

Лекция 9

Химическая связь. Описание ковалентной химической связи методом молекулярных орбиталей. Предсказание геометрии молекул методом Гиллеспи.



ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

```
graph TD; A[ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ] --- B[Ковалентная]; A --- C[Ионная]; A --- D[Металлическая]
```

Ковалентная

Ионная

Металлическая

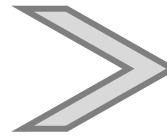
ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ДОЛЖНА

1. Объяснять, как образуется химическая связь?
2. Объяснять, почему молекулы устойчивее отдельных атомов?
3. Предсказывать свойства молекул.
4. Предсказывать строение молекул.

Образование химической связи в молекуле H_2

Силы притяжения

между ядрами одного атома и электронами другого.



Силы отталкивания

между ядрами и электронами атомов.



H



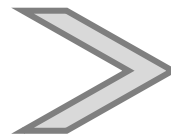
H



Образование химической связи в молекуле H_2

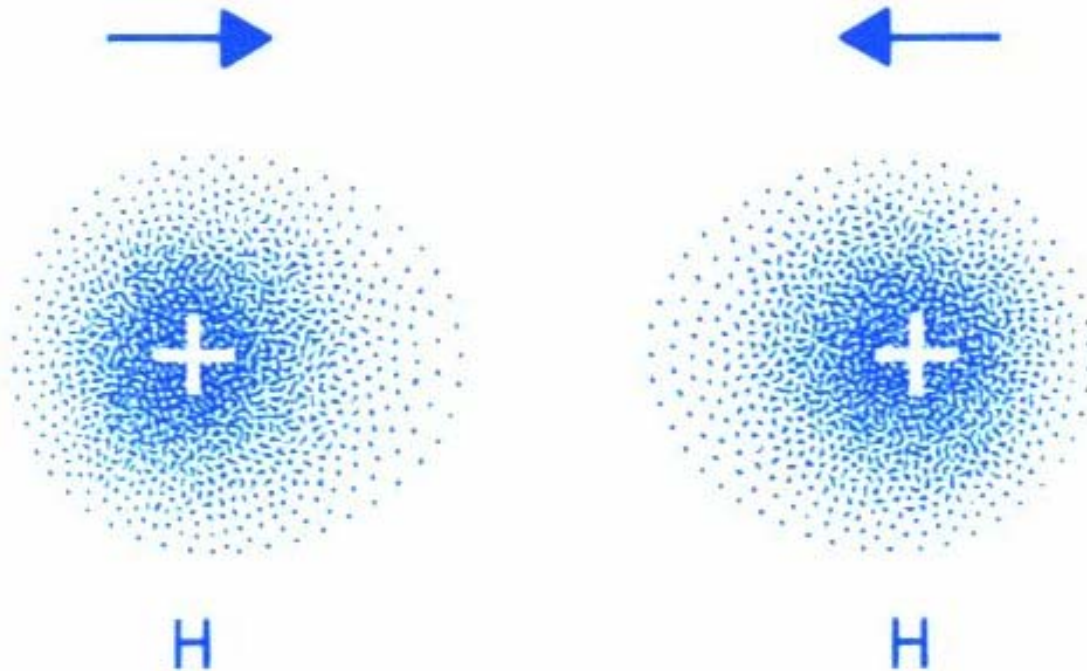
Силы притяжения

между ядрами одного атома и электронами другого.



Силы отталкивания

между ядрами и электронами атомов.



Образование химической связи в молекуле H_2

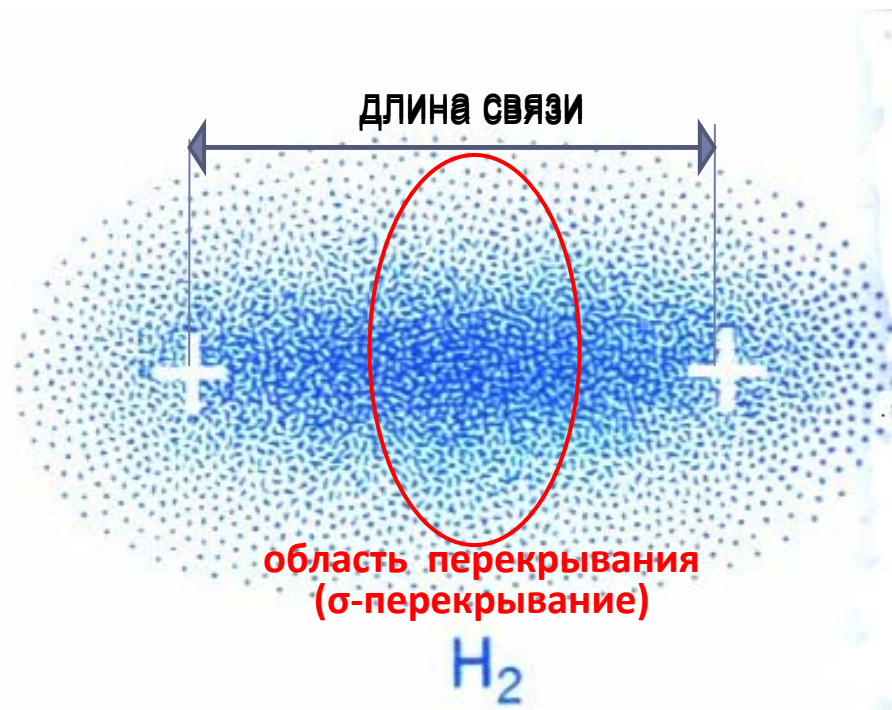
Силы притяжения

между ядрами одного атома и электронами другого.



Силы отталкивания

между ядрами и электронами атомов.



МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В атоме состояние электрона описывает АТОМНАЯ ОРБИТАЛЬ ϕ .

В молекуле состояние электрона описывает МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРБИТАЛЬ ψ .

Молекулярные орбитали МО образуются линейной комбинацией атомных орбиталей АО

МО-ЛКАО

$$\psi_{(+)} = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 \qquad \psi_{(-)} =$$

