Химическая связь

В.В.Загорский

Лекция курса

«Общая и неорганическая химия»

для 11-х классов СУНЦ

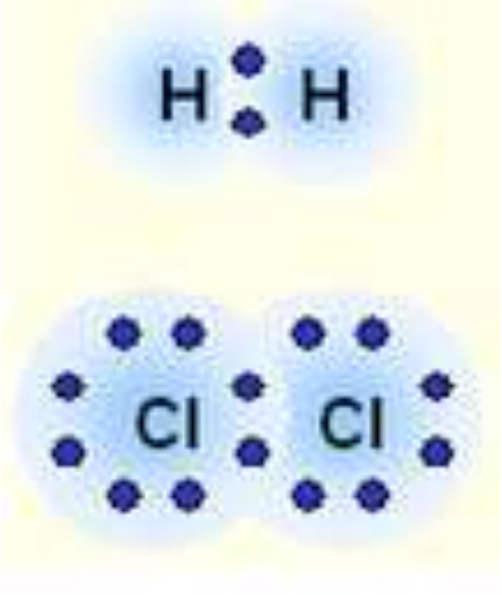
Химическая связь. Простейшие модели

В двухатомных молекулах,

образованных атомами одного элемента,

- **ковалентная неполярная связь**

H_2 , F_2 , O_2 , N_2

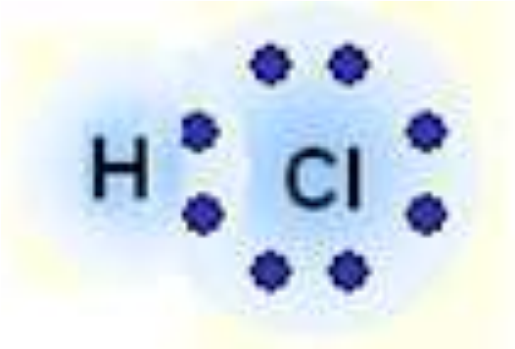


Химическая связь. Простейшие модели

Между атомами разных **не**металлов образуется, как правило,

ковалентная полярная связь

HF , H_2O , CO , NO



δ^+ **H–F** δ^-

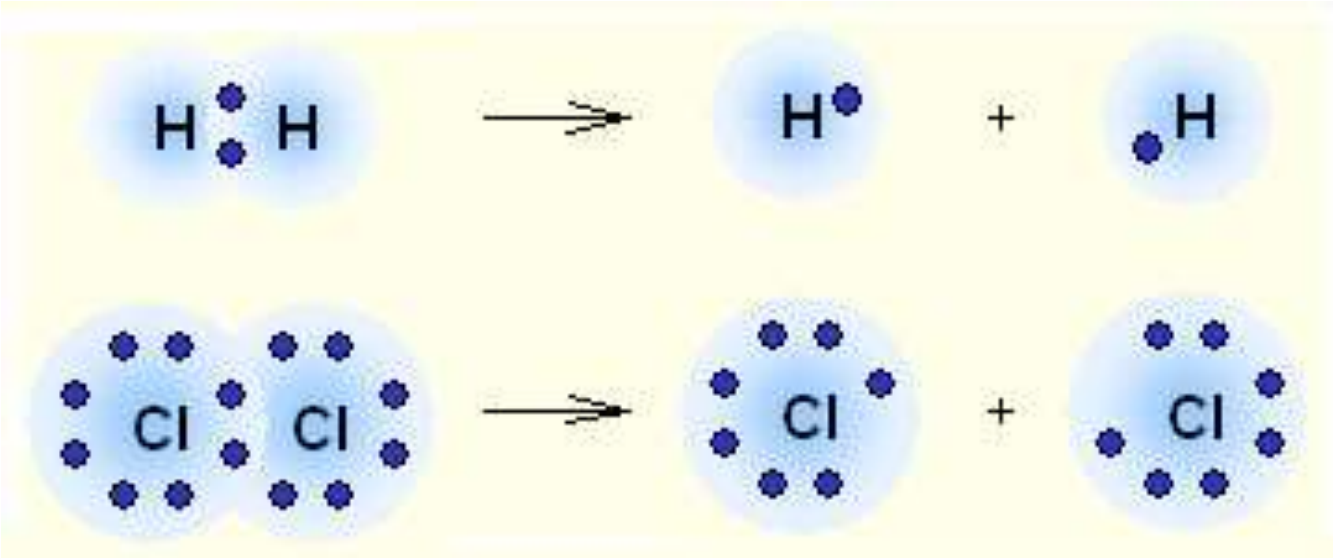
$e^- \rightarrow$

Химия –
наука о превращениях веществ, связанных с изменением электронного окружения атомных ядер

