная связь**

$\chi_A \ll \chi_B$ $\Delta\chi_{AB} > 2.1$

Металлическая связь**

$\chi_A = \chi_B$

Слабые связи

$E_{\text{св}} \cong 10 \div 100$ кДж/моль ($0.1 \div 1$ эВ)

Межмолекулярные связи*
(силы Ван-дер-Ваальса)

Водородная связь*

* В конденсированном состоянии вещества
** В кристаллическом состоянии

2.3 Ковалентная хим.связь

Количественное квантово-механическое описание связи - это определение параметров связи ($E_{\text{св}}$, $r_{\text{св}}$, $\angle_{\text{A-B-C}}$)

Решается уравнение Шредингера, т.е находят волн.ф-ции Ψ для валентных электронов в молекуле, участвующих в образовании связи (получают информацию о распределении электронной плотности в пространстве и определяют $E_{\text{св}}$)

Для этого **применяют метод приближенного вычисления-вариационный метод:**

задается произвольная волн.ф-ция $\Psi_{\text{пп}}$ (**функция первого приближения**) и определяется энергия системы E , затем изменяют функцию $\Psi_{\text{пп}}$ и снова определяют энергию E (минимизация E путем изменения Ψ -функции):

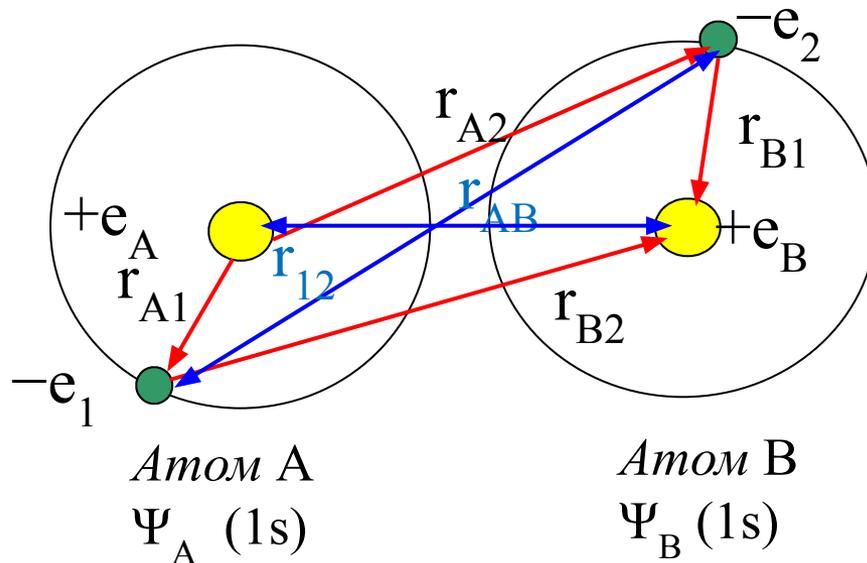
$$E \rightarrow E_{\text{min}} \quad (\Psi_{\text{пп}} \rightarrow \Psi_{\text{мол}}) \quad E_{\text{min}} \equiv E_{\text{св}} \Rightarrow \Psi_{\text{мол}}$$

$\Psi_{\text{мол}}$ – «истинная» волновая функция электронов в молекуле

По способу задания волновой функции первого приближения ($\Psi_{\text{пп}}$) ковалентную связь описывают двумя методами:

1. **Метод валентных связей (МВС)**
2. **Метод молекулярных орбиталей (ММО)**

Потенциальная энергия при образовании молекулы Н₂



$$V(r) = + \frac{k \cdot e^2}{r_{AB}} + \frac{k \cdot e^2}{r_{12}} - \frac{k \cdot e^2}{r_{A1}} - \frac{k \cdot e^2}{r_{B2}} - \frac{k \cdot e^2}{r_{A2}} - \frac{k \cdot e^2}{r_{B1}}$$

Уравнение Шредингера для молекулы водорода:

(аналитическое решение невозможно, необходим приближенный метод)

$$(\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot \left(E - \frac{k \cdot e^2}{r_{AB}} - \frac{k \cdot e^2}{r_{12}} + \frac{k \cdot e^2}{r_{A1}} + \frac{k \cdot e^2}{r_{B2}} + \frac{k \cdot e^2}{r_{A2}} + \frac{k \cdot e^2}{r_{B1}} \right) \cdot \Psi = 0$$

Метод валентных связей (ВС) (на примере молекулы H_2) В. Гайтлер и Ф.Лондон 1927 г.

Принимается:

- 1) Атомы водорода **A** и **B** в молекуле H_2 сохраняют свою электронную **индивидуальность**, каждый электрон(1) и (2) принадлежит ядру своего атома **A** и **B**.
- 2) **известны волновые функции** электрона (1) в атоме **A** - $\Psi_A(1)$ и электрона (2) в атоме **B** - $\Psi_B(2)$ – **1S** атомные орбитали электронов (1) и (2).
- 3) частицы (электроны и ядра атомов) **неразличимы**.

1. Вид функций первого приближен. Ψ_1 и Ψ_2 (описывают состояния электронов в молекуле водорода – произведение волн. функций электронов изолир. атомов):

$$\Psi_1 = \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2) \quad \Psi_2 = \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(1)$$

Ψ_2 – из-за неразличимости частиц

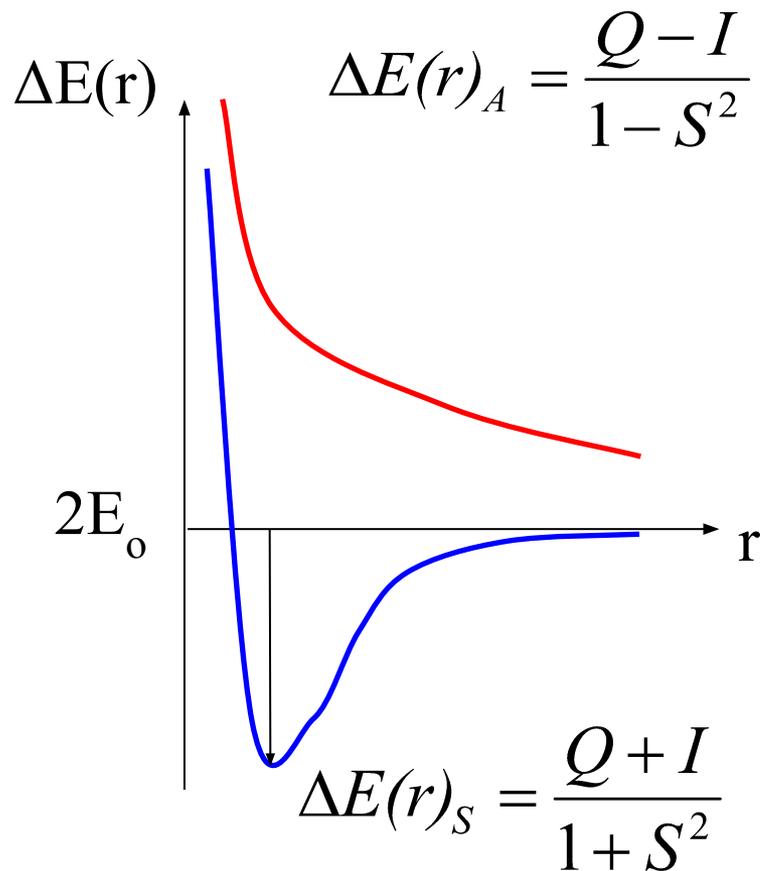
2. Линейная комбинация $\Psi_S = \Psi_1 + \Psi_2 = \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2) + \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(1)$