$$C_1^*\phi_1 - C_2^*\phi_2$$

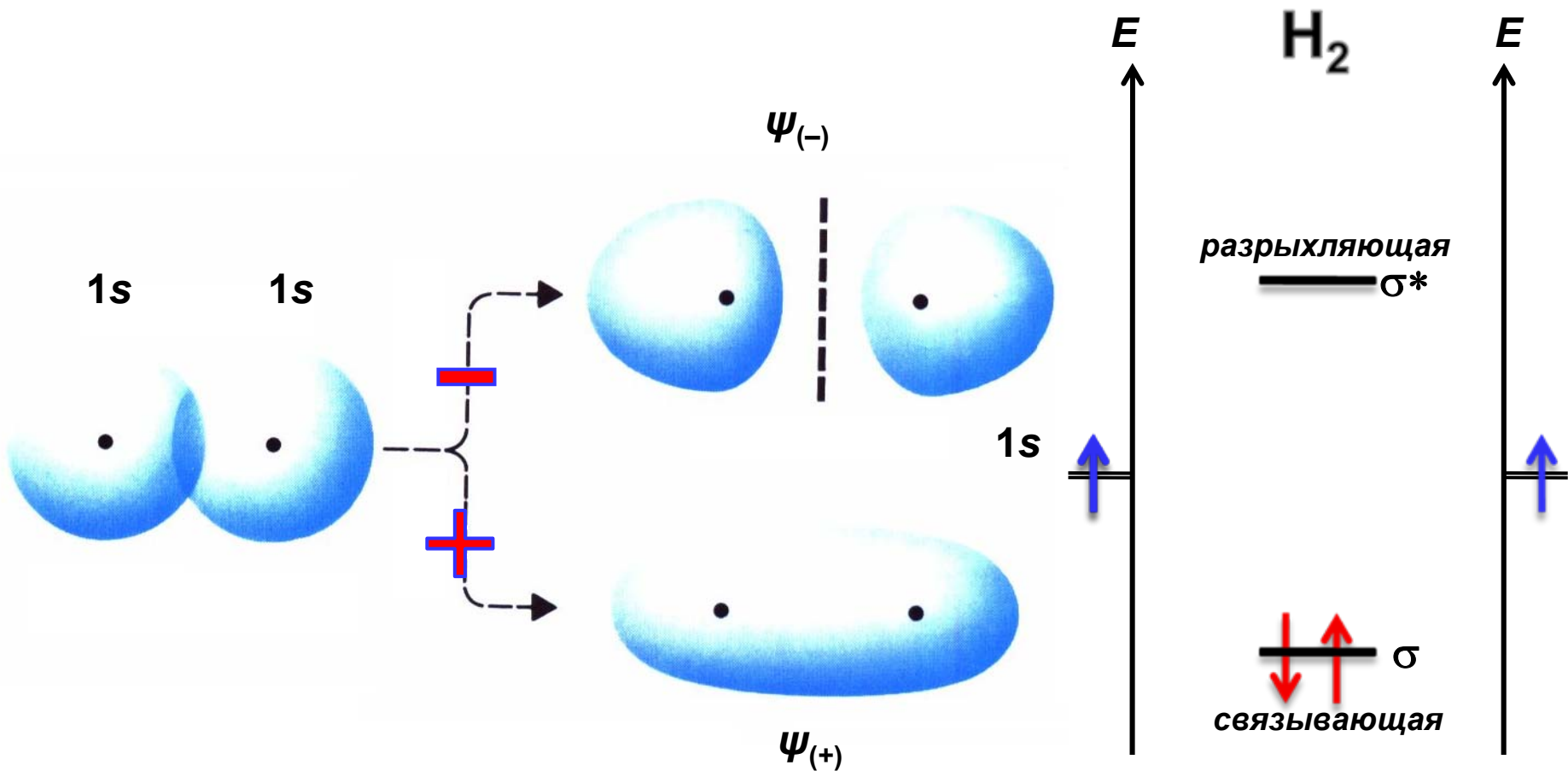
C_1, C_2 и C_1^*, C_2^* — определяют вклад АО в МО

МО (ψ) соответствует определенной E

$|\psi|^2 dv$ — вероятность нахождения электрона в объеме dv

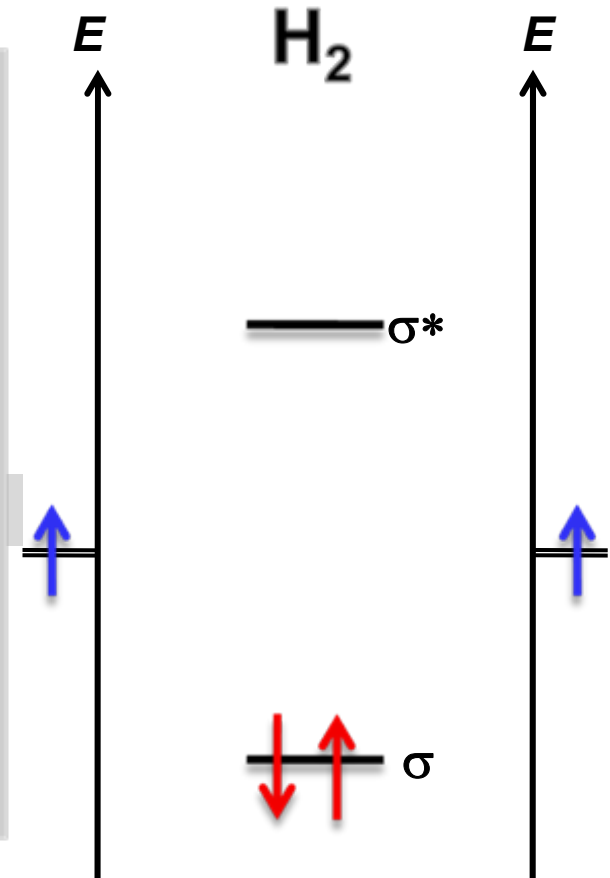


МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ



МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

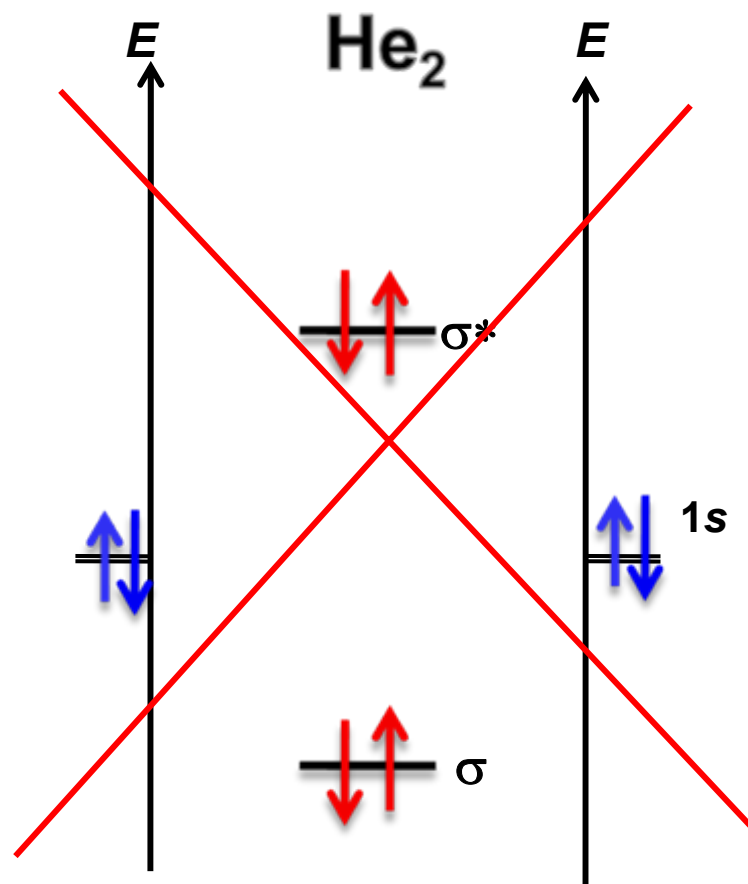
1. МО образуются при перекрывании АО.
2. Число образующихся МО равно числу АО, принимающих участие в образовании связи.
3. Энергии связывающих МО ниже энергий АО, энергии разрыхляющих МО — выше энергий АО, принимающих участие в образовании связи.
4. Электроны размещаются на МО согласно принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.
5. **Химическая связь между атомами образуется, если число электронов на связывающих МО больше числа электронов на разрыхляющих МО**
(Кратность связи $n = \frac{1}{2}(N_{\text{св.}} - N_{\text{разр.}})$)



