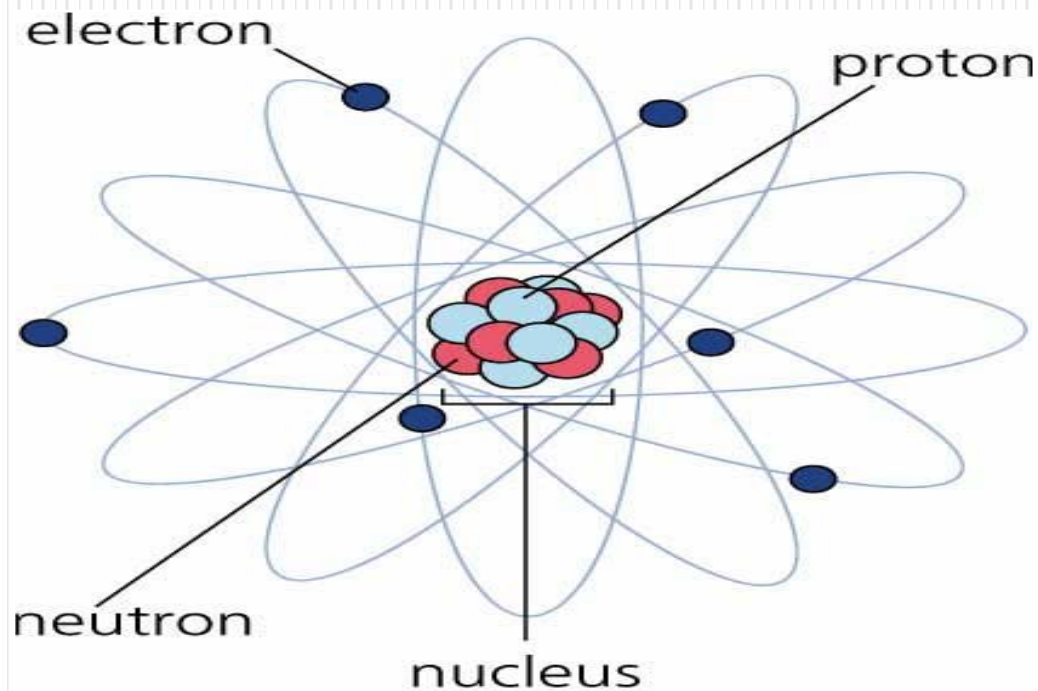


Строение атома. Химическая связь.





- **«Я глубоко убеждён, что мы никогда не сможем понять сущность жизни, если ограничимся молекулярным уровнем... Удивительная тонкость биологических реакций обусловлена подвижностью электронов и объяснима только с позиций квантовой механики».**

● **А.Сент-Дьердьи, 1971**

Историческая справка

- **Конец 19 начало 20 веков ознаменовались открытиями в области естественных наук, во многом определивших пути развития современной физики и химии. К ним следует отнести открытие радиоактивности, рентгеновских лучей, идеи квантовой энергии света, открытие фотоэффекта, установление линейчатого характера спектров атомов и др.**
- **Накопление теоретического материала и экспериментальных данных требовало создания такой теории строения атома, которая объяснила бы имеющиеся экспериментальные данные и находилась бы в согласии с ПС Д.И.Менделеева.**

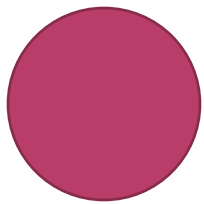
Историческая справка

- В своё время предлагались различные модели атомов: «пудинговая» (Томсон), «планетарная» (Резерфорд), модель Бора. В настоящее время они представляют лишь исторический интерес, т.к. их внутренняя противоречивость и ограниченность заставили вскоре отказаться от них.
- В 20-е годы 20 столетия была создана квантово-механическая модель, которая на данном этапе развития науки даёт наилучшие представления о строении атома.

- Квантовая(волновая) механика основывается на том, что любые **материальные частицы одновременно обладают и волновыми свойствами** .
- Впервые это было доказано **Луи де Бройлем**, который в 1924г теоретически показал, что частица с массой **m** и скоростью **v** может ассоциирована с волновым движением, длина волны которого определяется выражением:

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

Двойственная природа элементарных частиц — частное проявление общего свойства материи, однако, ожидать его следует только для микрообъектов.



$$m=50\text{г}, V=25\text{м сек}, \lambda =10^{-23}\text{ см.}$$

Поэтому волновыми свойствами макрообъектов можно пренебречь.

В то же время для микрочастицы e , — масса которого

9×10^{-28} г и скоростью 10^8 см/сек, длина волны собственных колебаний, вычисленных по уравнению де Бройля, составляет 10^{-8} см.

- Волновые свойства микрочастиц выражаются в применении к ним таких понятий, которыми характеризуется макрочастица в классической механике, **как координата (x, y, z) и импульс $(p = mv)$.**
- Если в макромире, задавая координаты и импульс тела, можно однозначно предсказать, где оно будет находиться в любой момент времени, то в **микромире можно лишь вычислить вероятность нахождения частицы в определённом объёме пространства.**
- Следовательно, для микрочастиц всегда имеется **неопределённость в координате и импульсе, связанные соотношением Гейзенберга:**

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

- Согласно принципу неопределённости, движение микрочастицы невозможно описать определённой траекторией и нельзя представить движение e^- в атоме в виде движения по конкретной круговой или эллиптической орбите, как это было принято в модели Бора.
- Описание движения e^- может быть дано при помощи волн де Бройля.
- Волна, отвечающая микрочастице, описывается волновой функцией $\psi(x, y, z)$. Физический смысл имеет не сама волновая функция, а квадрат её модуля $|\psi|^2$ на элементарный объём.

- Описать состояние частицы в квантовой механике означает определить вероятность нахождения этой частицы в любой части пространства.
- Поэтому было необходимо найти уравнение, которое описывало бы движение как свободной частицы, так и частицы в силовом поле.
- Таким уравнением явилось уравнение Шредингера (1926г), которое связывает волновую функцию с потенциальной (U) и полной (E) энергией E.

Волновая функция, являющаяся решением уравнения, называется орбиталью.