Простейшие модели Льюиса

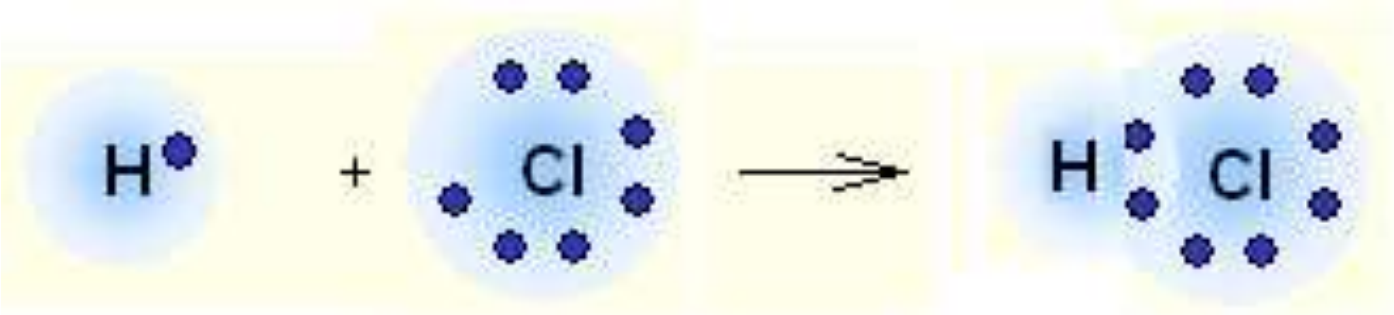
(Гильберт Льюис, 1916 г.)