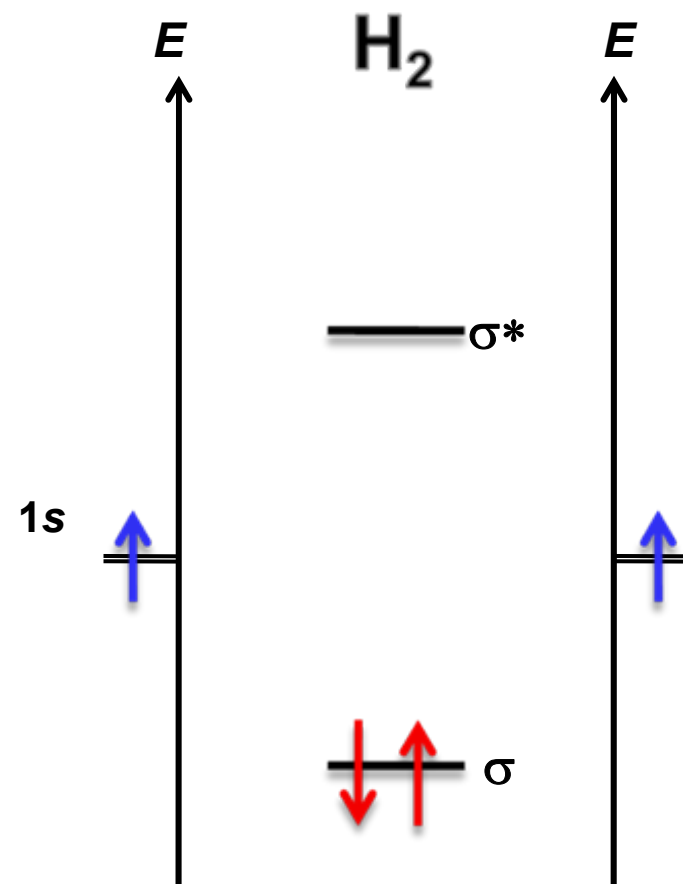
$$n = 1$$

$$E_{\text{св.}} = 432 \text{ кДж/моль}$$

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ



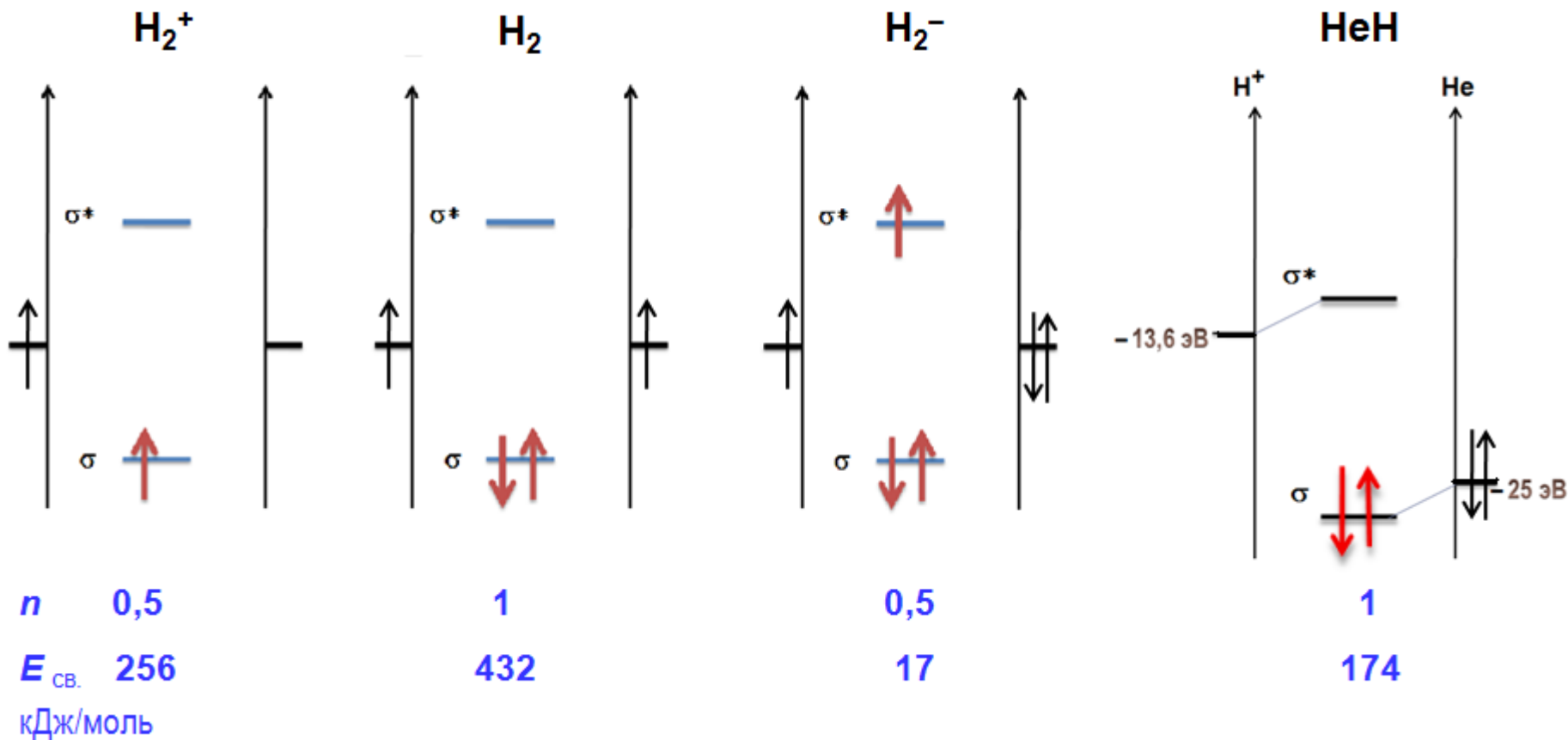
$n = 0$



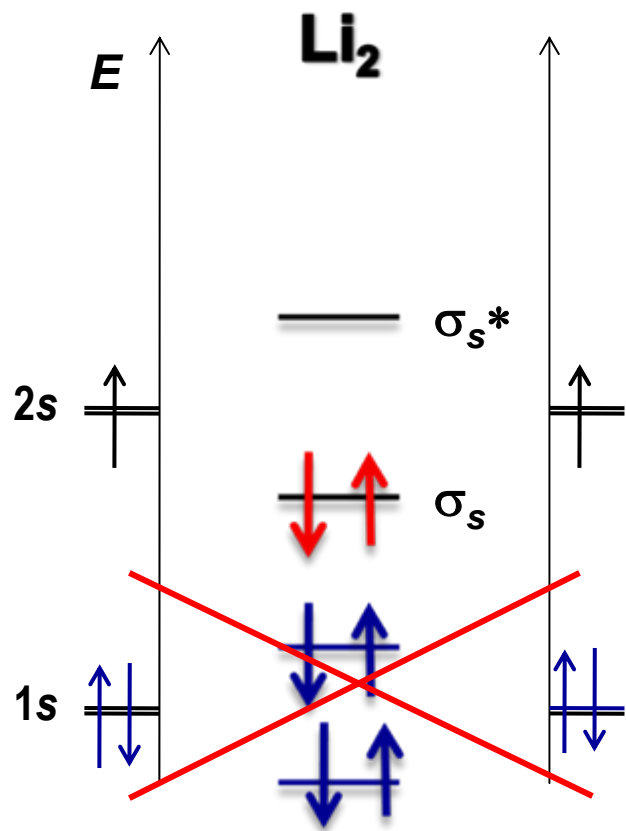
$n = 1$

$E_{\text{св.}} = 432 \text{ кДж/моль}$

Энергетические диаграммы МО H_2^+ , H_2 , H_2^- и HeH

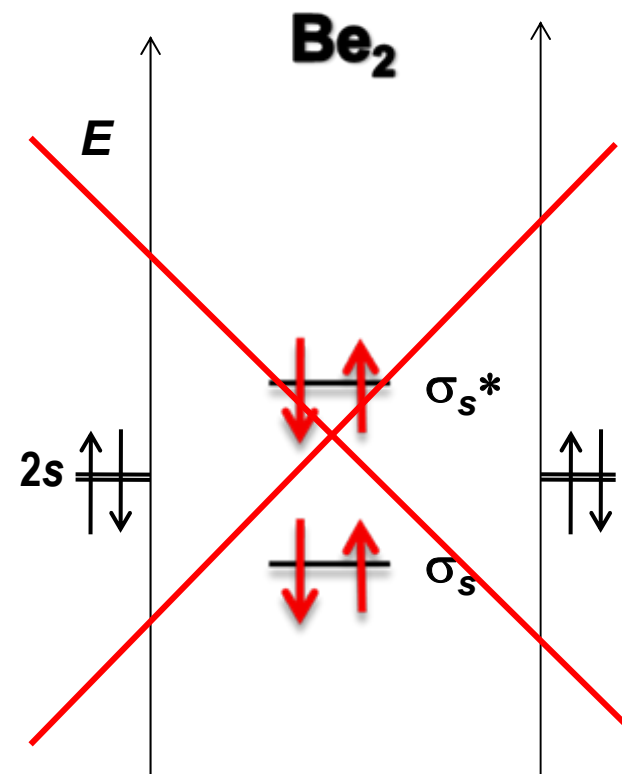
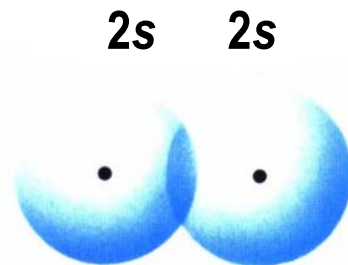