Ψ_1 и Ψ_2 - для более

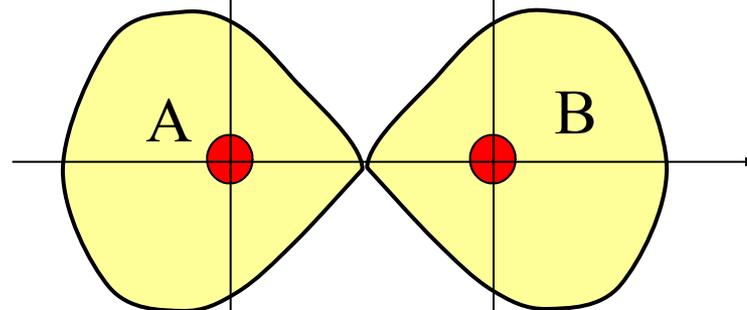
$$\Psi_A = \Psi_1 - \Psi_2 = \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2) - \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(1)$$

точного приближения – $\Psi_S (\uparrow\downarrow)$ и $\Psi_A (\uparrow\uparrow)$

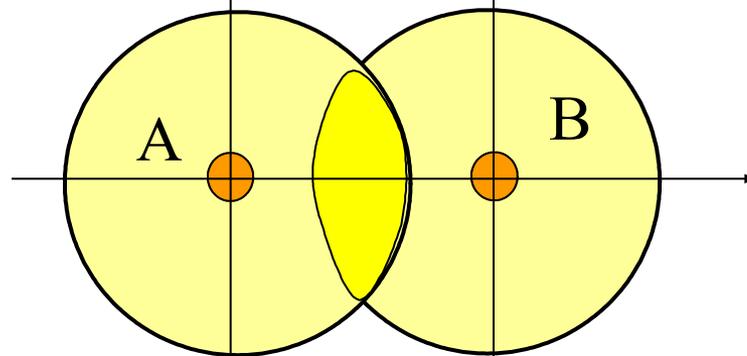
Решение ур.Шредингера (подстановка Ψ_A и Ψ_S в ур. Шредингера и нахождение $\Delta E(r)$)



Ψ_A



Ψ_S



$E = 2E_0 + \Delta E(r)$, где E_0 - энергия атомов H в основном состоянии,
 E - полная энергия молекулы H_2 , $\Delta E(r)$ - энергия хим.связи

Интегралы

Q – “кулоновский интеграл”-ΔE системы из-за электростатич.взаимод.ядер и эл-нов

$$Q = \frac{ke^2}{r_{AB}} + \iint_V \frac{ke^2}{r_{12}} \cdot \Psi_A^2(1) \cdot \Psi_B^2(2) dV_1 dV_2 -$$

$$- \int_V \frac{ke^2}{r_{A2}} \cdot \Psi_B^2(2) dV_2 - \int_V \frac{ke^2}{r_{B1}} \cdot \Psi_A^2(1) dV_1$$

$\psi_i^2 dV$ – вероятность i -электрона; $q = e \cdot \psi_i^2 dV$ -

заряд

I – “обменный интеграл”-ΔE вследствие неразличимости эл-нов - $e \cdot \psi_i \psi_j dV$

S – “интеграл перекрывания”-ΔE вследствие перекрывания АО - $0 \leq S < 1$

$$S = \int_V \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(1) dV_1 = \int_V \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(2) dV_2$$

$$r \rightarrow \infty \quad Q \rightarrow 0, I \rightarrow 0, S \rightarrow 0$$

$$r \approx r_{cb} \quad Q < 0, I < 0, \text{ причём } |Q| < |I|$$

$$r \rightarrow 0 \quad Q > 0, I > 0, S \rightarrow 1$$

Молекула водорода

	Энергия связи, эВ	Длина связи, А
Эксперимент	4,747	0,741
Функции $\Psi_{1s} \cdot \Psi_{1s}$	0,25	0,9
Функции Ψ_S, Ψ_A	3,14	0,869
С учетом сжимаемости атомов	3,76	0,743
С учетом поляризации атомов	4,02	0,749
С учетом ионности связи	4,10	0,740
13 членов Ψ -функции	4,72	0,740
50 членов Ψ -функции	4,7467	0,74127

Принципы (постулаты) метода ВС(на основе представлений при расчете молекулы водорода)

1) Единичная химическая связь образуется общей парой электронов с противоположными спинами.

Насыщенность – ограниченное число связей, которые может образовывать атом [определяется числом неспаренных (валентных) электронов на внешнем энергетическом уровне атома в основном или возбужденном состоянии]

2) Общая электронная пара локализована(расположена) между атомами в направлении максимального перекрывания атомных орбиталей(минимума потенциальной энергии)

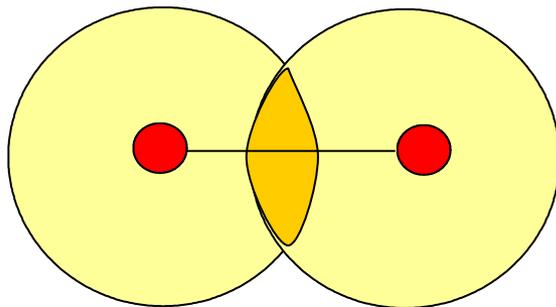
Направленность - атомы взаимно располагаются таким образом, чтобы перекрывание валентных орбиталей было максимальным. **Расположение в пространстве общей электронной пары определяется ориентацией атомных валентных орбиталей**

3) Энергия связи определяется только силами электростатического взаимодействия электронов и ядер и зависит от величины перекрывания орбиталей

Из двух связей та **прочнее**, где перекрывание валентных атомных орбиталей больше

