

Тема: ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

Молекулярные орбитали (МО) – линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)

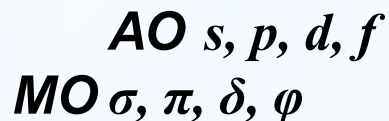
Основные положения ММО ЛКАО:

- 1. При сближении атомов до расстояний химических связей из атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные орбитали (МО). Волновая функция $\psi_{МО}$ представляет собой линейную комбинацию (сложение или вычитание) волновых функций $\psi_{АО}$ связанных атомов.**
- 2. Каждому электрону в молекуле соответствует своя молекулярная орбиталь (МО), описываемая волновой функцией ψ .**
- 3. В образовании МО участвуют АО, близкие по энергии и симметрии. Число полученных МО равно числу исходных АО. Из них половина – связывающих (низких по энергии), половина – разрыхляющих (высоких по энергии). МО с энергией, равной энергии АО, называются несвязывающими.**

Метод МО (ЛКАО)

Основные положения ММО ЛКАО:

4. МО отличаются по энергии и по симметрии; каждой МО соответствует общепринятое обозначение (по аналогии с АО):



5. Заполнение МО электронами происходит в соответствии с теми же правилами и принципами, что и заполнение АО: 1) принципом энергетической выгодности (в порядке возрастания энергии МО), 2) принципом Паули, 3) правилом Хунда.

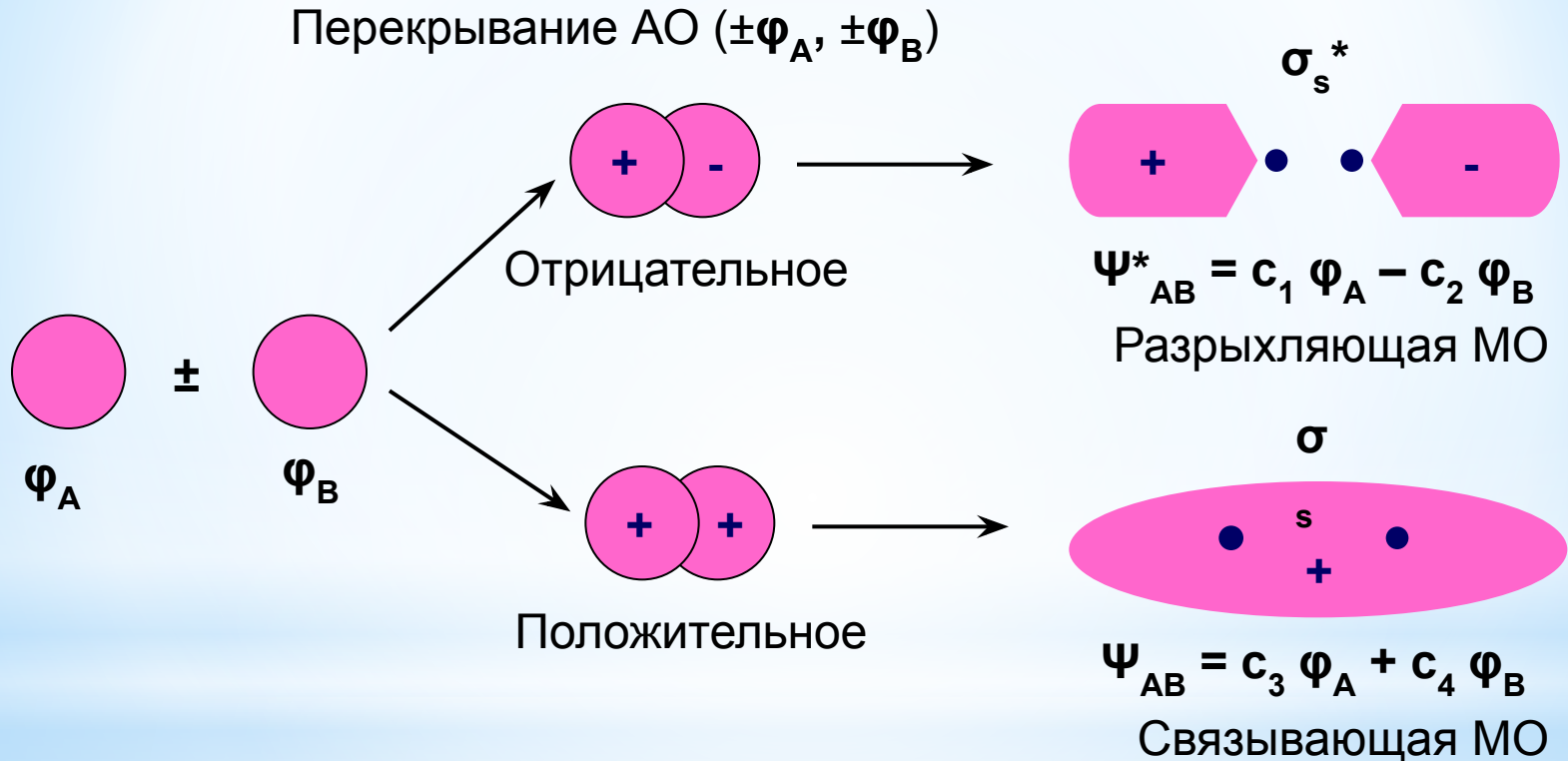
6. Состояние электронов в молекуле (или ионе) представляется в виде приблизительной энергетической диаграммы (E-диаграммы) МО.