Энергетические диаграммы МО Li_2 и Be_2



$n = 1$

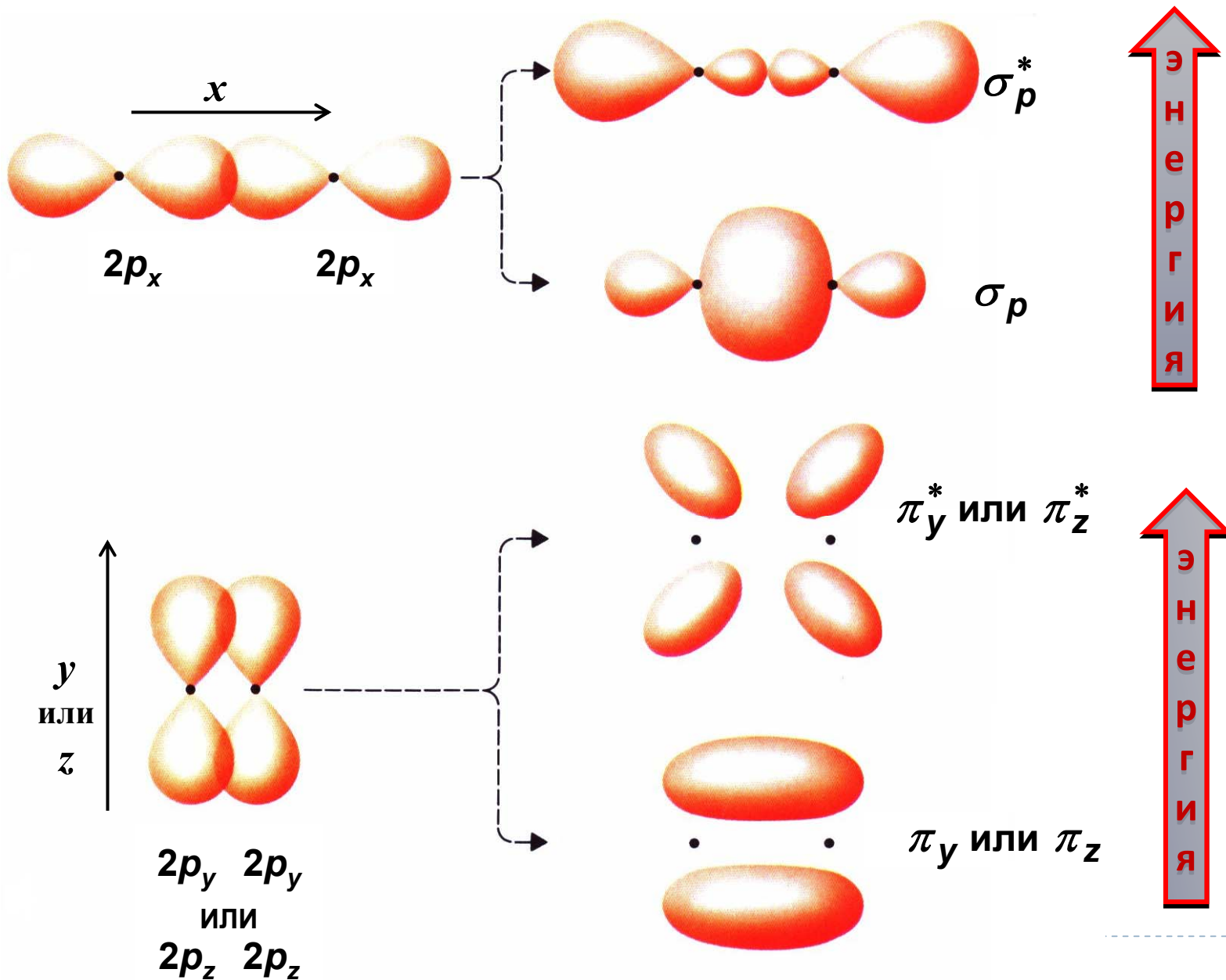
$E_{\text{св.}} = 99 \text{ кДж/моль}$



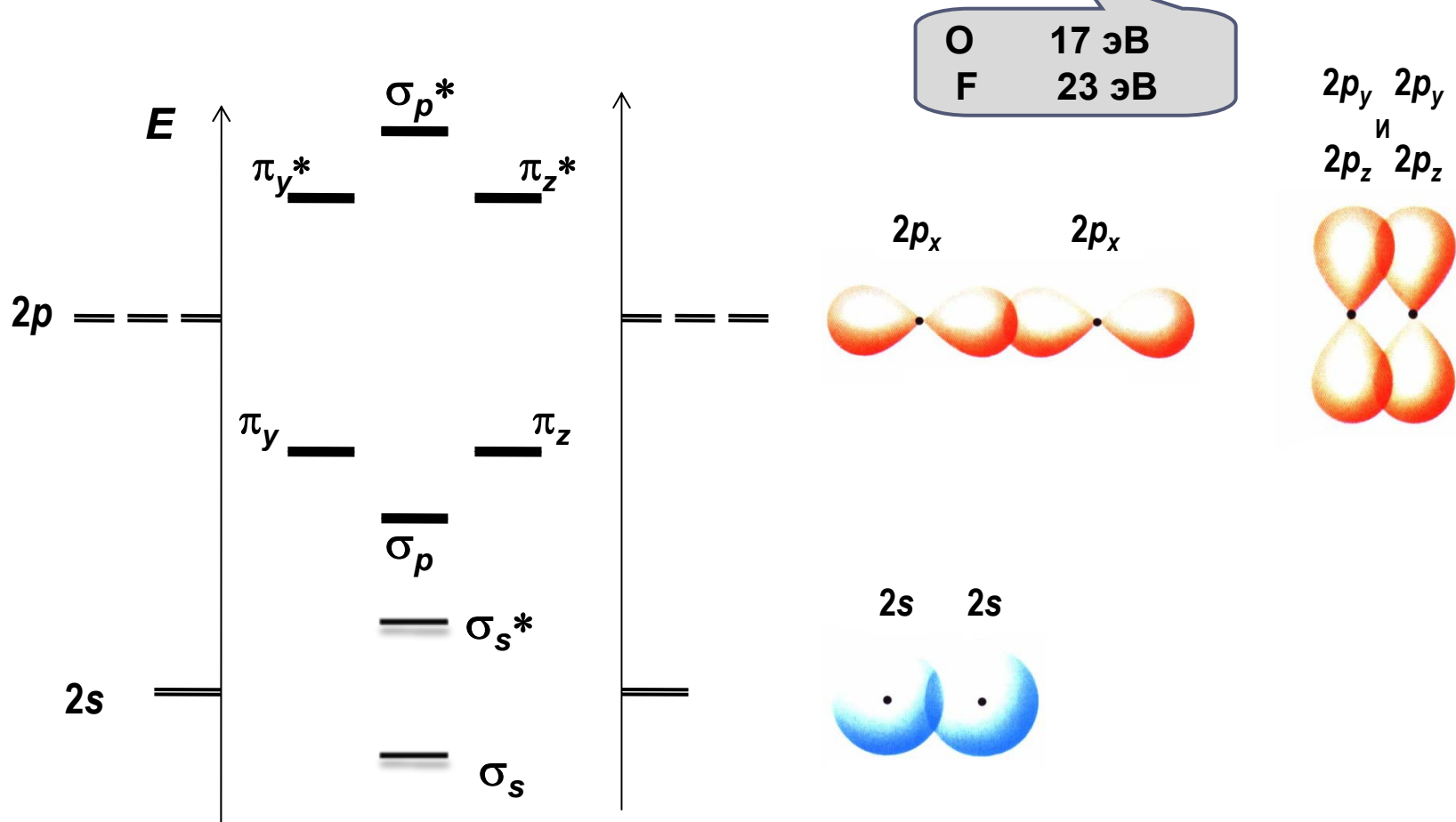
$n = 0$