$$H_2 + Cl_2 = 2\ HCl$$



разрыв **электронных** пар

образование **электронных** пар



Химическая связь. Простейшие модели

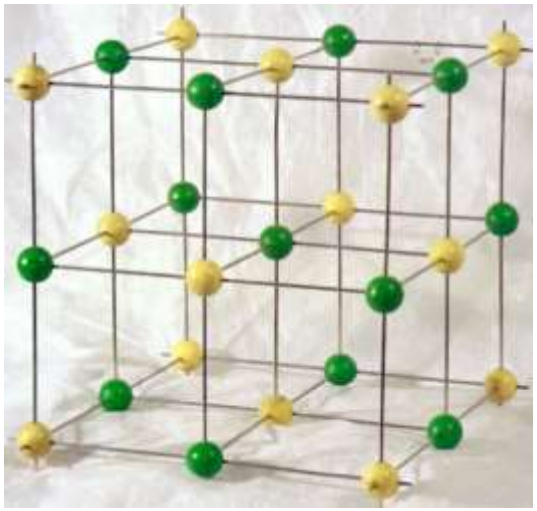
Типичные металлы образуют

с типичными неметаллами

ионную связь

$NaCl$, $BaBr_2$, K_2S , MgO

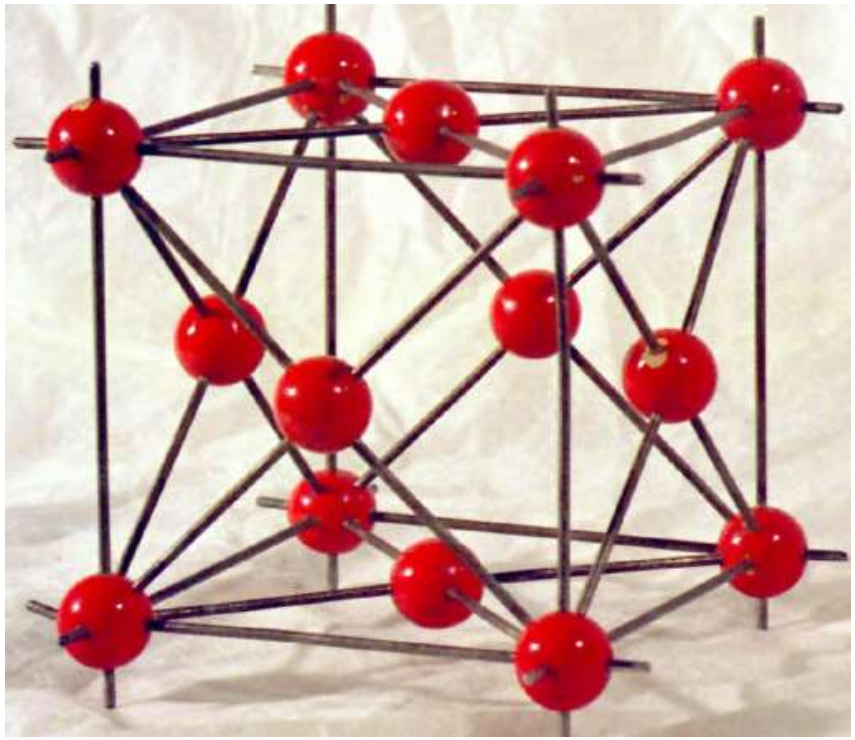
Ионный кристалл



Химическая связь. Простейшие модели

Между атомами металлов образуется

металлическая связь



Кристаллическая решетка меди

Простейшие модели. Ионная связь

LiF

Открытая химия 2.5
D:\content\models\ptable.html

Простейшие модели.
Ковалентная полярная связь

CF_4

Открытая химия 2.5
D:\content\models\ptable.html

Современные теории химической связи

"Физические законы, составляющие основу математической теории большей части физики и всей химии, таким образом, досконально изучены; трудность заключается лишь в том, что строгое применение этих законов приводит к уравнениям настолько сложным, что их невозможно решить. Поэтому желательно разработать на основе квантовой механики приближенные практические методы, с помощью которых можно было бы без лишних расчетов выяснять особенности систем, состоящих из атомов".

[Dirac P.A.M., Proc. Roy. Soc.(London), **123**, 714 (1929).]

Поль Адриен Морис **Дирак**
(1902-1984)
Нобелевская премия 1933 г.

Теории химической связи

докомпьютерный период (Рабочая книга по технической химии, 1932 г.)