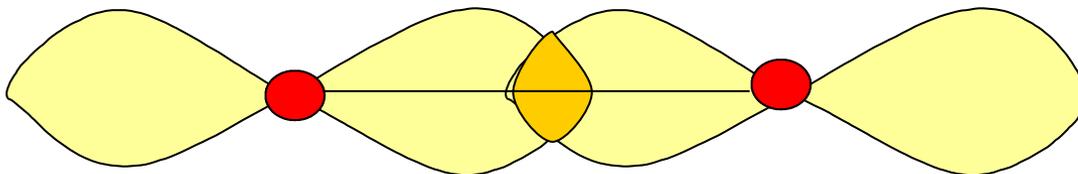
Перекрывание валентных АО по σ - типу (σ -связь) -
цилиндрическая симметрия-свободное вращение атомов
относительно линии связи

σ_{s-s}



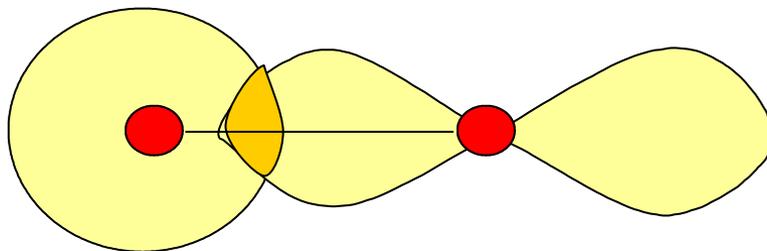
H_2
(H $1s^1$)

σ_{px-px}



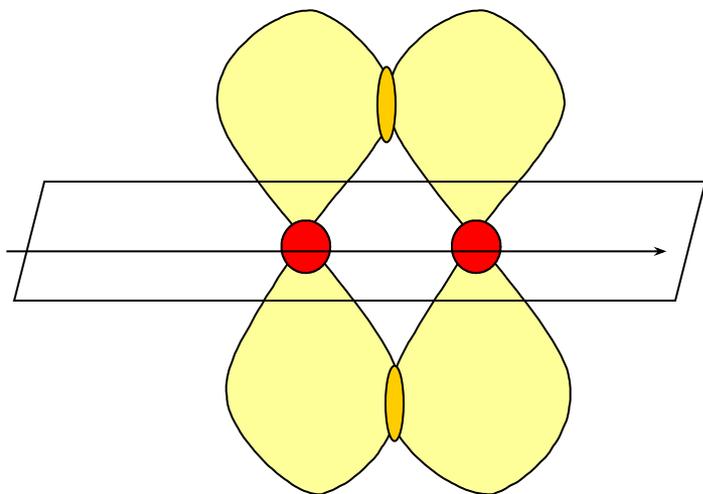
Cl_2
(Cl $3s^2 3p^5$)

σ_{s-p}

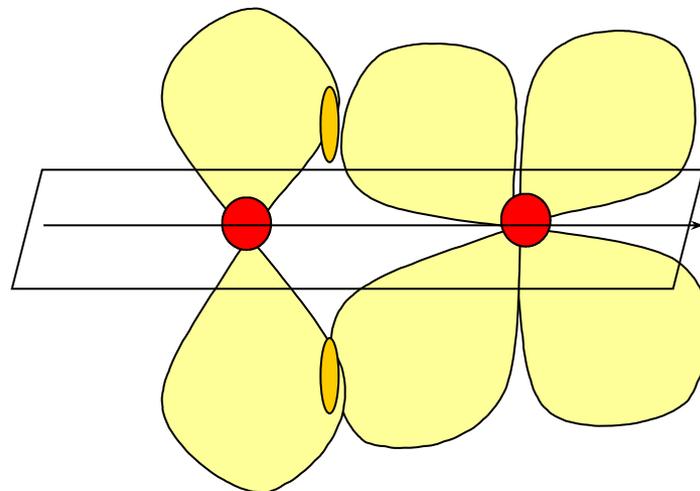


HF
(H $1s^1$; F $2s^2 2p^5$)

**Перекрывание АО по π - типу (π -связь) –
вращение индивидуального атома
вокруг линии связи исключено (существование цис- и транс-
изомеров)**



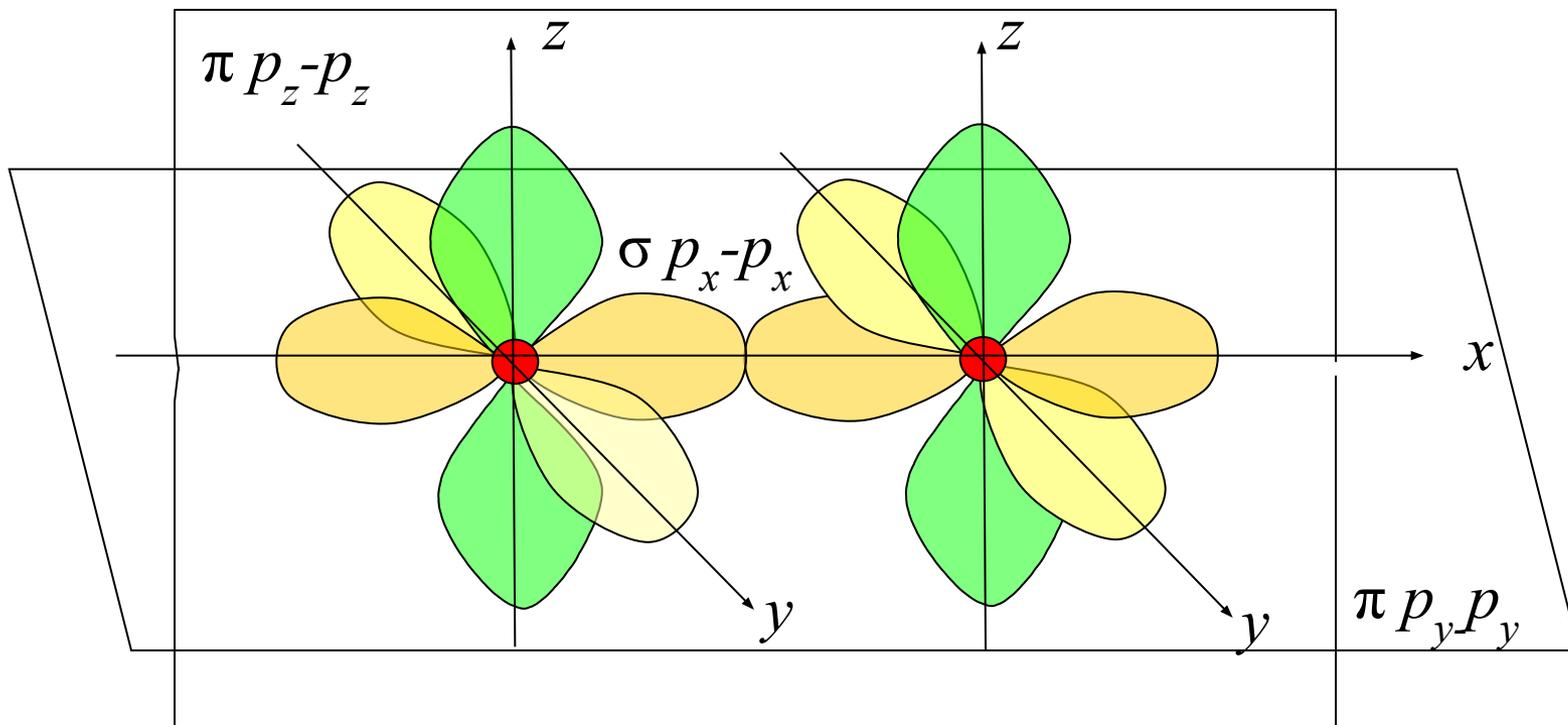
π_{p-p}
($\pi_{pz-pz}; \pi_{py-py}$)