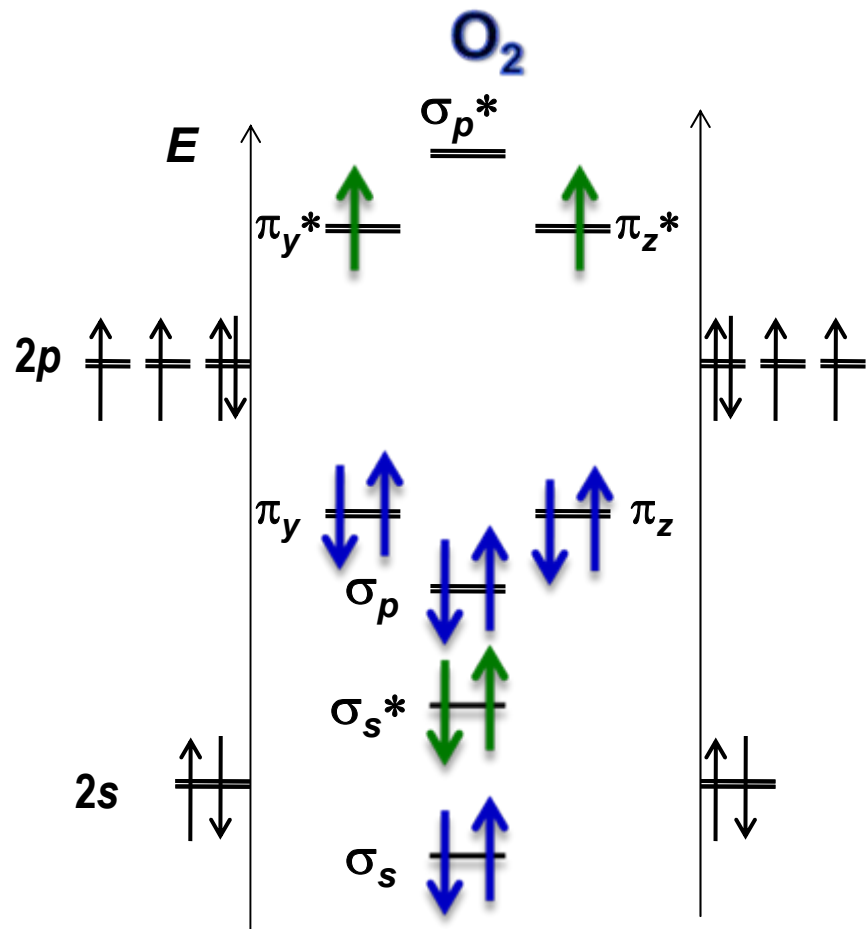
ПЕРЕКРЫВАНИЕ ОРБИТАЛЕЙ p -ТИПА



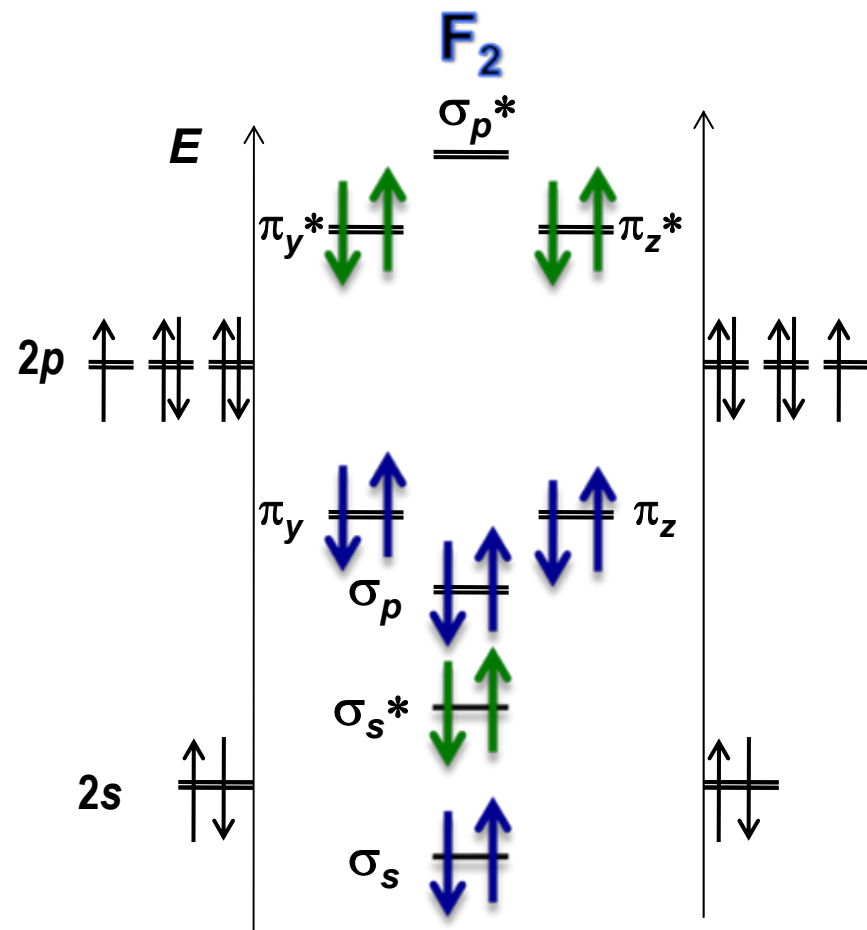
Энергетическая диаграмма МО гомоядерных молекул 2-го периода ($E_{2p} - E_{2s} > 15$ эВ)