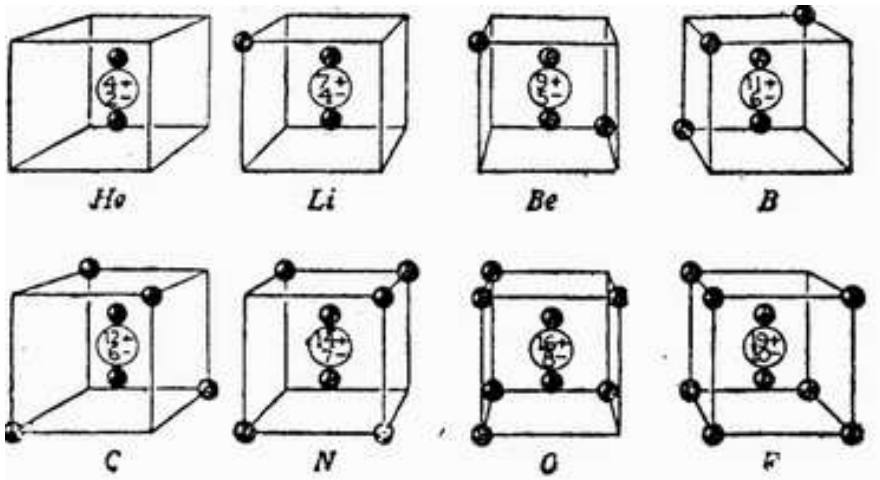


Рис. 32. Строения атомов по Льюису

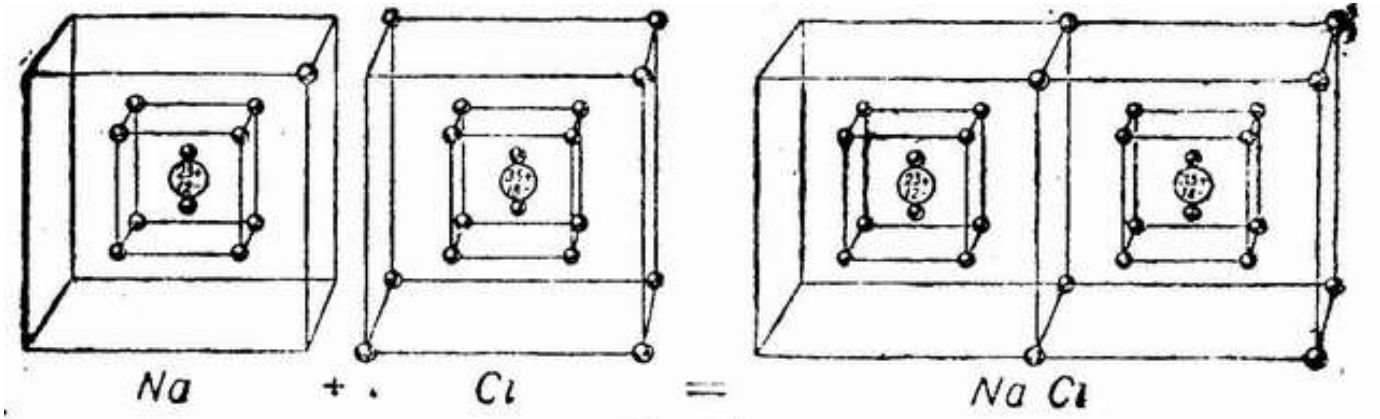


Рис. 35.

Теории химической связи

докомпьютерный период (Лайнус Полинг, Общая химия, 1970 (рус. 1974)

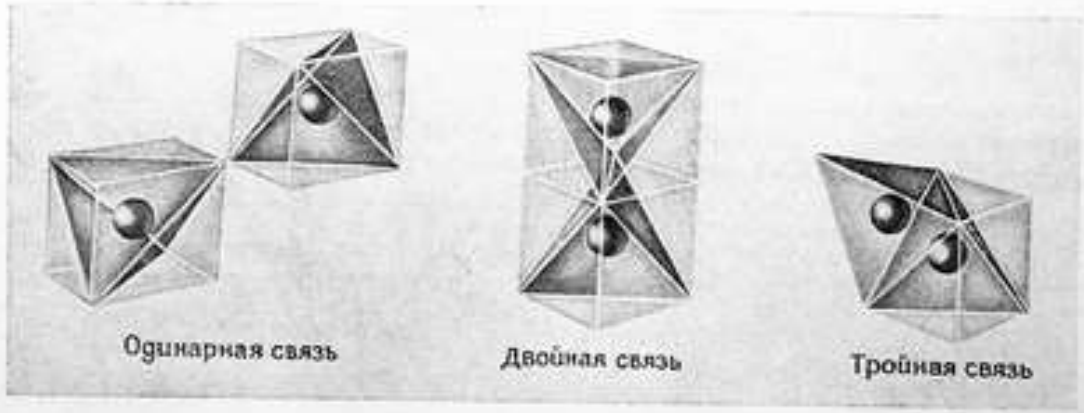


Рис. 6.11. Тетраэдрические атомы, образующие одинарную, двойную и тройную связи.