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \Psi + (E - U) \Psi = 0$$

- Описать орбиталь, т.е.каждое состояние e в атоме, можно с помощью набора 3х квантовых чисел:
- **n -главное квантовое число** — принимает целые положительные значения и определяет энергию электрона, а , следовательно, и среднее расстояние электрона от ядра. Поэтому, когда речь идёт об **n** , принято считать, что оно характеризует определённый энергетический уровень.
- **l -орбитальное(побочное)** квантовое число — характеризует « форму» орбитали - плотность вероятности нахождения e у ядра и принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$.

l	0	1	2	3	4
5					
	s	p	d	f	g
h					

- **m** — магнитное квантовое число — принимает значения **от $+l$, через 0 до $-l$** и определяет ориентацию орбитали в пространстве.
- Таким образом, все три квантовых числа связаны между собой.

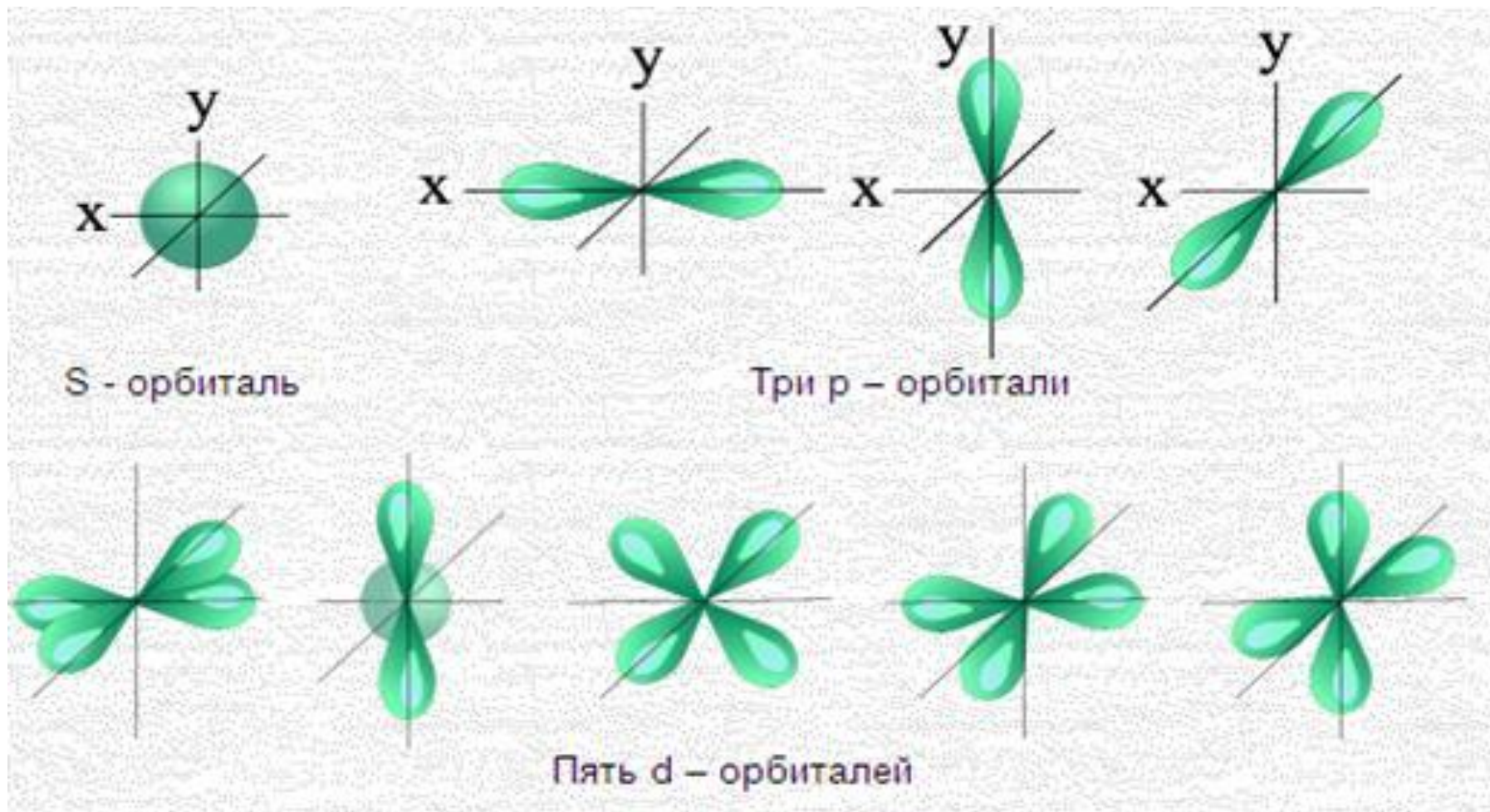


Любая s - орбиталь сферически симметрична, а по мере увеличения **n** максимум концентрации электронной плотности располагается всё дальше и дальше от ядра.



Любая p – орбиталь состоит из положительной и отрицательной долей, расположенных вдоль положительного и отрицательного направления координатной оси

Виды электронных облаков



- В каждом наборе имеется три орбитали p – типа:

p_x, p_y, p_z

Существует 5 d - орбиталей, которые имеют форму розетки. Имеется 5 типов d - орбиталей и 7 f -орбиталей.

Для характеристики состояния электрона в атоме было введено 4е квантовое число-спиновое(s), необходимость которого вытекала из теории относительности.

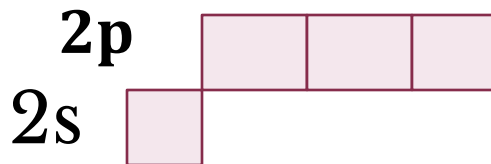
- **Смысл понятия спин** в модельном представлении означает, что электрон совершает вращение вокруг собственной оси. При этом электрон обладает собственным магнитным моментом, вектор которого параллелен вектору магнитного поля, либо противоположен ему.
- В соответствие с этим спиновое квантовое число может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Зная значения 4х квантовых чисел, можно рассчитать количество подуровней, орбиталей и электронов на данном энергетическом уровне.

$n=1$; $\ell=0$ (s); $m=0$ 1 s



- $n=2$; $\ell=0(s)$; $m=0$;
 $\ell=1(p)$; $m=-1, 0, +1$;



В многоэлектронных атомах уровни, подуровни и орбитали заполняются последовательно.