Энергетические диаграммы МО O₂ и F₂



$n = 2$

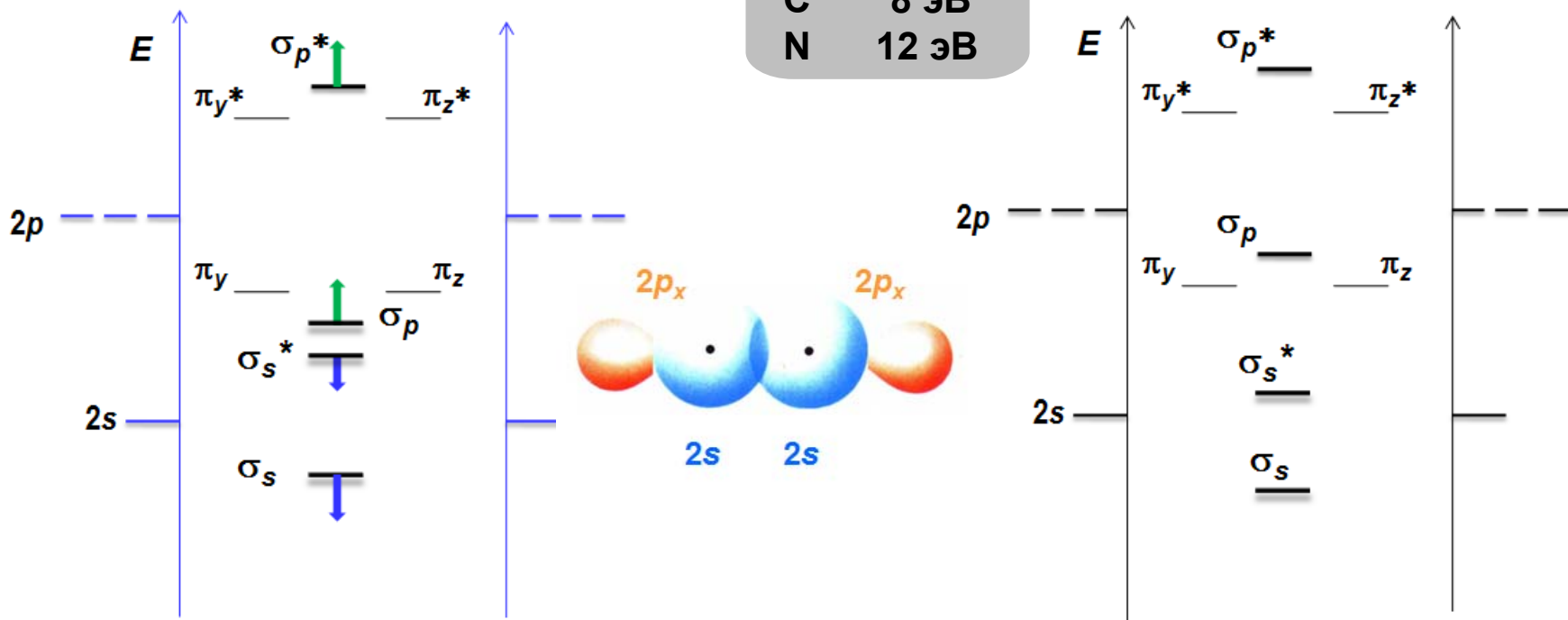


$n = 1$

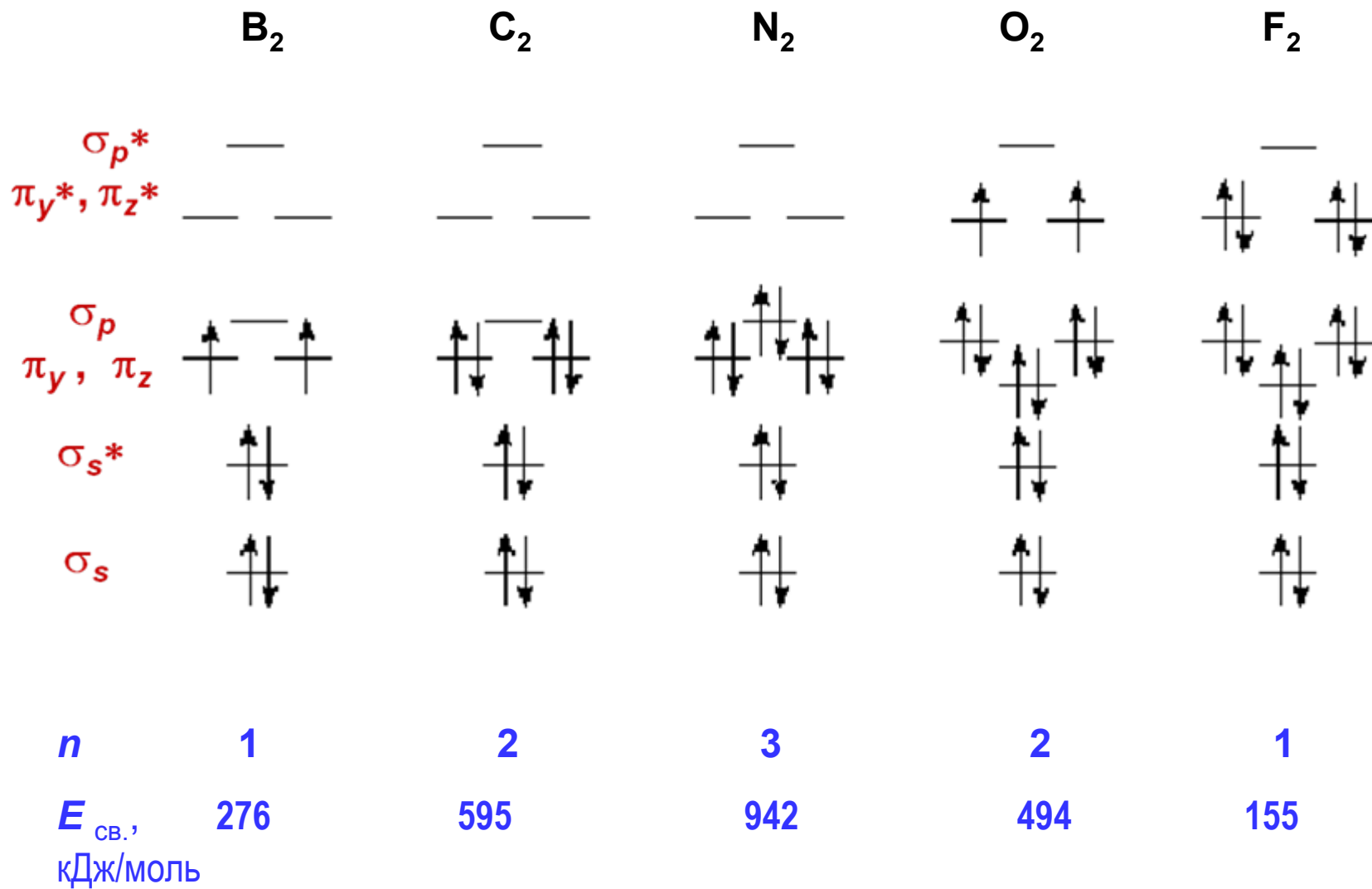


Энергетическая диаграмма МО гомоядерных молекул 2-го периода ($E_{2p} - E_{2s} < 15$ эВ)

B	5 эВ
C	8 эВ
N	12 эВ

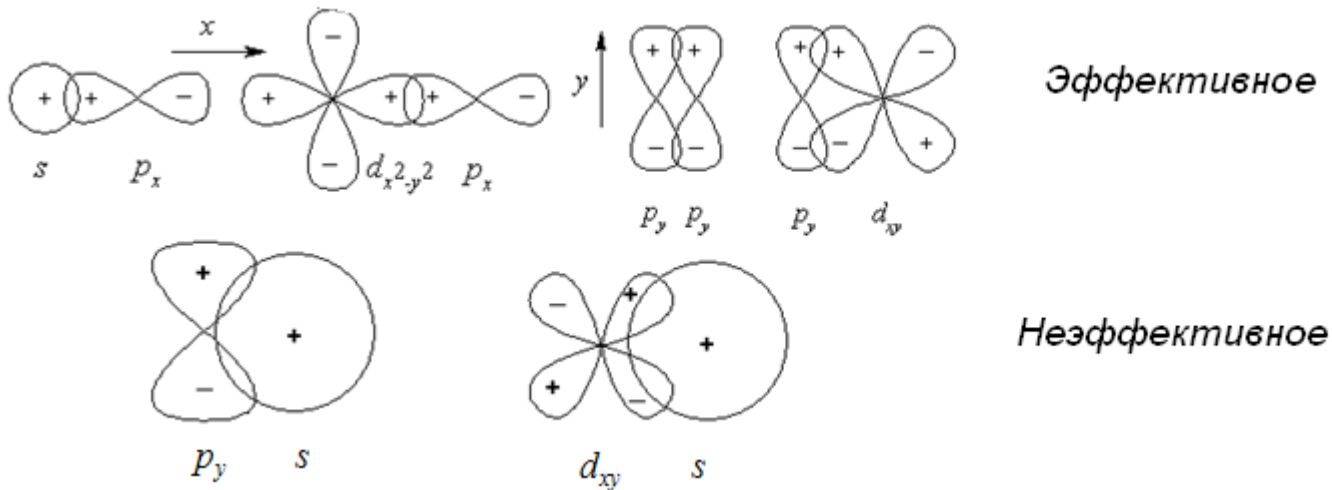


Энергетические диаграммы МО молекул



Энергетические диаграммы МО гетероядерных молекул

1. Исходные АО дают разный вклад в E св. и E разр. МО.
2. Число МО = число АО; число св.МО = число разр.МО = число АО того атома, у которого их меньше.
3. Эффективно перекрываются АО энергия которых отличаться не более чем на 20 эВ.
4. Эффективно перекрываются АО симметрия которых относительно межъядерной оси одинаковая.