7. ММО позволяет определить кратность связи (ρ) в ковалентной частице (молекуле, ионе), её устойчивость, магнитные свойства.

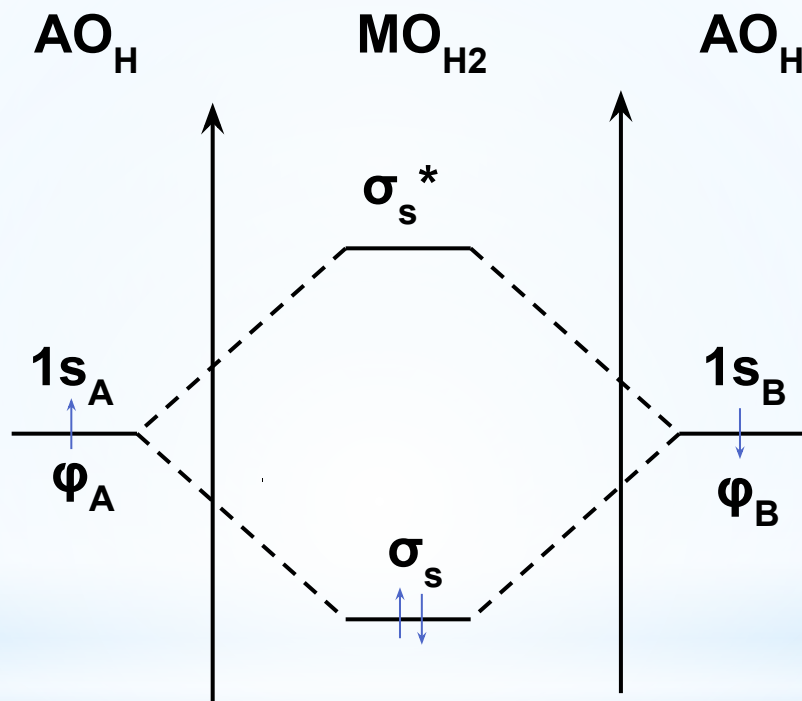
МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

для молекул, образованных атомами I периода

1. Схема образования МО (ЛКАО)



2. Энергетическая диаграмма МО для молекул, образованных атомами I периода:

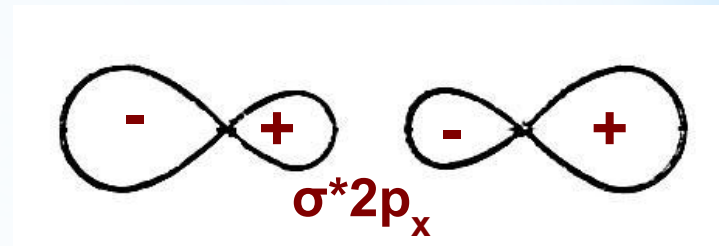
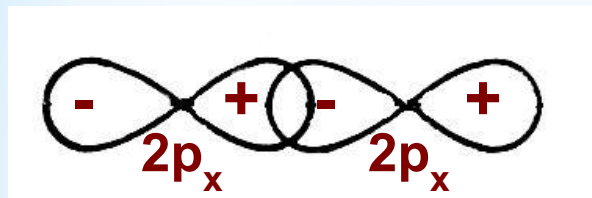


МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)

для молекул, образованных атомами элементов II периода

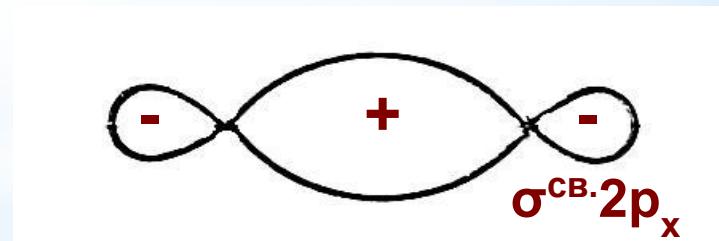
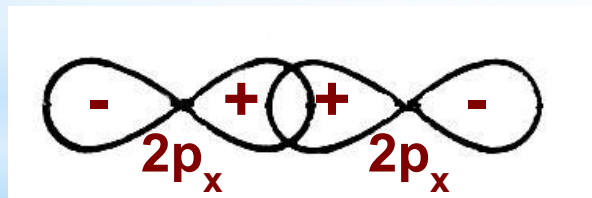
Способы перекрывания p-атомных орбиталей:

а) Отрицательное (вычитание волновых функций φ_A и φ_B)