Последовательность заполнения орбиталей электронами определяет электронную конфигурацию атома.

Кроме электронной конфигурации используют графическую формулу, отражающую все 4 квантовые числа.

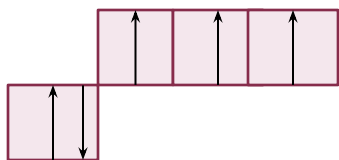
При заполнении электронами уровней, подуровней и орбиталей, пользуются следующими принципами и правилами:

- **Принцип Паули: в атоме не может быть 2х электронов, имеющих одинаковое значение всех 4х квантовых чисел. Важнейшим следствием из этого принципа является то , что на каждой орбитали может быть не более 2х электронов, имеющих антипараллельные спины.**
- **Принцип минимума энергии- в первую очередь электрон занимает наиболее энергетически выгодную орбиталь.**
- **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d....**
- **Принцип минимума энергии объясняется правилом Клечковского:**

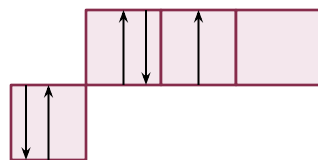
Правило Клечковского:

- атомные орбитали располагаются в последовательности возрастания суммы $(n+l)$, причём в группе с одинаковым значением суммы $(n+l)$, первыми следуют уровни с меньшим значением n .
- **Правило Хунда(Гунда):** электроны в пределах данного подуровня располагаются по одному на свободных орбиталях так, чтобы сумма абсолютных значений спиновых квантовых чисел была максимальной:

● np^3



и



Семейства элементов

- В зависимости от того, на какой подуровень поступил последний электрон при застройке электронной оболочки атома, различают **s, p, d, f –элементы**:
- **S**-последним заполняется **s**-подуровень последнего энергетического уровня. В ПС –это **первые 2 элемента** каждого периода(элементы 1А и 2А группы);
- **P**- последним заполняется **p**- подуровень последнего энергетического уровня. В ПС – это **последние 6 элементов** каждого периода (Элементы 3А- 8А групп);

Семейства элементов

d- последним заполняется **d**- подуровень предпоследнего энергетического уровня. В ПС —это **10 элементов**, находящихся между s и p-элементами больших периодов(элементы 1В – 8В групп).

f —последним заполняется **f**-подуровень пред-предпоследнего энергетического уровня (**лантаноиды и актиноиды**).

Типы химической связи

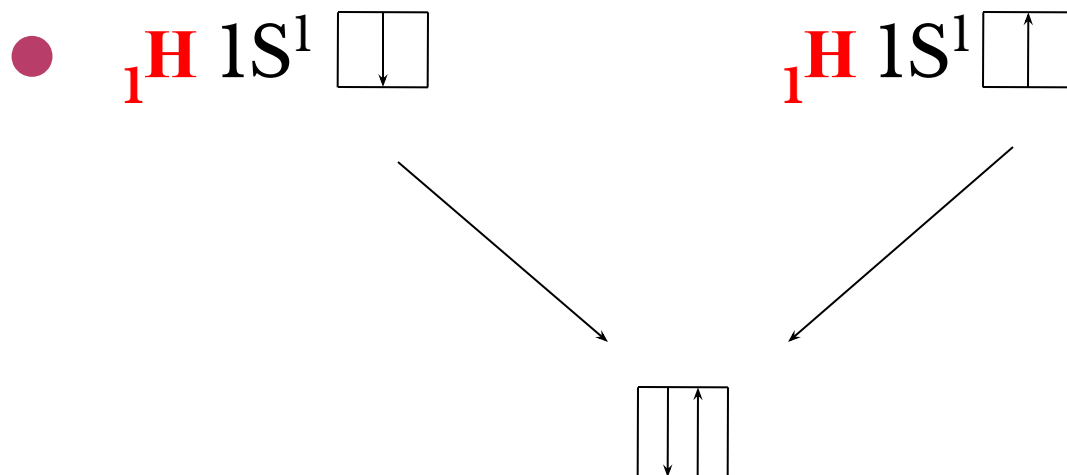
- Описание химических связей в молекулах заключается в описании распределения электронной плотности.
- **Химическая связь** – это взаимодействие атомов, причём энергия этого взаимодействия составляет **от 40 до 1000 кДж моль**. Столь широкий интервал энергии может быть реализован различными взаимодействиями, которые в настоящее время классифицируются **как ковалентная, водородная, ионная и металлическая связь**.
- Для описания химической связи используют 2 метода:
- Метод валентных связей (метод ВС);
- Метод молекулярных орбиталей (метод МО)

Основные положения метода ВС

- Единичную химическую связь образуют $2e$ с антипаралельными спинами;
- Валентность (ковалентность) равна числу не спаренных электронов данного атома, находящихся в периферических слоях элемента в стационарном и возбуждённом состояниях;
- Ковалентная связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков;
- Химическая связь располагается в том направлении, в котором **достигается наибольшее** перекрывание валентных орбиталей.

Ковалентная связь

- В основе метода ВС лежит идея о спаривании электронов.
- Предполагается, что каждая пара электронов может связывать только 2 ядра, т.е. связь в методе **ВС** 2х электронная и 2х центровая.