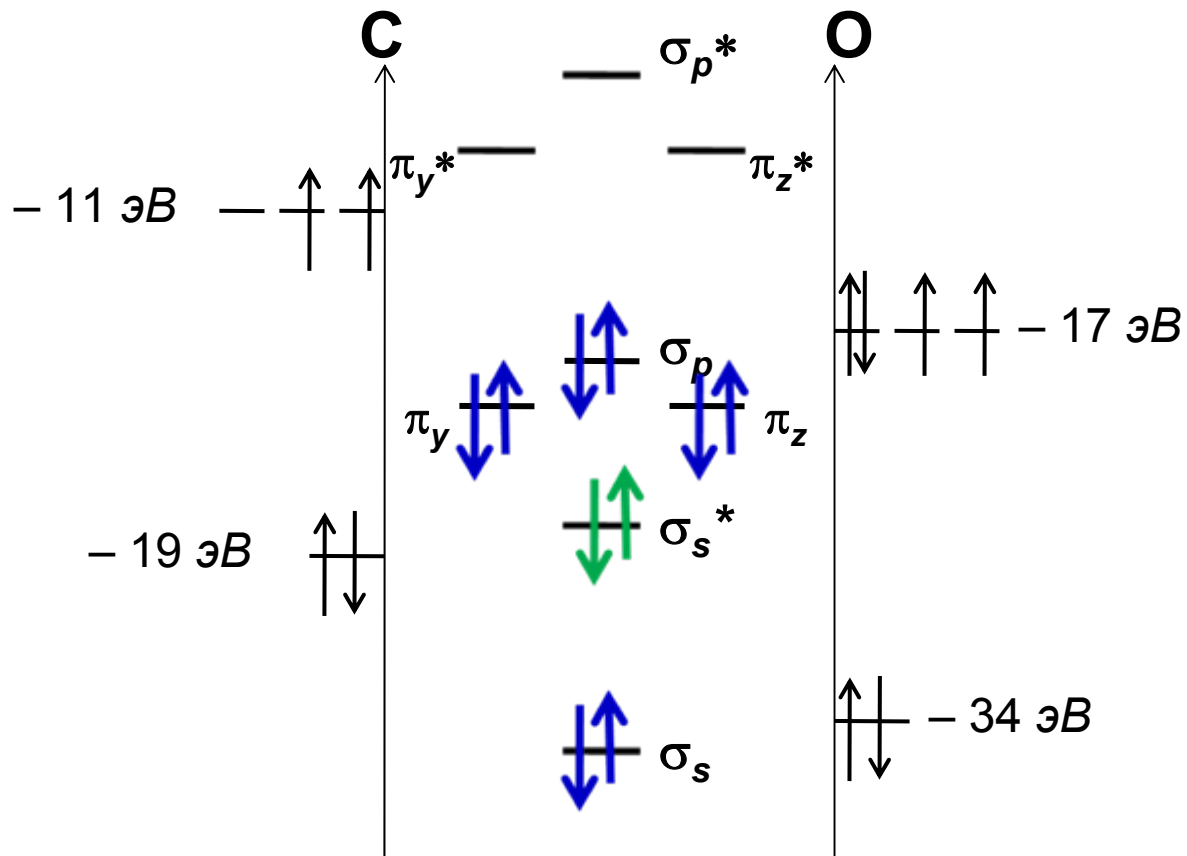


Энергетические диаграммы МО гетероядерных молекул

1. Исходные АО дают разный вклад в E св. и E разр. МО.
2. Число МО = число АО; число св.МО = число разр.МО = число АО того атома, у которого их меньше.
3. Эффективно перекрываются АО энергия которых отличаться не более чем на 20 эВ.
4. Эффективно перекрываются АО симметрия которых относительно межъядерной оси одинаковая.
5. АО не участвующие в эффективном перекрывании переходят в *несвязывающие* МО без изменения энергии.