π_{p-d}

Кратность связи. Схема образования

- двойная связь (σ - и одна π -связь)
- тройная связь (σ - и две π -связи)



Примеры

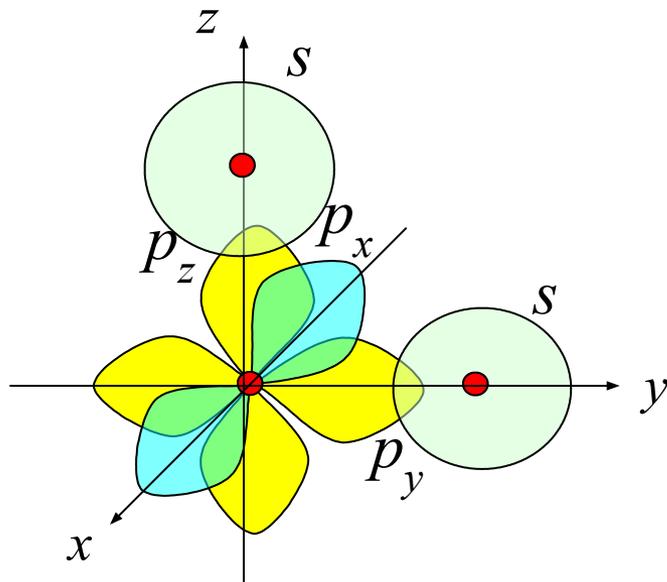
Связь	Кратность	Энергия, кДж/моль	Длина, Å
C-C	Простая	342	1,54
C=C	Двойная	600	1,34
C≡C	Тройная	826	1,20
F-F	Простая	155	1,42
O=O	Двойная	494	1,21
N≡N	Тройная	942	1,10
Cl-Cl	Простая	239	1,99
Br-Br	Простая	190	2,28

2.5 Геометрия простейших молекул (МВС) – следствие ориентации валентных АО в пространстве.

Недостаточность МВС. Понятие гибридизации АО

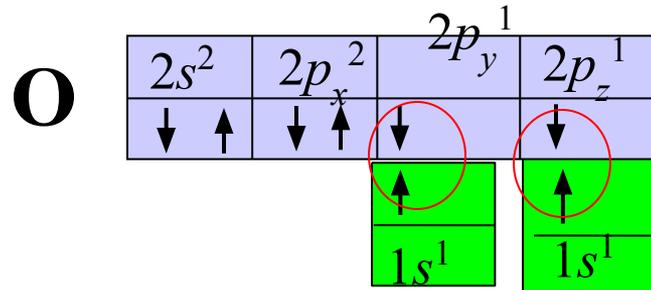
Молекулы H_2O , H_2S , H_2Se

Строение определяется пространственной ориентацией валентных атомных орбиталей - АО



H $1s^1$

O, S, Se $ns^2np_x^2p_y^1p_z^1$

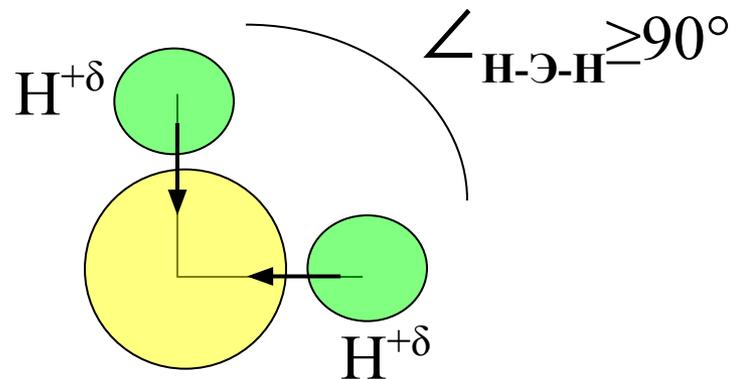


H

H

Молекулы H_2O , H_2S , H_2Se и величина валентного угла в зависимости от эффективного заряда δ

$$\chi_{\text{Э}} > \chi_{\text{H}}$$



	χ_{H}	$\chi_{\text{Э}}$	$\angle_{\text{H-Э-H}}$
H_2O	2.02	3,44	$104,5^\circ$
H_2S	2.02	2,58	$92,2^\circ$
H_2S	2.02	2,55	$91,0^\circ$

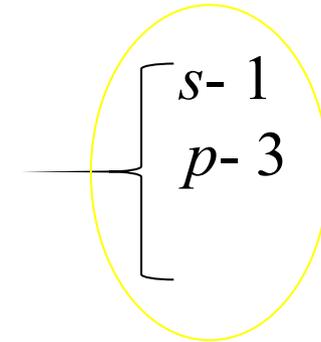
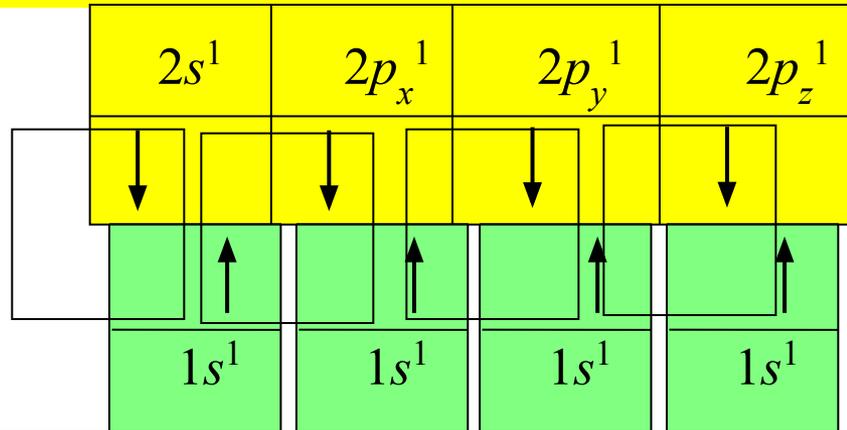
e

Теория гибридизации АО(атомных орбиталей) Л.