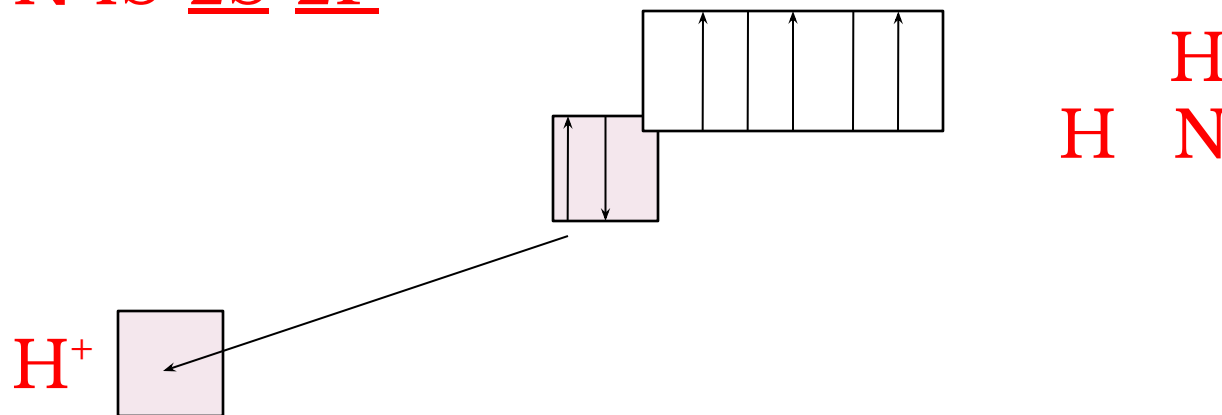
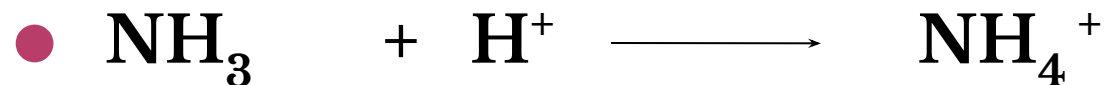
Способы образования ковалентной связи

- Существует 2 способа образования ковалентной связи:
- **обменный;**
- **донорно – акцепторный.**
- **Образование молекулы водорода- пример обменного механизма образования ковалентной связи.**
- В этом случае 2 атома, имеющие по не спаренному (не спаренным) электрону, обобществляют их, **образуя общую (общие) электронную пару.**

Способы образования ковалентной связи

СВЯЗИ

- Если общая электронная пара образуется в том случае, когда один атом или ион предоставляет готовую пару электронов, а другой – вакантную орбиталь, - **донорно – акцепторный механизм образования ковалентной связи**.
Например:



Ковалентная связь

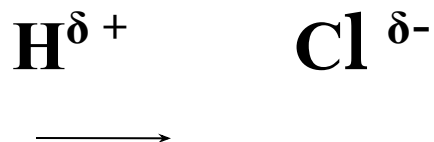
- Ковалентная связь может быть образована одной, двумя или тремя электронными парами, например:



- Число общих электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи, называется кратностью.
- Двухатомные молекулы H_2 , O_2 , N_2 состоят из атомов с одинаковой ЭО, поэтому общая электронная пара находится симметрично относительно ядер взаимодействующих атомов (неполярная связь).

Ковалентная связь

- Если один из взаимодействующих атомов имеет большее значение ЭО, общая электронная пара смещается к нему, поэтому такая связь называется **полярной**.
- В случае полярной связи возникает асимметрия в распределении заряда и один из атомов становится частично «+», а другой частично «-», например:



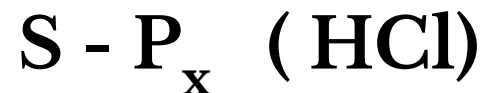
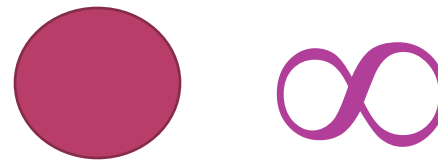
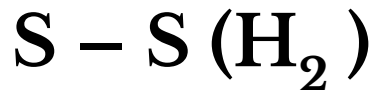
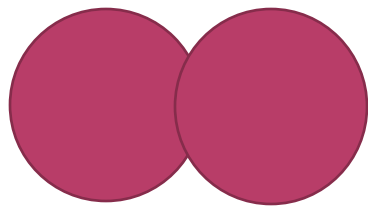
Основные характеристики ковалентной связи.

- **Энергия связи** — энергия , которая выделяется при образовании химической связи (кДж/моль);
- **Длина связи** — расстояние между ядрами связанных атомов. Чем больше длина связи, тем меньше энергия связи.
- **Кратность** ковалентной связи;
- **Направленность** ковалентной связи — обуславливает пространственное строение молекул, **т.е. их геометрическую форму.**

Ковалентная связь образуется за счёт перекрывания валентных электронных облаков, имеющих различную форму, поэтому их взаимное перекрывание может осуществляться различными способами.

Основные характеристики ковалентной связи

- В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают **σ и π** связь.



Основные характеристики ковалентной связи



Направленность ковалентной связи

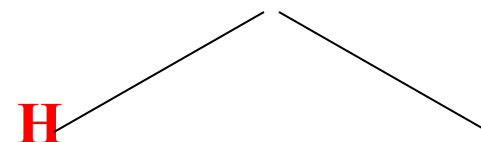
- **π – связь** возникает при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов ($p_y - p_y$, $p_z - p_z$).
- Представления о направленности ковалентной связи позволяет объяснить **формы молекул**.
- Например, при образовании молекулы **HCl**, область перекрывания электронных облаков находится на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов, поэтому молекула имеет **линейное** строение.

Направленность ковалентной

СВЯЗИ

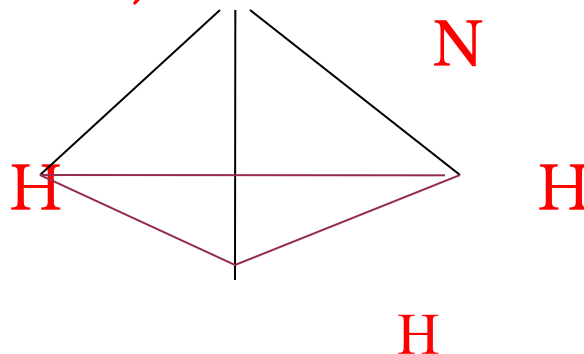
- При образовании молекулы **воды** 2 неспаренных **p**-электрона атома кислорода, расположенных по оси **x** и **y**, перекрываются с **s**-электронными облаками 2х атомов водорода, поэтому молекула имеет угловое строение (105°).