Энергетическая диаграмма МО молекулы CO

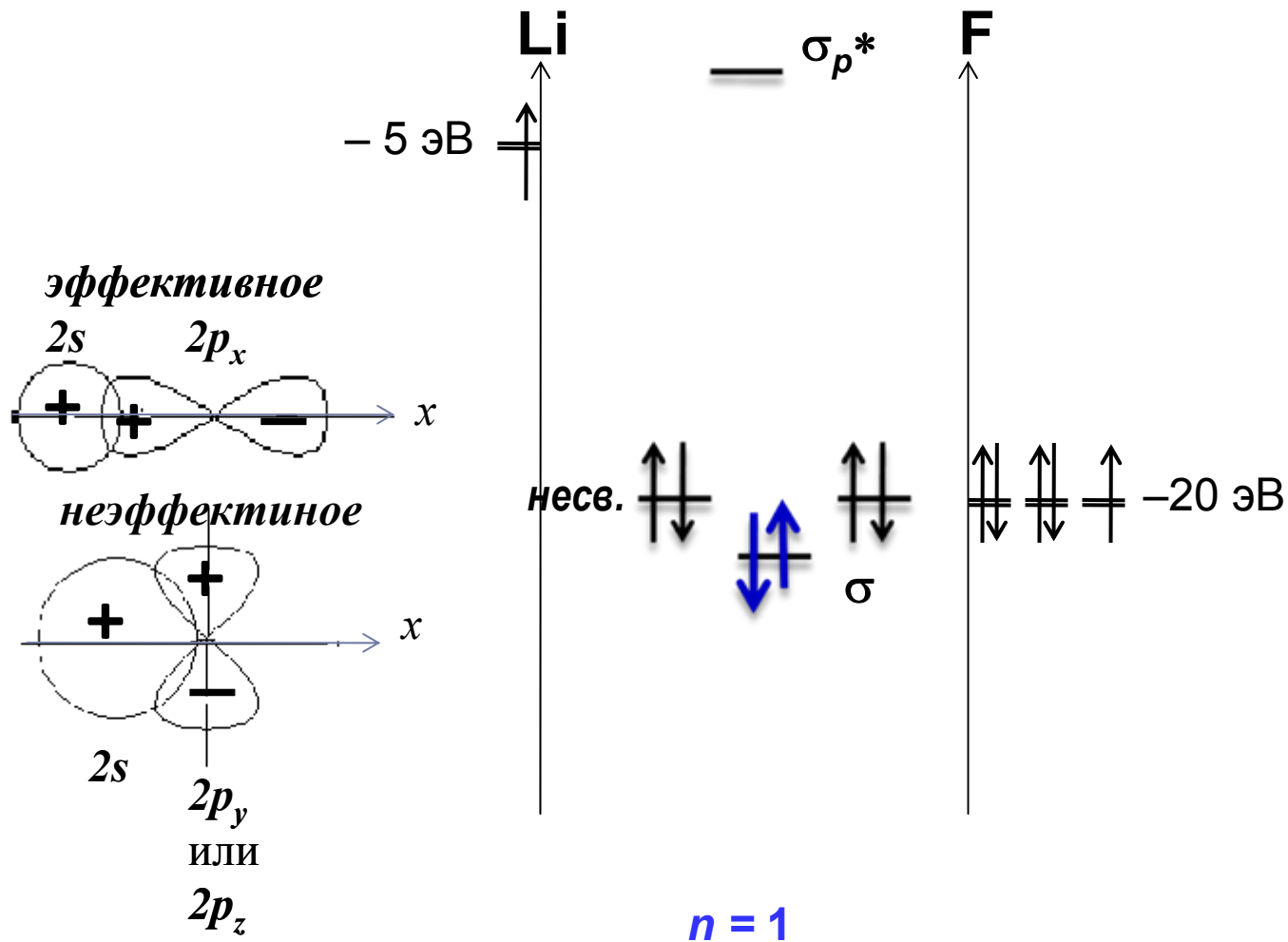


$$n = 3$$

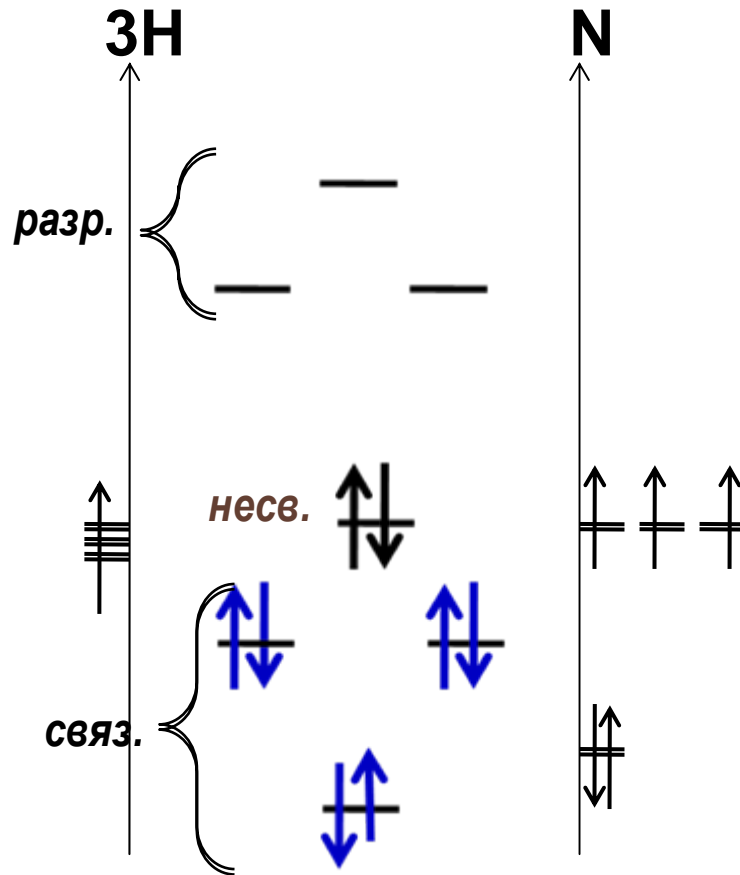
$$E_{\text{св.}} = 1068 \text{ кДж/моль}$$



Энергетическая диаграмма МО молекулы LiF



Энергетическая диаграмма МО молекулы NH_3



$$\text{MO} = \text{AO} = 7$$

$$\text{MO}_{\text{св.}} = \text{MO}_{\text{разр.}} = 3$$

$$\text{MO}_{\text{несв.}} = 1$$

$$n_e = 8$$

Молекула прочная

Полярная ?



МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (метод Р.Гиллеспи)

Правило 1:

Электронные пары, окружающие центральный атом, располагаются в пространстве так, чтобы находиться на максимальном расстоянии друг от друга.

Правило 2:

Неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная пара электронов.

	Определение геометрии молекулы	BeCl_2	BF_3	CH_4	NH_3	H_2O
1	Число валентных e^- у центрального атома (A)	2	3	4	5	6
2	Число неспаренных e^- у атомов окружения (B)	2	3	4	3	2
3	Полное число e^-	4	6	8	8	8
4	Число пар	2	3	4	4	4
5	Число неподеленных пар (E)				1	2



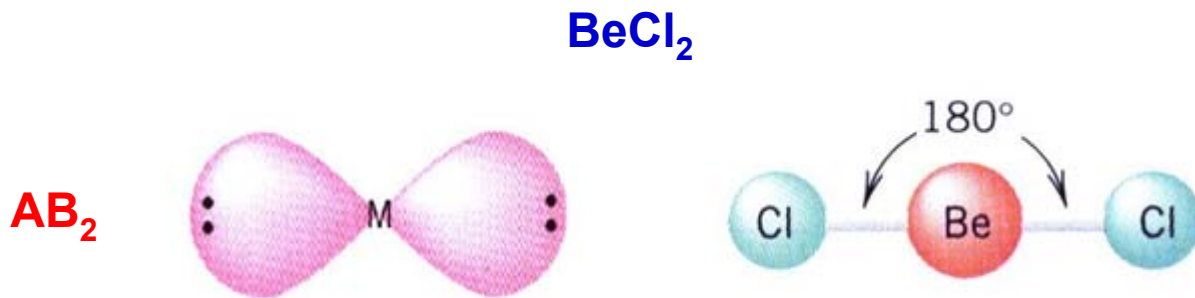
МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (метод Р.Гиллеспи)

Правило 1:

Электронные пары, окружающие центральный атом, располагаются в пространстве так, чтобы находиться на максимальном расстоянии друг от друга.

Правило 2:

Неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная пара электронов.



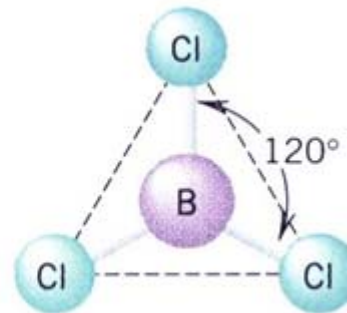
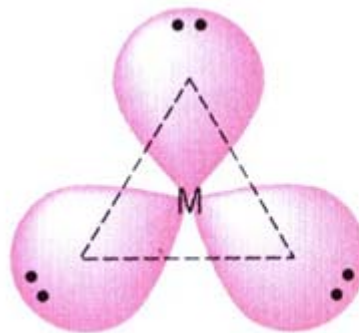
МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (метод Р.Гиллеспи)

Правило 1:

Электронные пары, окружающие центральный атом, располагаются в пространстве так, чтобы находиться на максимальном расстоянии друг от друга.

Правило 2:

Неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная пара электронов.



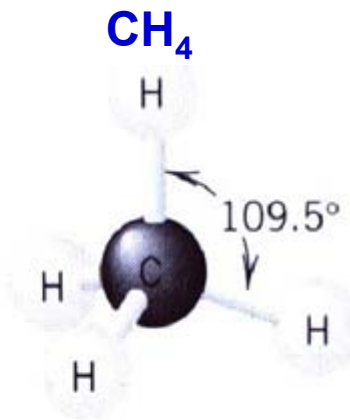
МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (метод Р.Гиллеспи)

Правило 1:

Электронные пары, окружающие центральный атом, располагаются в пространстве так, чтобы находиться на максимальном расстоянии друг от друга.

Правило 2:

Неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная пара электронов.



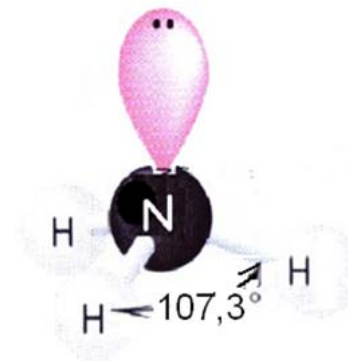
МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (метод Р.Гиллеспи)

Правило 1:

Электронные пары, окружающие центральный атом, располагаются в пространстве так, чтобы находиться на максимальном расстоянии друг от друга.

Правило 2:

Неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная пара электронов.



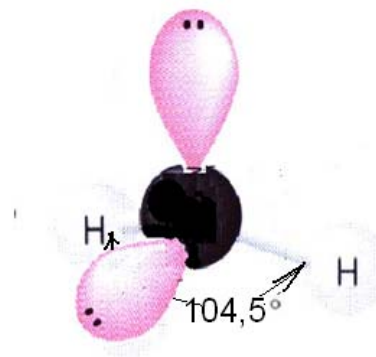
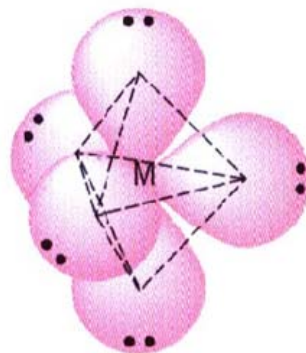
МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (метод Р.Гиллеспи)

Правило 1:

Электронные пары, окружающие центральный атом, располагаются в пространстве так, чтобы находиться на максимальном расстоянии друг от друга.

Правило 2:

Неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная пара электронов.



МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (метод Р.Гиллеспи)

Правило 1:

Электронные пары, окружающие центральный атом, располагаются в пространстве так, чтобы находиться на максимальном расстоянии друг от друга.

Правило 2:

Неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная пара электронов.

Правило 3:

Наличие в молекулах кратных связей не влияет на геометрию молекул.