Полинг, Дж.Слэтер

Молекула CH_4 – все атомы водорода равноценны
 $\text{H } 1s^1$

АО: $\text{C } 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0 \rightarrow \text{ГАО: C } 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



Гибридизация орбиталей -замена атомных орбиталей(АО) близких по энергии и различной симметрии таким же числом равноценных гибридных атомных орбиталей (ГАО) при образовании хим.связи

Правила построения ГАО

1 - $\Psi_{\text{ГАО}} = \sum C_i \Psi_{\text{АО}}$ 2 - E всех ГАО одинакова, $\sum E_{\text{АО}} > \sum E_{\text{ГАО}}$

3 - $\sum n_{\text{АО}} = \sum n_{\text{ГАО}}$ [$\sum n_{\text{ГАО}} \leq 6$ (spd)]

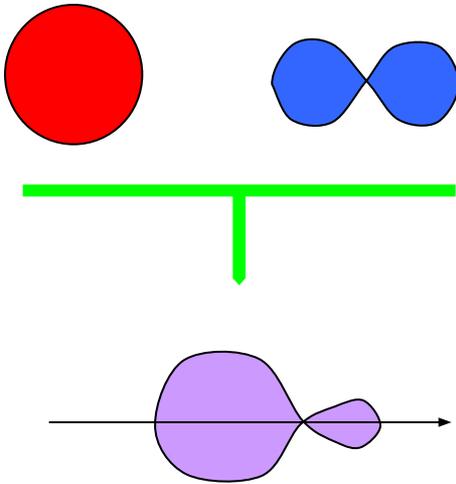
4 - от вида и числа АО зависит пространств.конфигурация ГАО(форма молекул)

5 - могут гибридизоваться не все валентные электроны (гибридные орбитали образуют σ -связи, не гибридные - π)

Гибридные атомные орбитали (ГАО)

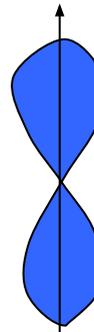
$$\Psi_{гао} = \sum c_i \cdot \Psi_{ао}$$

s-орбиталь *p*-орбиталь

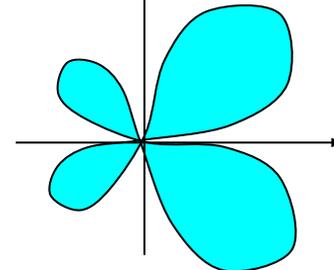
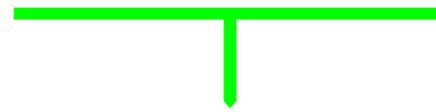
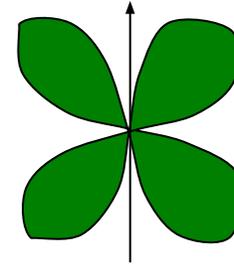


Две *sp*-гибридных атомных орбитали (ГАО)

p-орбиталь



d-орбиталь



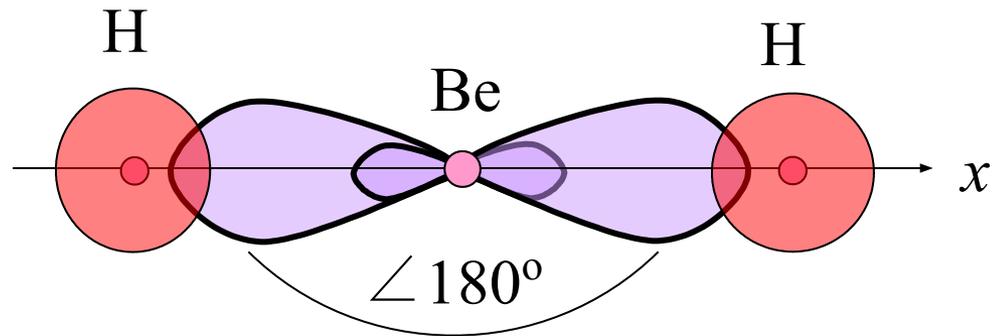
Две *pd*-
ГАО

sp-гибридизация

молекула AB_2

BeH_2 (... $2s^1 2p^1$)

Две ***sp*** - ГАО – линейная молекула

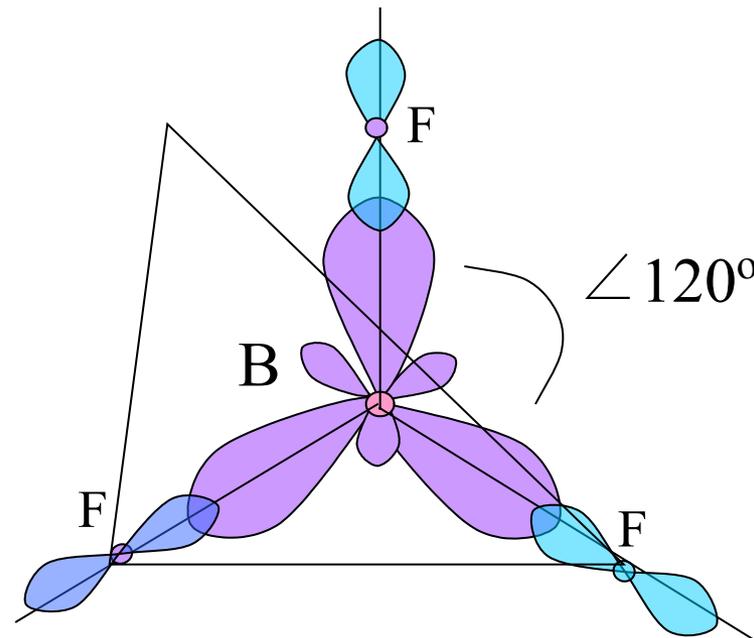


***sp*²**-гибридизация

молекула AB_3

BF_3 (... $2s^1 2p^2$)