O



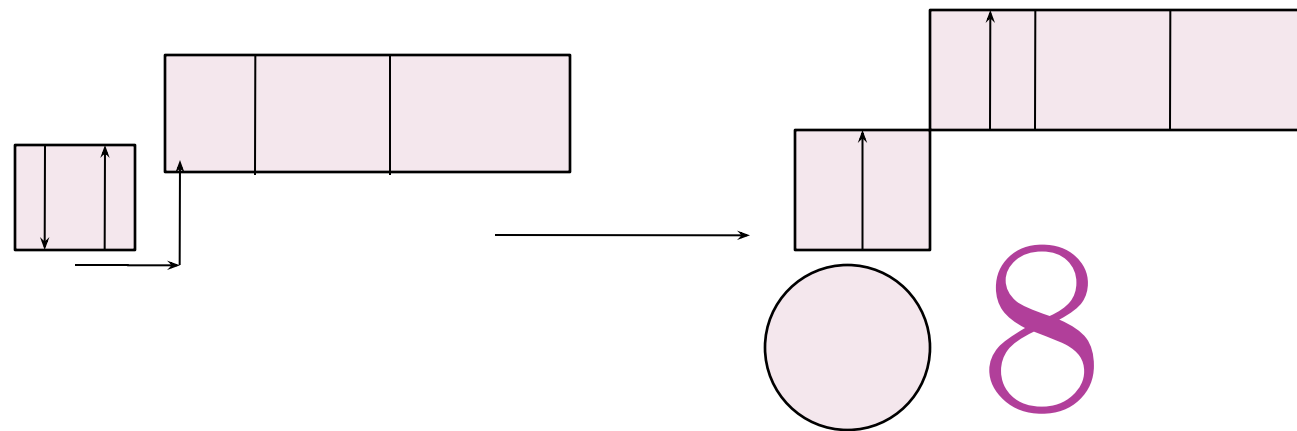
- Молекула **NH₃** имеет пирамидальное строение,
N

т.к. атом азота использует
три **p** – орбитали, расположенные
по оси **x, y, z**. (107°)



Направленность ковалентной СВЯЗИ

- Форма молекулы зависит и от **гибридизации** атомных орбиталей, участвующих в образовании связи.



- S и P орбитали энергетически неравноценны, поэтому **2** ковалентные связи, которые может образовать атом **Be**, должны быть не одинаковы.

СВЯЗИ

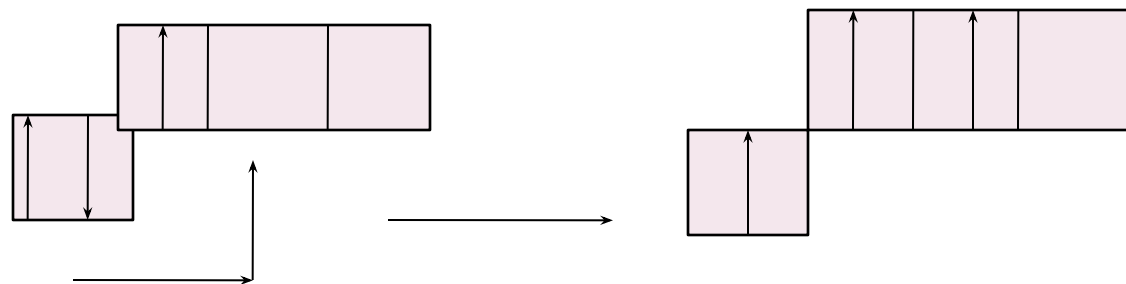
- Однако, установлено, что обе связи одинаковы, т.к. происходит гибридизация атомных орбиталей — перераспределение электронной плотности. В итоге образуются новые по форме, но одинаковые для всех, валентные **(гибридные)** электронные орбитали.
- Тип гибридизации — **SP**.
- Две гибридные орбитали атома **Be** располагаются под углом **180°**, поэтому форма молекулы **BeH₂** — линейная.



Направленность ковалентной связи

- BH_3

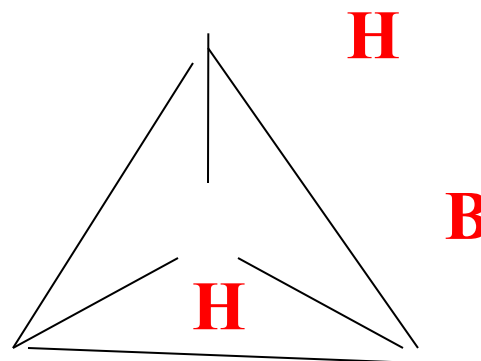
- В $1S^2 2S^2 2P^1$



- Тип гибридизации атомных орбиталей бора – sp^2

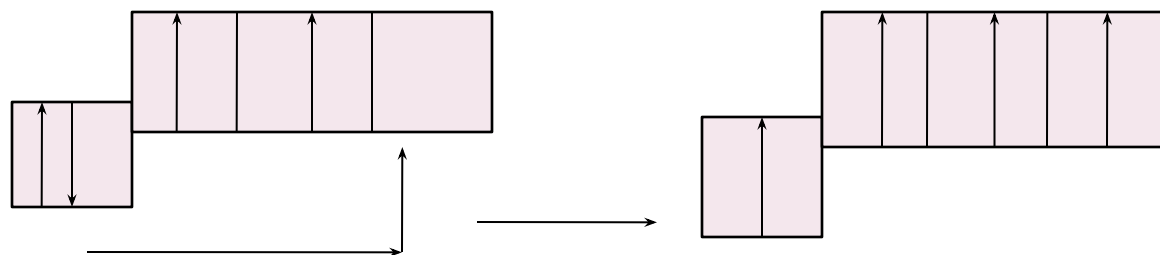
В результате образуется три гибридные орбитали, расположенные под углом 120° .

Форма молекулы –
плоский треугольник.