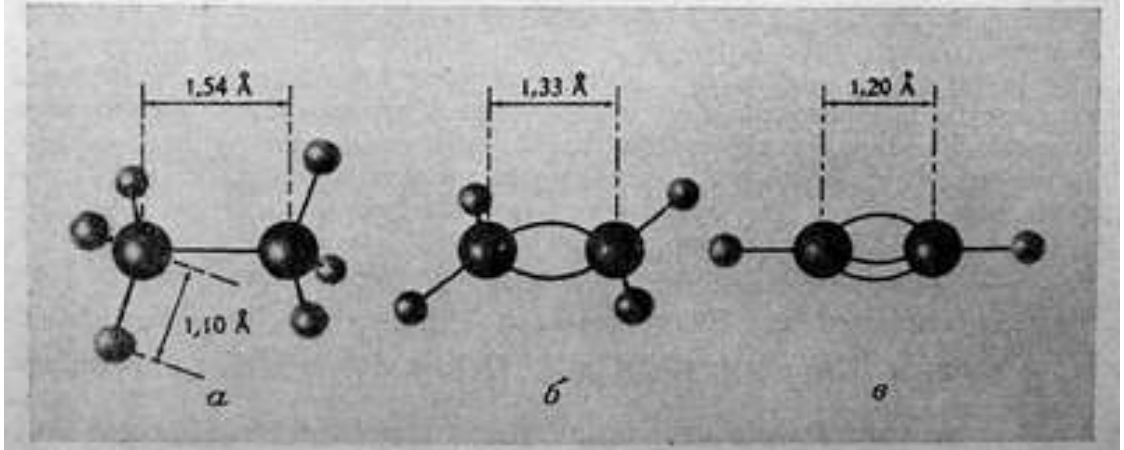


Рис. 6.12. Модели валентных связей в молекулах: *а* — этана C_2H_6, *б* — этилена C_2H_4 и *в* — ацетилена C_2H_2.

Теории химической связи

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

При решении уравнения Шредингера

$H\Psi = E\Psi$ отыскивается волновая функция Ψ.

Квадрат Ψ^2 определяет плотность вероятности нахождения частицы в соответствующем месте пространства.

Объединение атомов в стабильную "многочастичную" систему с несколькими атомными ядрами принято называть **химической связью**.

Теории химической связи

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

В первом приближении

(наиболее сложные и точные расчеты)

рассматривают атомы, молекулы без окружения.

Полный гамильтониан многочастичной системы включает три вклада:

$$H_{полн.} = H_{эя} + H_{внеш.} + H_{внут.}$$

$H_{эя}$ – кинетические и электростатические взаимодействия;

$H_{внеш.}$ – взаимод. с внешними электр. и магн. полями;

$H_{внут.}$ – спиновые взаимод. электронов и ядер.

Теории химической связи

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

Второе приближение. Почти во всех расчетных методах пренебрегают неэлектростатическими взаимодействиями

$\mathbf{H_{внеш.}}$ и $\mathbf{H_{внут.}}$.

Расчет спин-спиновой и спин-орбитальной энергии важен в основном для магниторезонансной спектроскопии.

Теории химической связи

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

Третье приближение (наименее точное). Предполагают, что каждый электрон ***самостоятельно*** движется в электростатическом поле ядер и в усредненном по пространству и времени потенциале остальных электронов.

Волновые функции, которые являются решением, называются атомными или молекулярными **орбиталями** (**АО** или **МО**).

Многоэлектронная функция должна удовлетворять принципу Паули.

Теории химической связи

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

Метод МО ЛКАО(линейная комбинация атомных орбиталей).

Если *предположить*, что

а) электрон "ощущает" потенциал ядра лишь вблизи этого ядра;

б) электрон может быть описан модификациями функций – решений задачи для атома водорода,

то можно построить систему **одноэлектронных** функций – **молекулярных орбиталей**.

Дополнительно *предполагают*, что основную роль играют орбитали наименее связанных электронов атомов – валентные орбитали.

Теоретическое обоснование таких предположений затруднительно, но модель наглядна.

Молекулярная орбиталь

Молекулярная орбиталь —
множество состояний электрона в молекуле.
В теории молекулярной орбитали
молекула рассматривается как целое,
а не как совокупность сохранивших индивидуальность атомов.
Соответственно электроны воспринимаются
как общие для всей молекулы,
и рассматриваются их состояния применительно к молекуле,
а не применительно к атому.
Однако молекулярные орбитали образуются
из атомных орбиталей входящих в молекулу атомов.