Три ***sp*²** - ГАО – молекула - плоский равносторонний треугольник



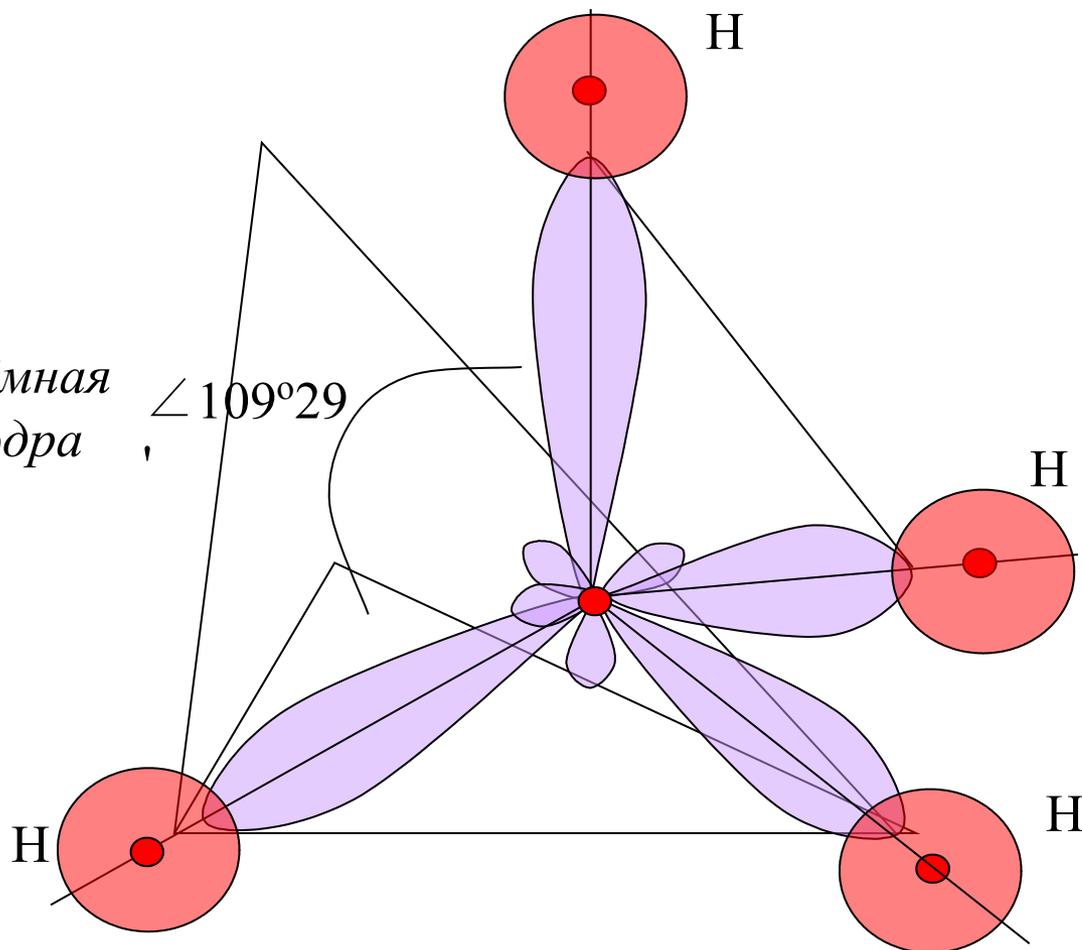
Пример

sp^3 -гибридизация

молекула AB_4

CH_4 (... $2s^1 2p^3$)

Четыре sp^3 -ГАО – объёмная
молекула в виде тетраэдра



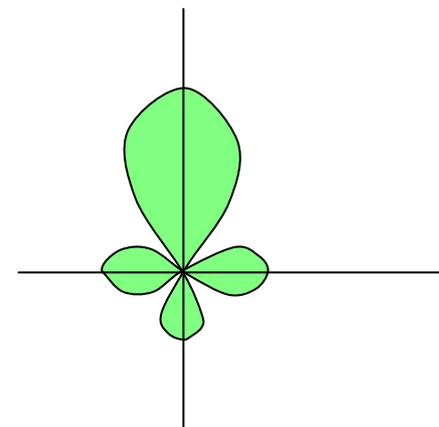
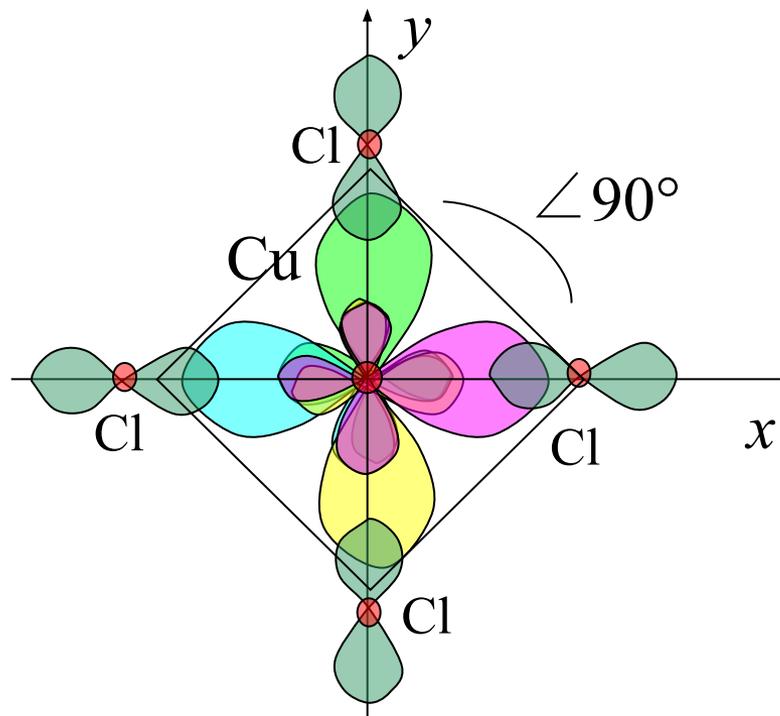
Пример