Н

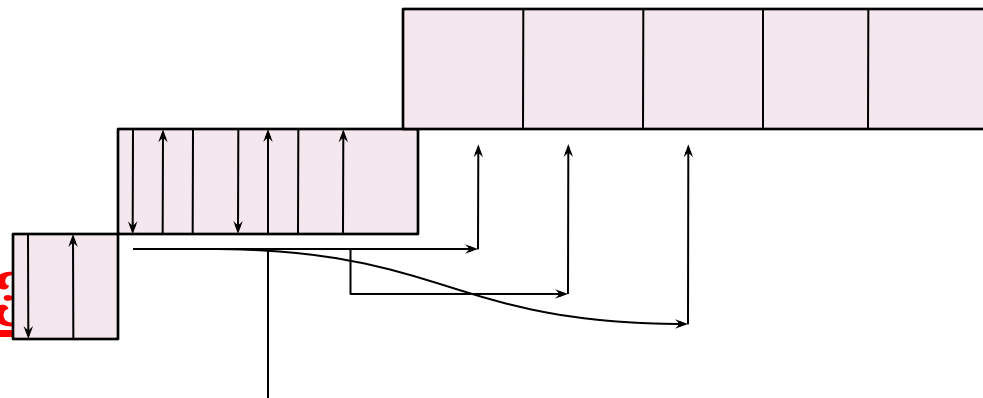
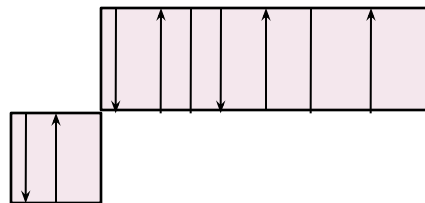
СВЯЗИ



- Тип гибридизации атомных орбиталей атома углерода – SP^3 .
- Гибридные орбитали располагаются под углом $109^\circ 28'$.
- Форма молекулы **тетраэдрическая**.

Основные характеристики ковалентной связи

- Насыщаемость ковалентной связи — понимают наиболее полное использование атомом валентных орбиталей. Насыщаемость связи зависит от **количества неспаренных электронов в атоме**, которое может увеличиваться за счёт перехода атома в возбуждённое состояние, например:



Метод молекулярных орбиталей

- Далеко не все факты образования химической связи могут быть объяснены с точки зрения метода ВС.
- Например, с позиции метода ВС **в молекуле O_2 нет неспаренных электронов**, поэтому она должна быть химически нейтральной. Однако, O_2 обладает высокой химической активностью ,
т.к. в его молекуле имеется **2 неспаренных электрона**, поэтому молекула кислорода обладает парамагнитными свойствами. С позиции метода **ВС** данный факт необъясним.

Метод молекулярных орбиталей

- **Супероксид – ион O_2^-** играет важную роль в ОВР, происходящих в организме. Предполагается, что увеличение содержания в организме данного иона является одной из причин возникновения злокачественных опухолей. С позиции метода ВС образование такого иона невозможно, однако, он существует и представляет собой частицу с 1 неспаренным электроном и поэтому обладает магнитными свойствами.
- **Трёхатомная молекула O_3** с точки зрения метода ВС представляет собой правильный равносторонний треугольник с одинарными связями между атомами кислорода.

Метод молекулярных орбиталей

- На самом деле **молекула O_3** представляет собой равнобедренный треугольник с тупым углом в вершине 117° , длина основания которого в 1,8 раза длиннее его боковых сторон. Метод **ВС** не может объяснить наблюдаемую структуру **молекулы O_3** .

Основные принципы метода МО:

- Молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где каждый электрон движется в поле остальных электронов и всех ядер;
- Состояние электрона описывается волновой функцией ψ , которая характеризуется определённым набором квантовых чисел.

Метод молекулярных орбиталей

Эта функция называется молекулярной орбиталью (МО). В отличие от одноцентровой атомной орбитали молекулярная орбиталь многоцентровая;

- Как и для электрона в атоме, квадрат модуля волновой функции ψ^2 определяет плотность вероятности нахождения электрона или плотность электронного облака;
- Каждой МО соответствует определённая энергия ;
- Совокупность МО молекулы, занятых электронами, называется электронной конфигурацией молекулы.

Метод молекулярных орбиталей

Электронная конфигурация молекулы строится на основе фундаментальных положений : **принципа минимума энергии, принципа Паули и правила Хунда.**

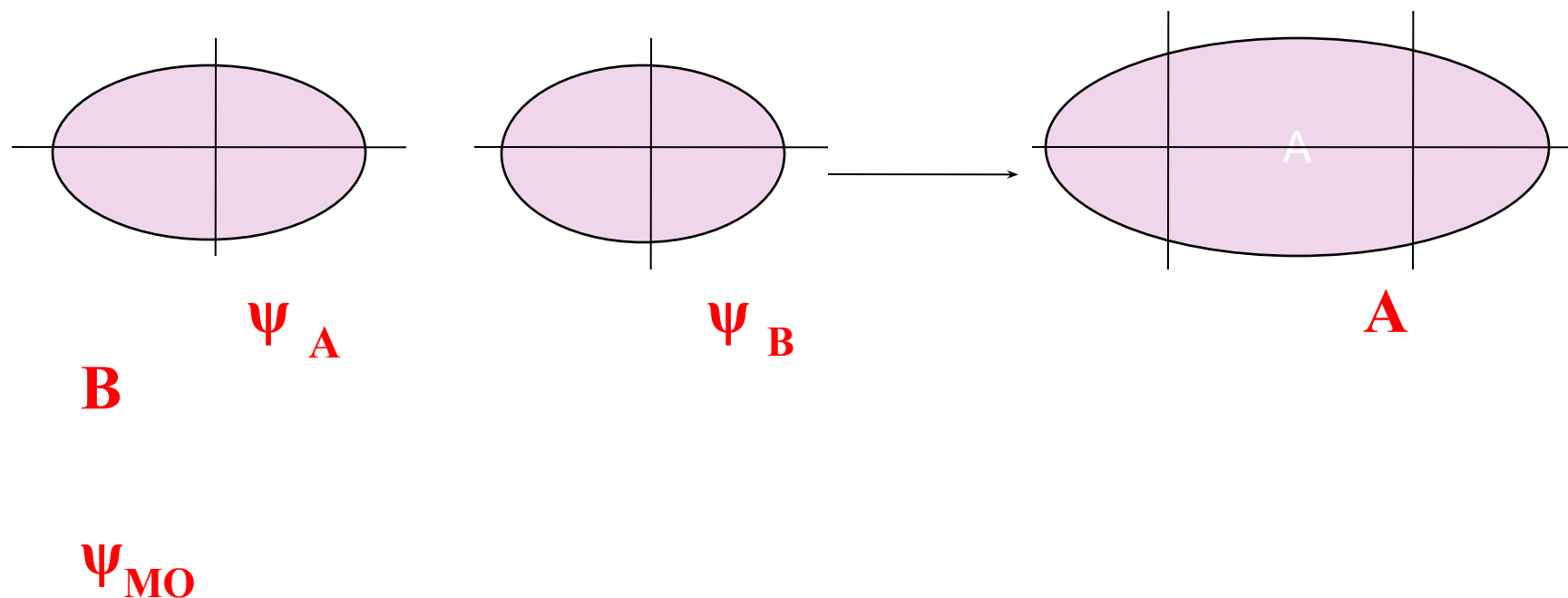
Описать молекулу в методе МО- значит определить тип её орбиталей, их энергию и характер распределения электронов по орбиталям.