Метод молекулярных орбиталей

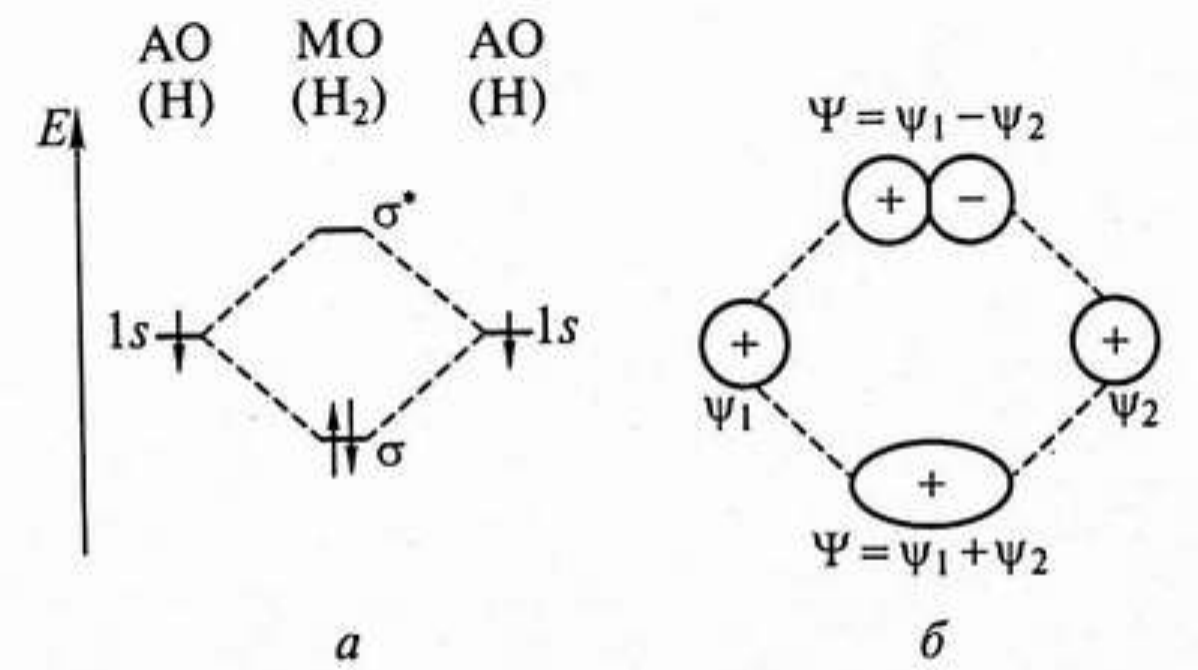


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма МО молекулы водорода (*а*) и схема образования σ_s-орбиталей (*б*)

Неорганическая химия: В 3 т., Т. 1:
Физико-химические основы неорганической химии.
/М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков, М., 2004.

Метод молекулярных орбиталей (2)