dsp^2 -гибридизация

молекулярный ион $[\text{CuCl}_4]^{-2}$

плоский квадрат

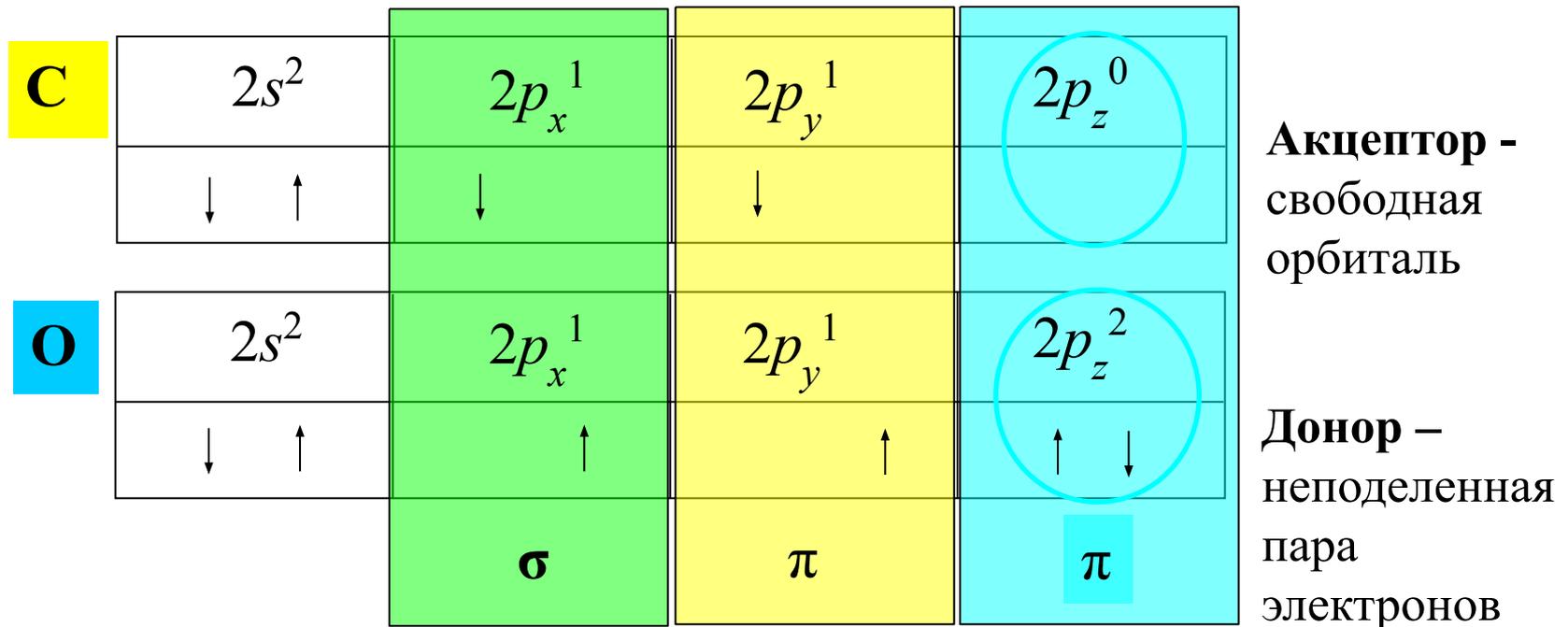
$$\Psi_{dsp^2} = c_1 \cdot \Psi_s + c_2 \cdot \Psi_{p_x} + c_3 \cdot \Psi_{p_y} + c_4 \cdot \Psi_{d_{x^2-y^2}}$$



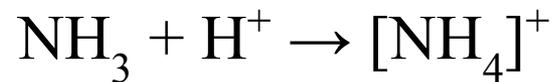
2.6 Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Молекула CO

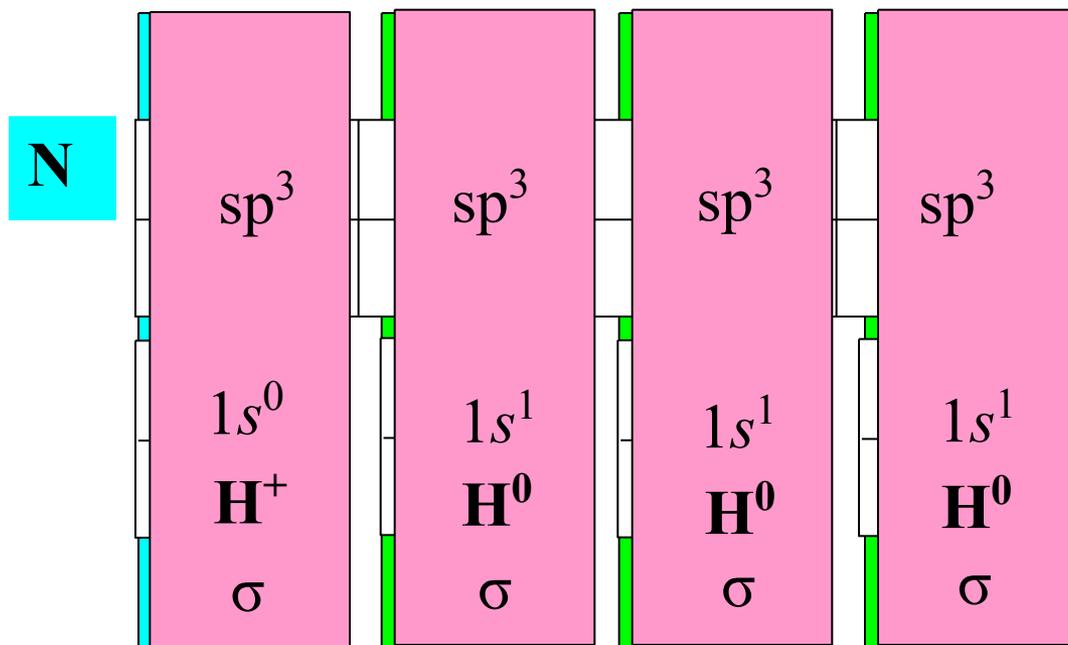
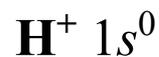
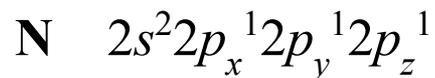
$E_{\text{св}} = 1071 \text{ кДж/моль}$ ~~не~~ \rightarrow ачению E - связь тройная



Ион $[\text{NH}_4]^+$



Из эксперимента - четыре равноценных атома водорода, тетраэдрическая конфигурация \rightarrow sp^3 -гибридизация валентных орбиталей атома азота



2.7 Метод молекулярных орбиталей (ММО) *Роберт Малликен*

Принимается:

1. Каждый электрон в молекуле движется в результирующем поле всех ядер и остальных электронов. В ММО - молекула рассматривается как единая частица. (В МВС эл-н в поле своего ядра, молекула-система взаимодействующих изолированных атомов).
2. Состояние электрона в молекуле описывают волновые функции, которые называют молекулярными орбиталями (МО). МО представляет из себя - линейную комбинацию (сложение или вычитание) атомных орбиталей (АО). Сокращенное название МО - (МО-ЛКАО). МО многоцентровые (т.к. в молекуле не менее 2-х ядер) в отличие от АО.
3. Совокупность молекулярных орбиталей в молекуле называется электронной конфигурацией молекулы.