МО являются многоцентровыми , поэтому в простейшем приближении их можно представлять как линейную комбинацию (сумму и разность) атомных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей

- При сближении двух или нескольких взаимодействующих атомов их атомные орбитали влияют друг на друга и вырождаются в иную по конфигурации МО.
- В зависимости от квантовых характеристик связующих электронов, волновые функции ψ_1 ψ_2 ψ_3 ... могут либо складываться, либо вычитаться.
- Сложение двух атомных орбиталей даёт МО, в которой движение электронов в молекуле охватывает оба ядра. При этом образуется связывающая МО.

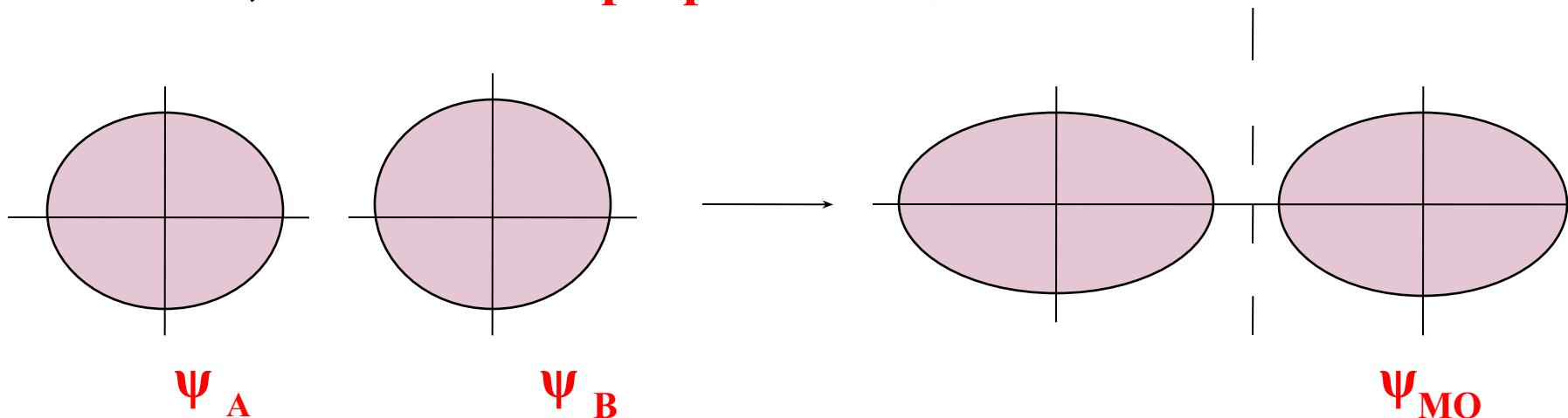
Метод молекулярных орбиталей



Процесс образования связывающей МО является выгодным, т.к. при этом происходит выделение энергии. В результате **связь образуется**, т.к. сумма

Метод молекулярных орбиталей

- Молекулярная орбиталь, полученная вычитанием волновых функций электронов взаимодействующих атомов, называется **разрыхляющей**.



- Вычитание функций приводит к изменению формы и знака граничных поверхностей, что приводит к изменению характера движения электрона. При этом вероятность нахождения электрона посередине между ядрами взаимодействующих атомов = 0.

Метод молекулярных орбиталей

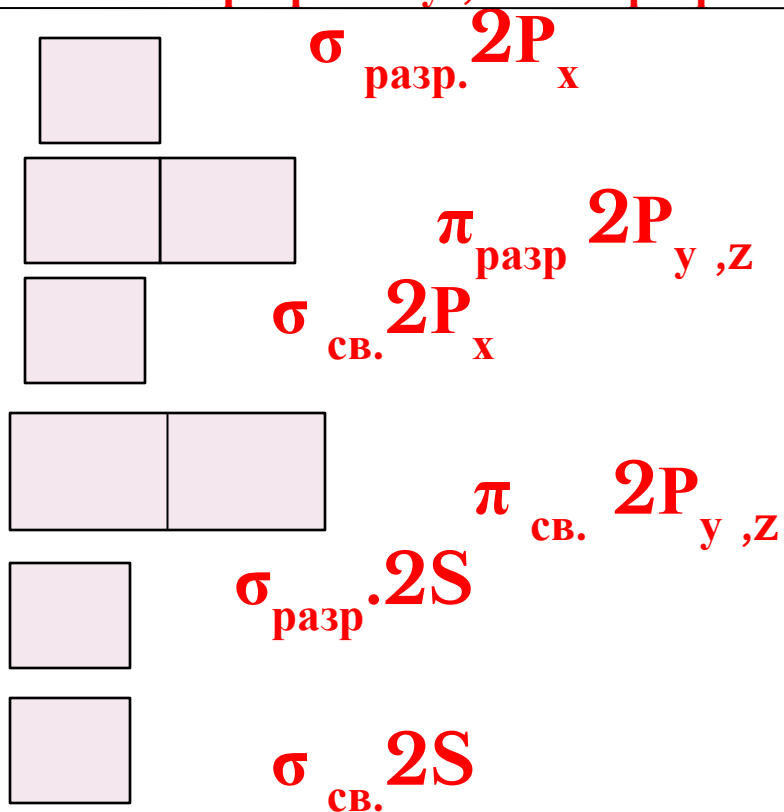
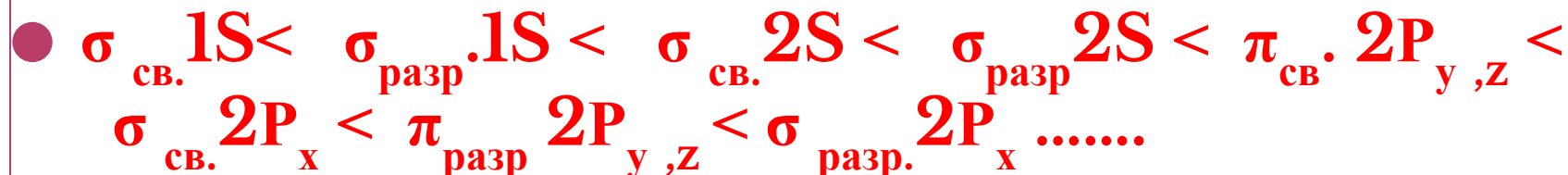
- Следовательно, **связывающие электроны непосредственно участвуют в образовании химической связи, а разрыхляющие – ослабляют её**, т.к. при этом переход электронов на разрыхляющую молекулярную орбиталь сопровождается поглощением энергии.
- Если взаимодействующие атомы имеют 2 одинаковых электрона со связевыми **1s** электронами (атом H), которые могут образовывать **σ - связь**, то в результате образуется **2 молекулярные орбитали - $\sigma_{\text{св.}} 1s$ и $\sigma_{\text{разр.}} 1s$** , причём **$\sigma_{\text{св.}} 1s$** имеет меньшую энергию, **чем $\sigma_{\text{разр.}} 1s$**