Разрыхляющая σ^* МО

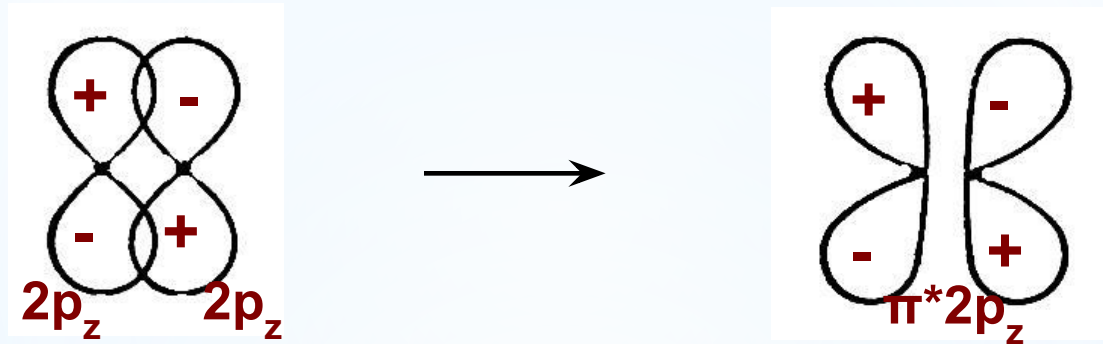
б) Положительное (сложение волновых функций φ_A и φ_B)



Связывающая σ МО

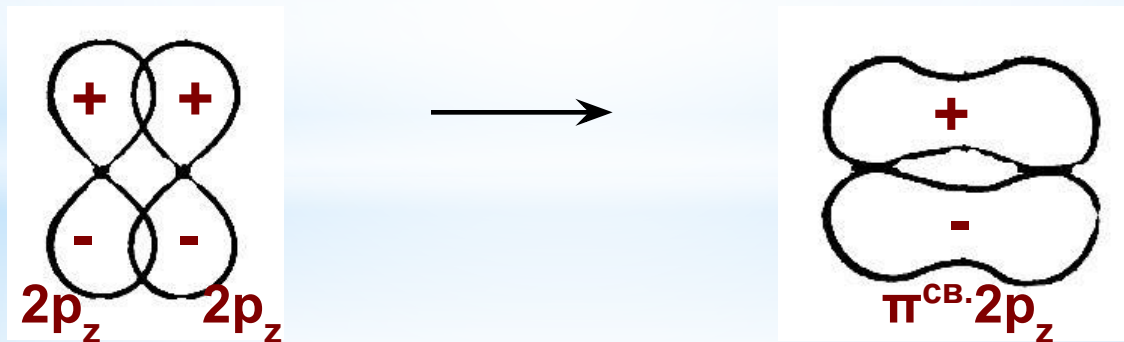
Способы перекрывания p-атомных орбиталей:

в) Отрицательное (вычитание волновых функций φ_A и φ_B)



Разрыхляющая π^* МО

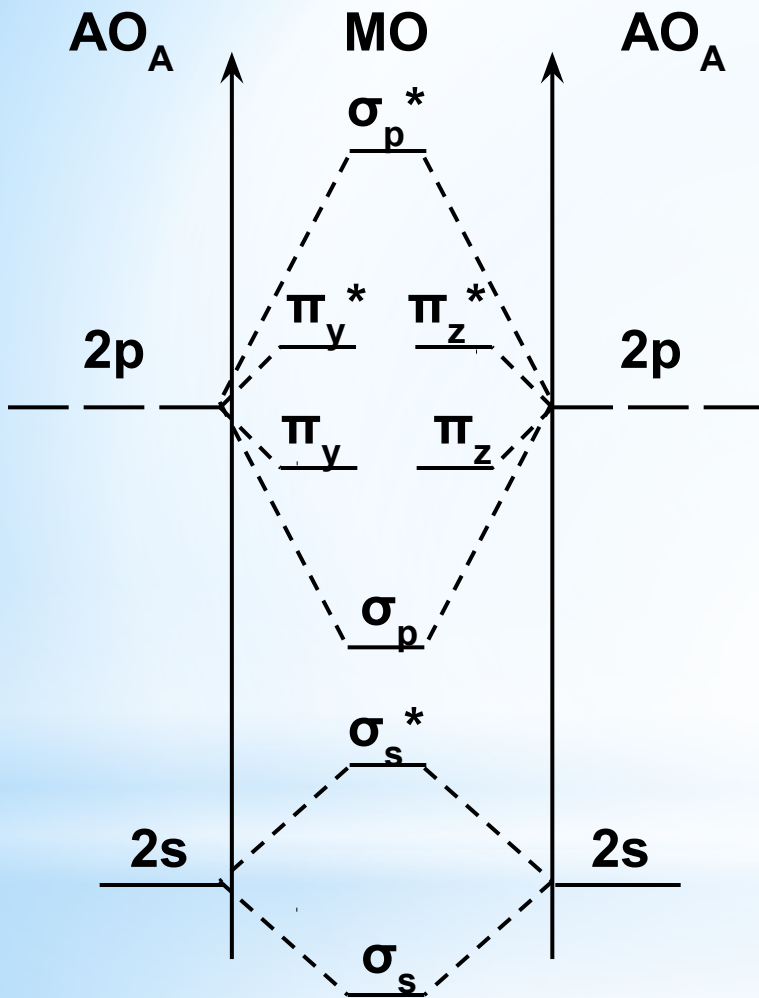
г) Положительное (сложение волновых функций φ_A и φ_B)