Заполнение электронами молекулярных орбиталей осуществляется на основе принципа

- минимума энергии
- принципа Паули
- правила Хунда

Молекулярные орбитали молекулярного иона H_2^+

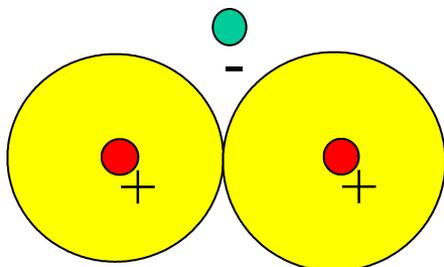
$$\Psi_1 = c_1 \cdot (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\Psi_2 = c_2 \cdot (\Psi_A - \Psi_B),$$

Атомные $1s$ орбитали H_2^+ Молекулярные орбитали H_2^+

$\Psi_A - (1s)$

$\Psi_B - (1s)$

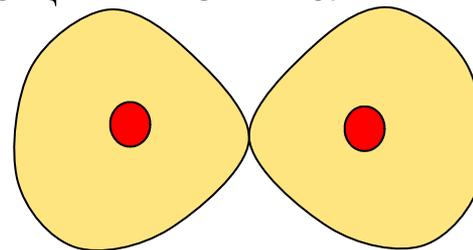


АТОМ А

АТОМ В

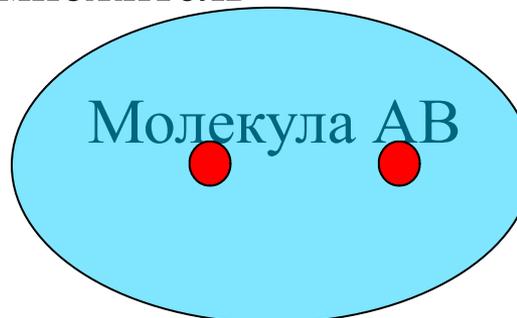
$\Psi_2 - \sigma_p$ (разрыхляющая орбиталь)

c_2 -нормирующий множитель



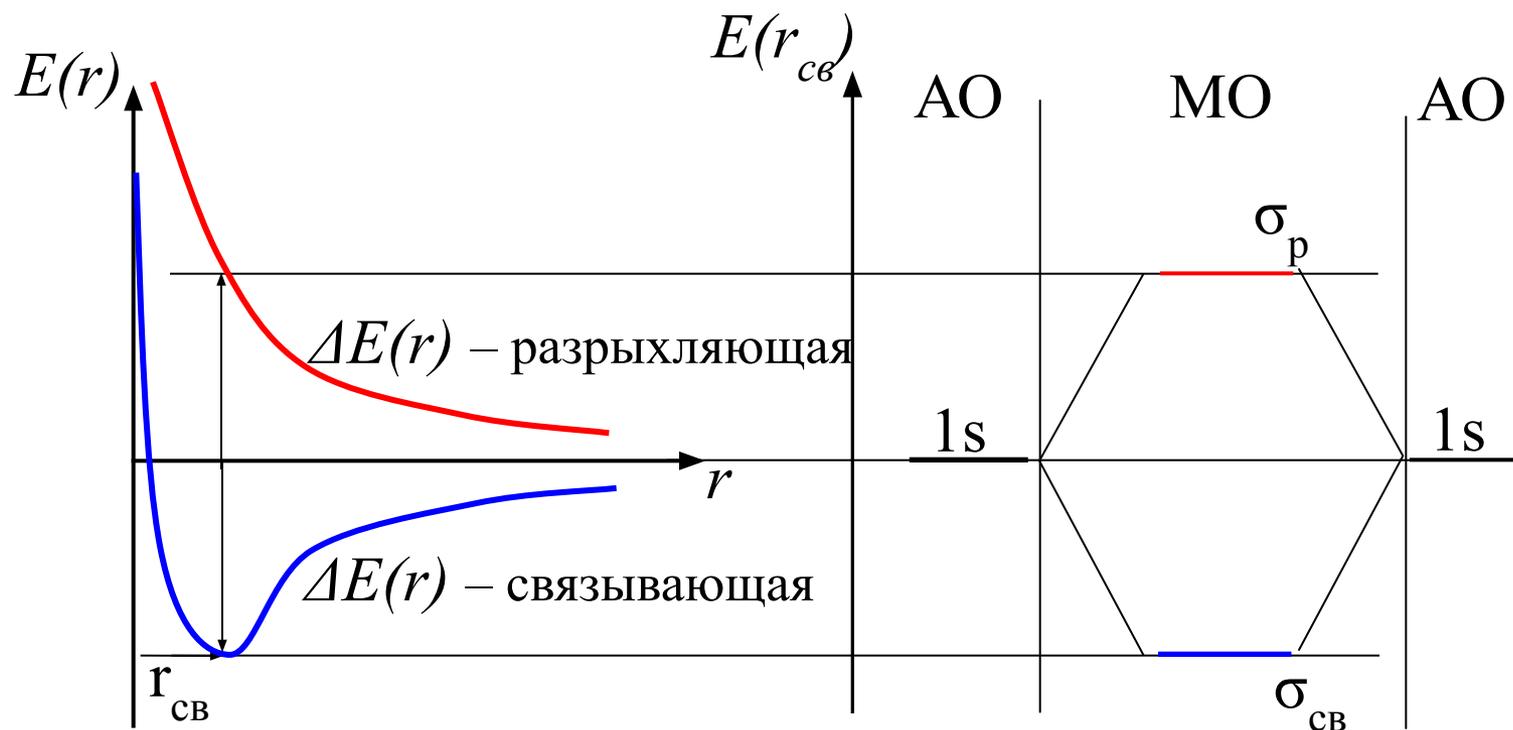
$\Psi_1 - \sigma_{св}$ (связывающая орбиталь)

c_1 -нормир. множитель



Молекула АВ

Энергетическая диаграмма молекулы водорода



Правила построения энергетических диаграмм ММО

1. Выбираются АО изолированных атомов, принимающие участие в образовании химической связи (валентные орбитали).

Для *s*- и *p*-элементов валентными орбиталями являются *ns*- и *np*-электроны.

2. Взаимодействующие АО должны иметь одинаковую симметрию относительно линии связи, при этом число образующихся МО равно числу АО.

Две *ns*-атомные орбитали образуют две σ -молекулярные орбитали. Одна из них связывающая и одна разрыхляющая.

Две *np*-орбитали образуются две σ - и четыре π -молекулярные орбитали. Из них одна σ - и две π - МО связывающие и соответственно одна σ - две π - разрыхляющие МО

Точное значение энергий МО необходимо рассчитывать, но можно пользоваться качественными схемами энергетических диаграмм молекул.