Метод молекулярных орбиталей

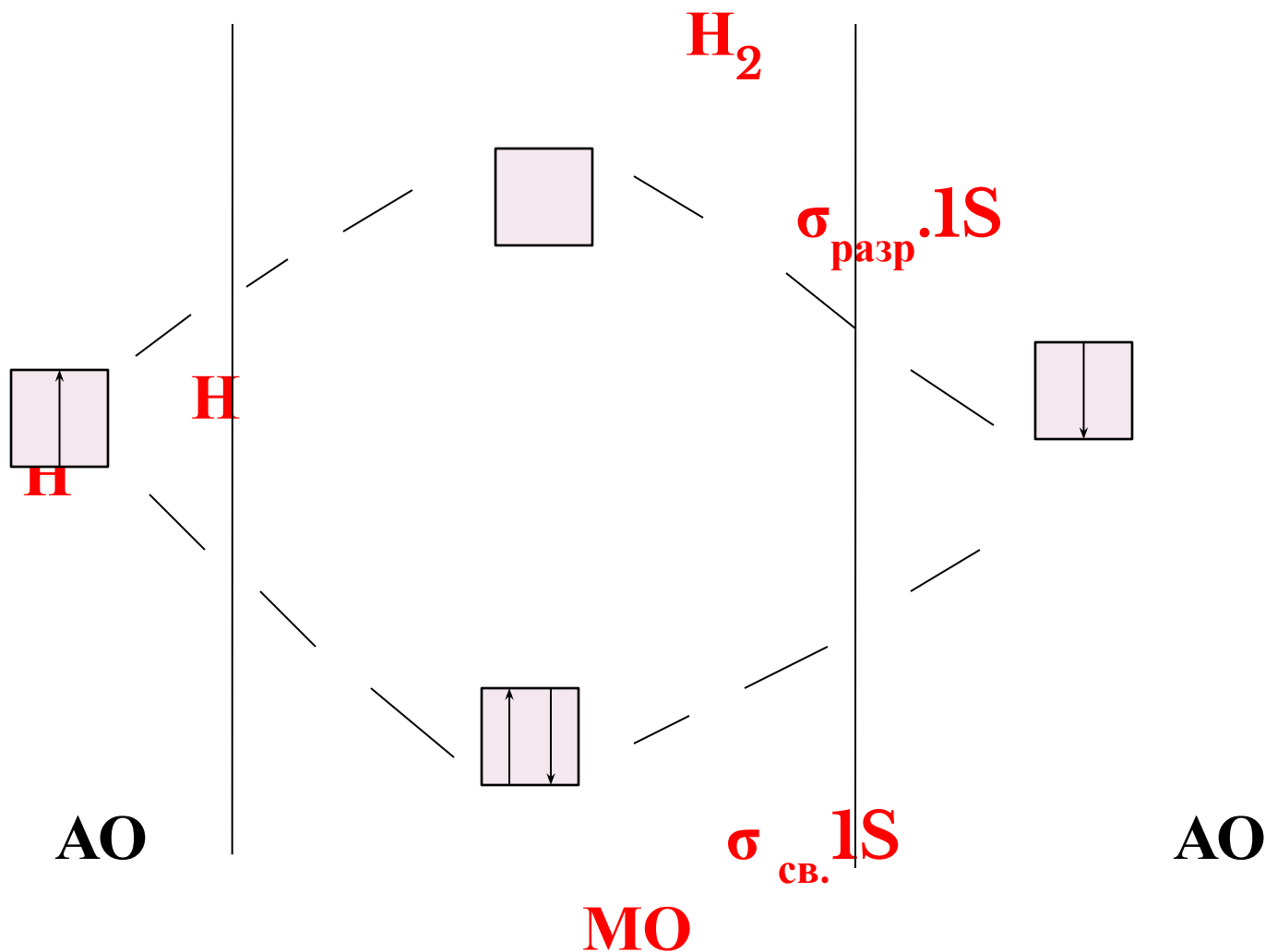
- При взаимодействии $2S$ атомных орбиталей (у каждого атома) образуется $\sigma_{\text{св.}} 2S$ и $\sigma_{\text{разр}} 2S$ орбитали.
- Если происходит взаимодействие трёх P – атомных орбиталей, то в результате образуется 6 МО, из них :
 $\sigma_{\text{св.}} 2P_x$ и две $\pi_{\text{св.}} 2P_{y,z}$ и три
разрыхляющих: $\sigma_{\text{разр.}} 2P_x$ и две $\pi_{\text{разр}} 2P_{y,z}$

Распределение электронов по МО подчиняется принципу минимума энергии, в соответствие с которым электроны располагаются по МО в следующей последовательности:

Метод молекулярных орбиталей



Образование молекулы H_2 (Метод МО)



Образование молекулы O_2 (метод МО)