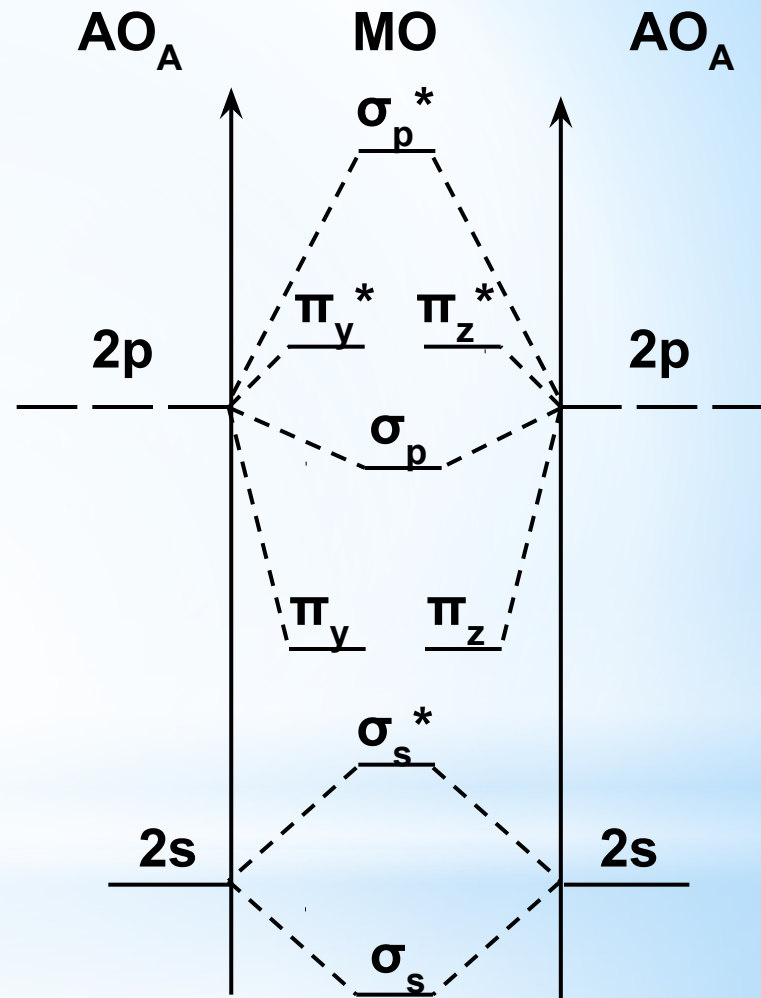
Связывающая π МО

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА МО

для молекул, образованных атомами элементов II периода:



для молекул $N_2 - Ne_2$



для молекул $Li_2 - C_2$

**ПОРЯДОК СВЯЗИ в двухатомной молекуле,
определяемый из диаграммы МО:**

$$\rho = \frac{\text{число связывающих } \bar{e} - \text{число разрыхляющих } \bar{e}}{2}$$

ИОННАЯ СВЯЗЬ

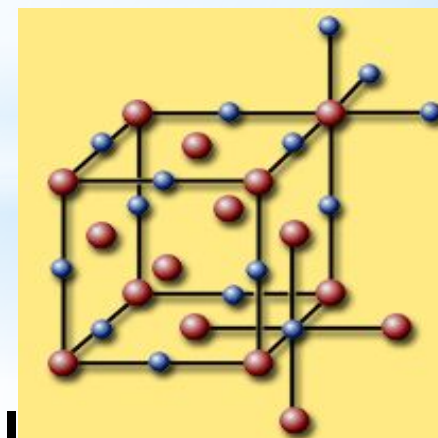
Ионная связь (И. с.) – это связь, которая образуется в результате электростатического притяжения ионов противоположного знака;

– предельный случай ковалентной полярной связи;

– осуществляется между атомами элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности (Δ более 1,7), как правило – между атомами элементов групп IA (щелочные металлы) и IIA (щелочно-земельные металлы), с одной стороны, и элементов группы VIIA (галогены) – с другой стороны

Свойства ионной связи:

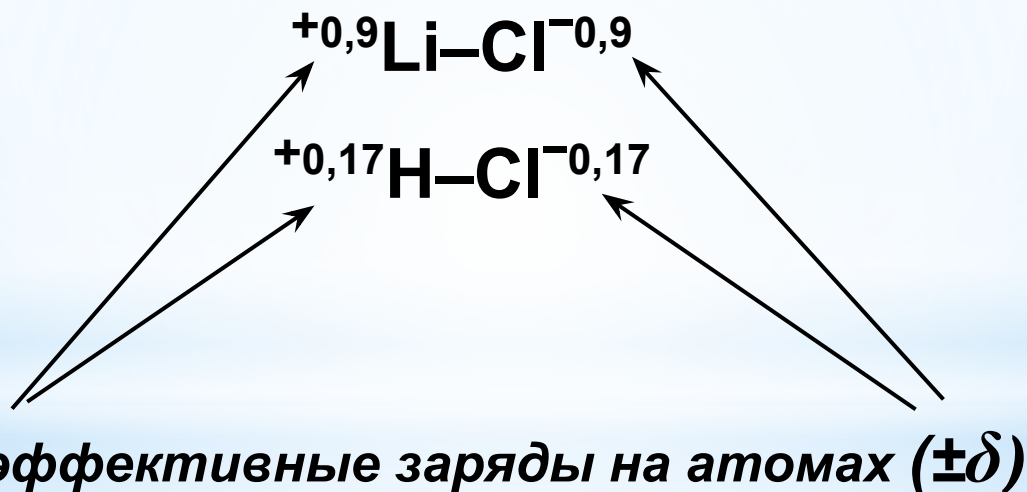
- ✓ **ненаправленность**
- ✓ **ненасыщаемость**



n

ИОННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Степень ионности связи – это доля ионного характера **связи** в соединении; – количественная мера переноса электронной плотности связи от более электроположительного атома к более электроотрицательному атому

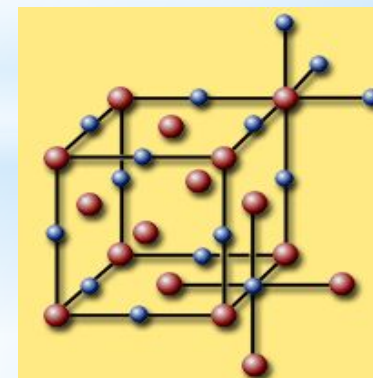


Степень ионности связи соответственно 90 % и 17 %

ИОННАЯ СВЯЗЬ

Свойства соединений с ионным типом связи:

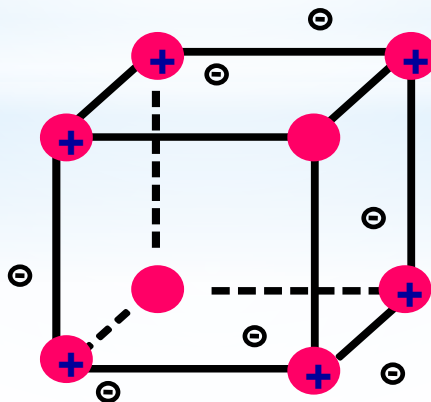
1. **Высокие температуры плавления ($T_{пл}$) и кипения ($T_{кип}$)** (в о. у. – твердые вещества).
2. **Хрупкие вещества.**
3. **Неэлектропроводны, в твердом состоянии – диэлектрики (изоляторы).**
4. **Растворимы в полярных растворителях, при растворении диссоциируют (являются электролитами), их растворы и расплавы электропроводны (являются проводниками второго рода)**



МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическая связь (М. с.) – это связь, которая осуществляется между атомами в металлах (и металлоподобных веществах), имеет свои особенности, отличающие её от всех других типов химической связи.

- Связь между атомами и положительно заряженными ионами осуществляют делокализованные электроны (так называемый «электронный газ»), свободно перемещающиеся по всему кристаллу.
- М. с. – нелокализованная связь
- Кристалл металла – плотноупакованная структура из атомов и катионов, погруженных в «электронный газ»



МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

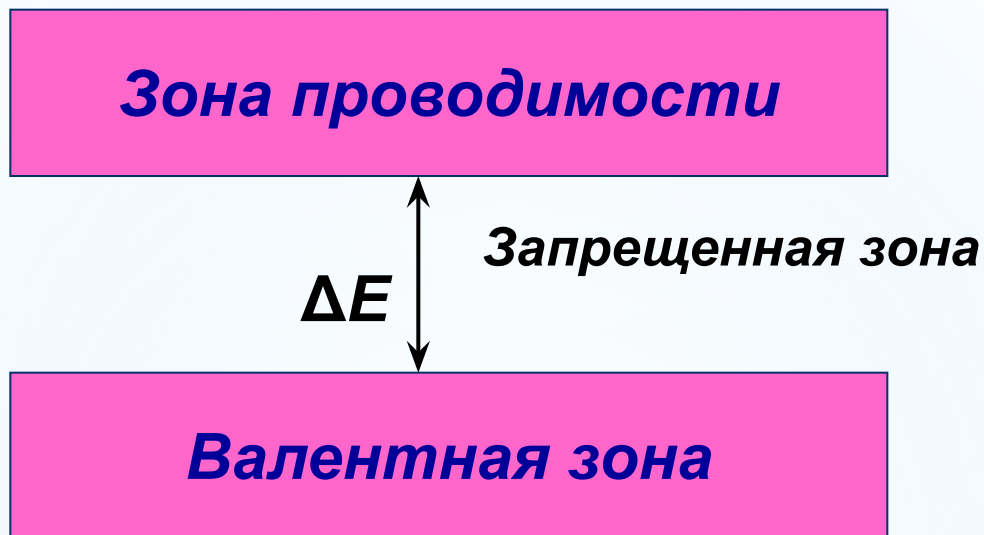
Свойства металлической связи, ее особенности:

- ✓ **ненаправленность**
- ✓ **ненасыщаемость**
- ✓ **небольшое число валентных электронов у атомов и большое число свободных орбиталей**
- ✓ **слабее ионной и ковалентной**
- ✓ **обуславливает общие свойства металлов: непрозрачность, блеск, высокие тепло- и электропроводность, ковкость, пластичность и др.**

ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

- 1. энергия электронов в металле может принимать только дискретные значения**
- 2. распределение электронов по уровням подчиняется квантовой статистике, удовлетворяющей принципу Паули**

ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ



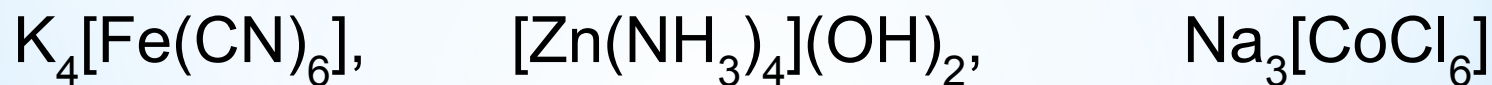
$\Delta E > 3,0$ эВ – диэлектрики

$3,0$ эВ $> \Delta E > 0,1$ эВ – полупроводники

$0,1$ эВ $> \Delta E > 0$ эВ – проводники

КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ, КС

КС – это соединения, в состав которых входят комплексные ионы (катионы или анионы, комплексы) и ионы металла, кислотного остатка или гидроксогруппы (ионы внешней сферы КС)

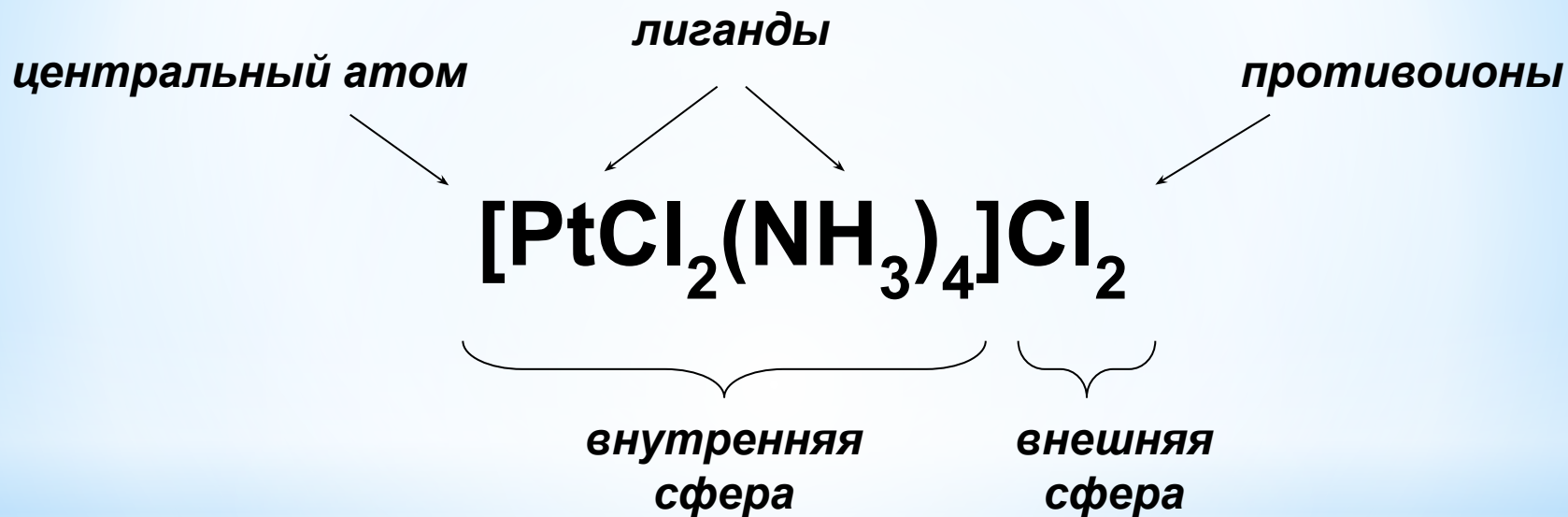


Принцип координации:

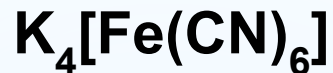
координационный ион или атом металла окружен противоположно заряженными ионами или нейтральными молекулами, образуя при этом геометрически правильную структуру – комплекс

КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

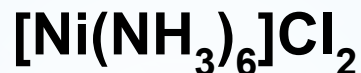
Основные понятия:



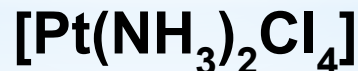
Примеры комплексных (координационных) соединений



$[\mathbf{Fe(CN)_6}]^{4-}$ – внутренняя сфера, собственно комплекс;
 $\mathbf{K^+}$ – ионы внешней сферы; $\mathbf{Fe^{2+}}$ – комплексообразователь, центральный атом (ц. а.); ионы $\mathbf{CN^-}$ – лиганды;
 $\mathbf{6}$ – координационное число (к. ч.)



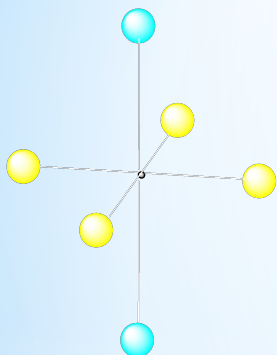
$[\mathbf{Ni(NH_3)_6}]^{2+}$ – внутренняя сфера, собственно комплекс;
 $\mathbf{Cl^-}$ – ионы внешней сферы; $\mathbf{Ni^{2+}}$ – комплексообразователь, центральный атом (ц. а.); молекулы $\mathbf{NH_3}$ – лиганды;
 $\mathbf{6}$ – координационное число (к. ч.)



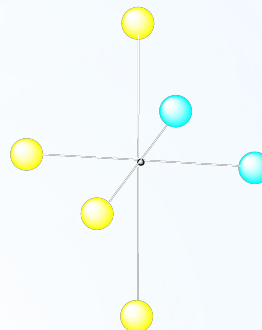
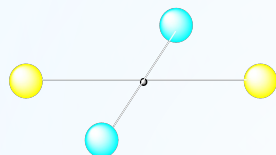
$[\mathbf{Pt(NH_3)_2Cl_4}]^0$ – внутренняя сфера, собственно комплекс; внешняя сфера отсутствует; $\mathbf{Pt^{4+}}$ – комплексообразователь;
 $\mathbf{NH_3}$ и $\mathbf{Cl^-}$ – лиганды; $\mathbf{6}$ – координационное число (к. ч. = 2+4)

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

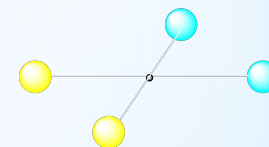
1. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ



транс-изомеры

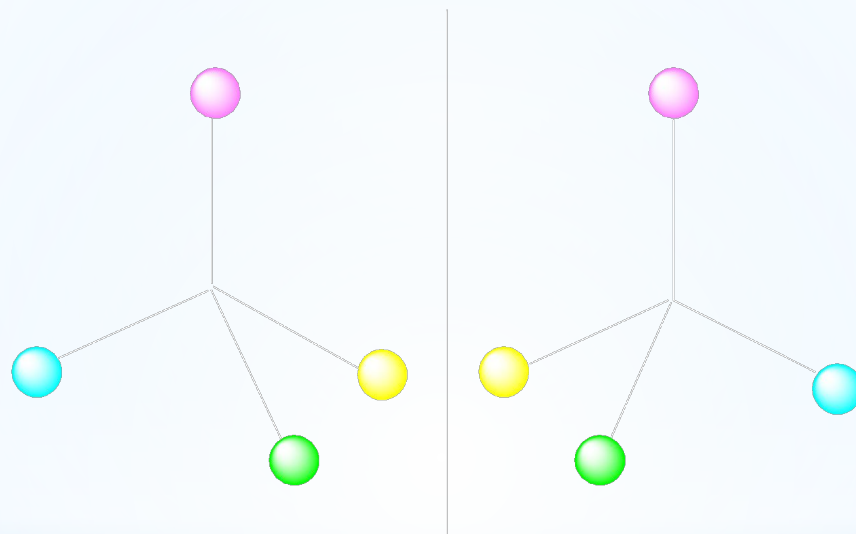


цис-изомеры



ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ



Тетраэдрические оптические изомеры

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3. ИОНИЗАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ



4. КООРДИНАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ



5. ИЗОМЕРИЯ СВЯЗИ

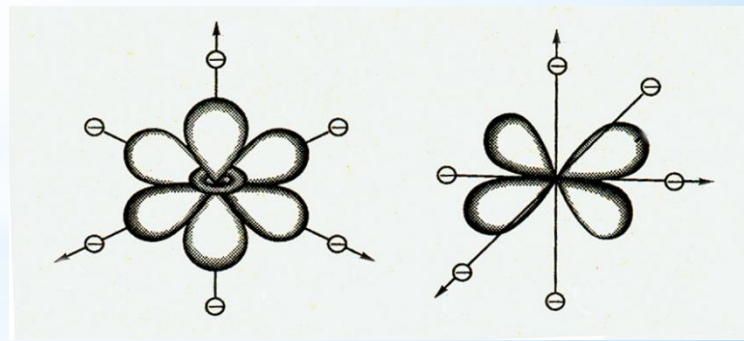
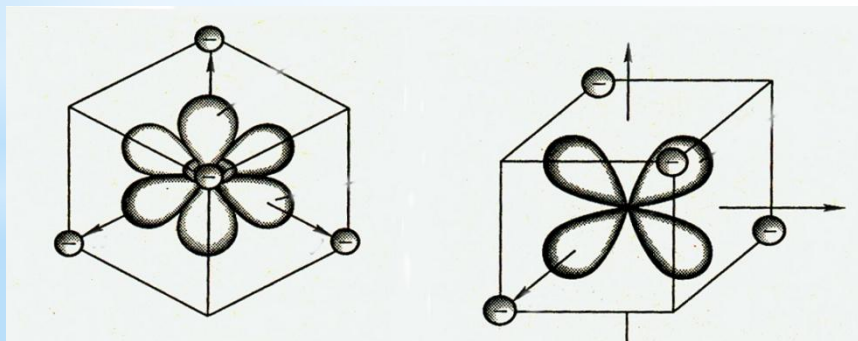
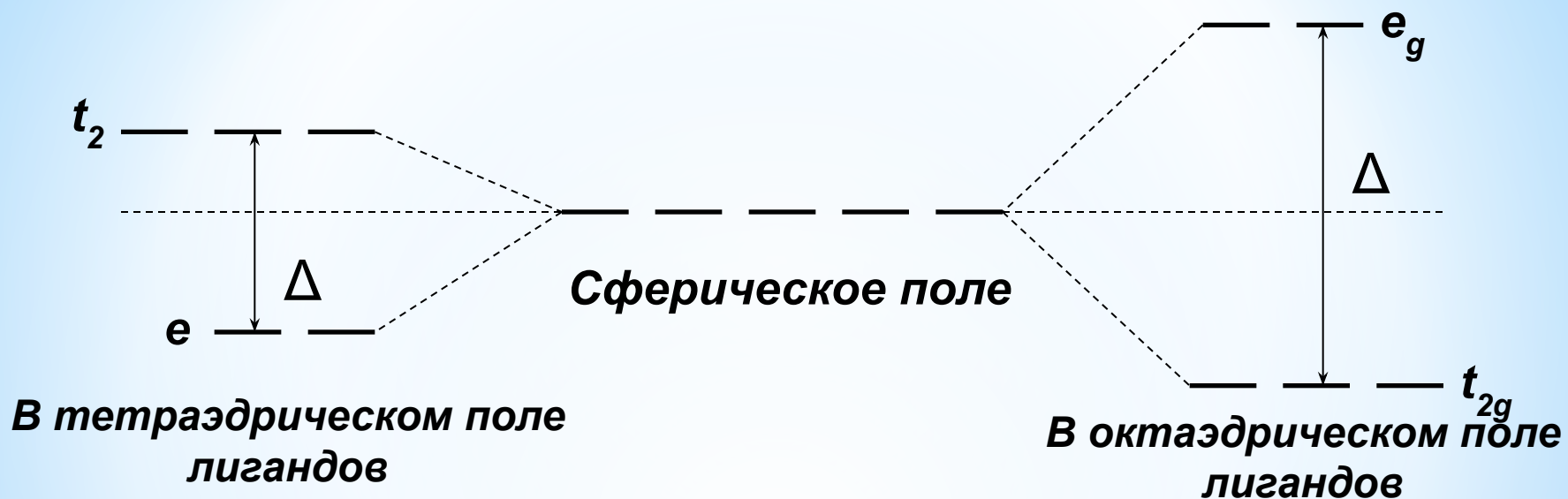


ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ТКП)

Положения ТКП

1. Связь в комплексе осуществляется за счёт электростатического взаимодействия положительно заряженного иона комплексообразователя (ц. а.) и отрицательно заряженных лигандов.
2. Комплексообразователь находится в электростатическом поле лигандов и испытывает с их стороны влияние.
3. Происходит расщепление d -подуровня комплексообразователя в зависимости от характера окружения (тетраэдрическое, октаэдрическое, др.) его лигандами.
4. Энергия расщепления ΔE зависит от *силы поля лигандов*.

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ТКП)

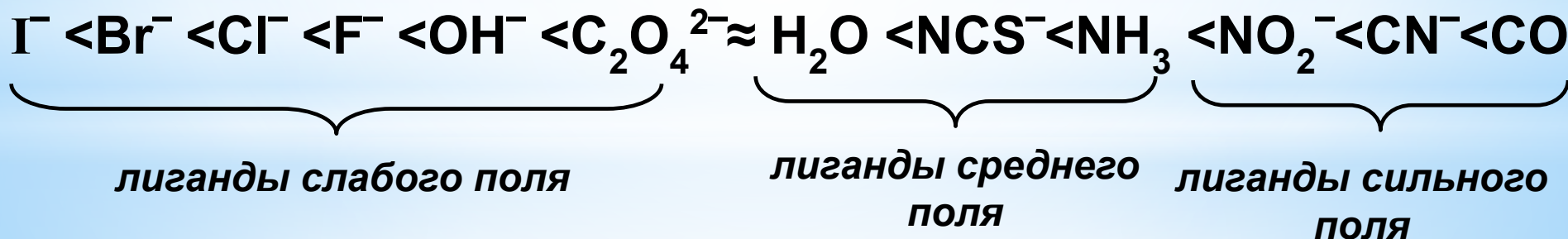


Величина энергии расщепления d-подуровня ц. а. (Δ)

Зависит от:

- ✓ типа (способа) координации центрального атома
- ✓ заряда центрального иона
- ✓ электронного строения центрального иона
- ✓ природы лиганда

Спектроскопический ряд лигандов по силе их поля:



Δ возрастает

Пример:

Рассмотрение образования связи в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ с позиций ТКП