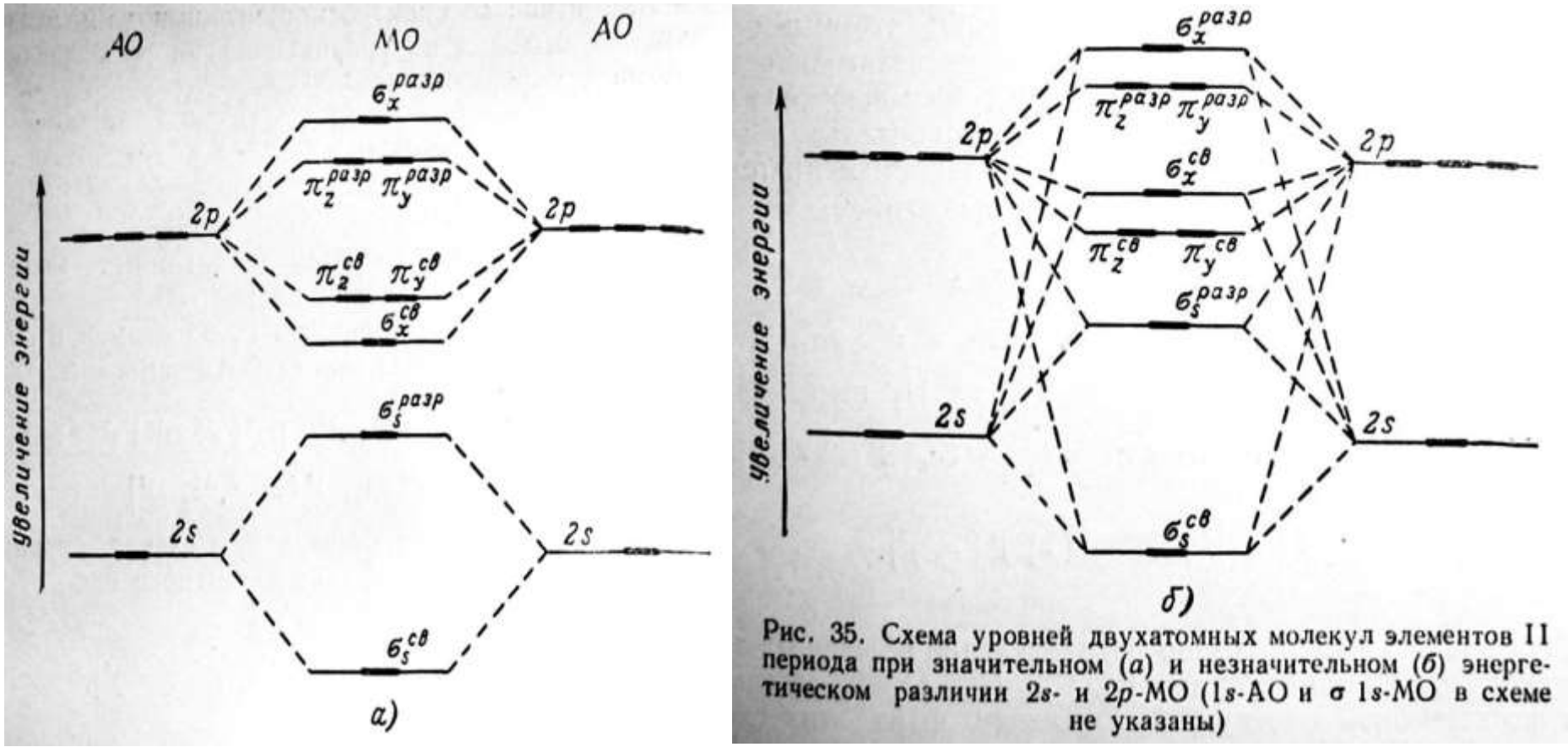


Рис. 35. Схема уровней двухатомных молекул элементов II периода при значительном (*а*) и незначительном (*б*) энергетическом различии 2*s*- и 2*p*-МО (1*s*-АО и σ 1*s*-МО в схеме не указаны)

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М., 1988

Метод молекулярных орбиталей (4) (по учебнику Н.С.Ахметова)

Таблица 36. **Порядок, длина и энергия связи молекулы O_2 и молекулярных ионов O_2^+, O_2^- и O_2^{2-}**

Молекулярные орбитали	O_2^+ $[O \overset{\cdots}{=} O]^+$	O_2 $[O \overset{\cdots}{\underset{\cdots}{=}} O]$	O_2^- $[O \overset{\cdots}{-} O]^-$	O_2^{2-} $[O-O]^{2-}$
$\sigma_z^{разр}$	—	—	—	—
$\pi_x^{разр}$, $\pi_y^{разр}$	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓
$\pi_x^{св}$, $\pi_y^{св}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma_z^{св}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{разр}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{св}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	2,5	2	1,5	1
Межъядерное расстояние, нм	0,112	0,1207	0,132	0,149
Энергия диссоциации, кДж/моль	642	494	394	210

Метод молекулярных орбиталей (по учебнику Л.С.Гузея)

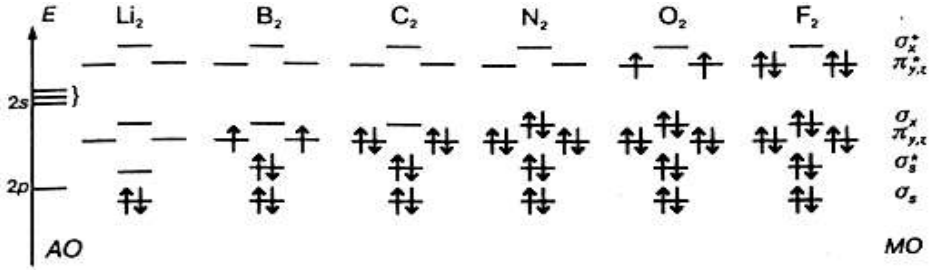


Рис. 6-18. МО в гомонуклеарных двухатомных молекулах, образованных элементами 2-го периода (схема)

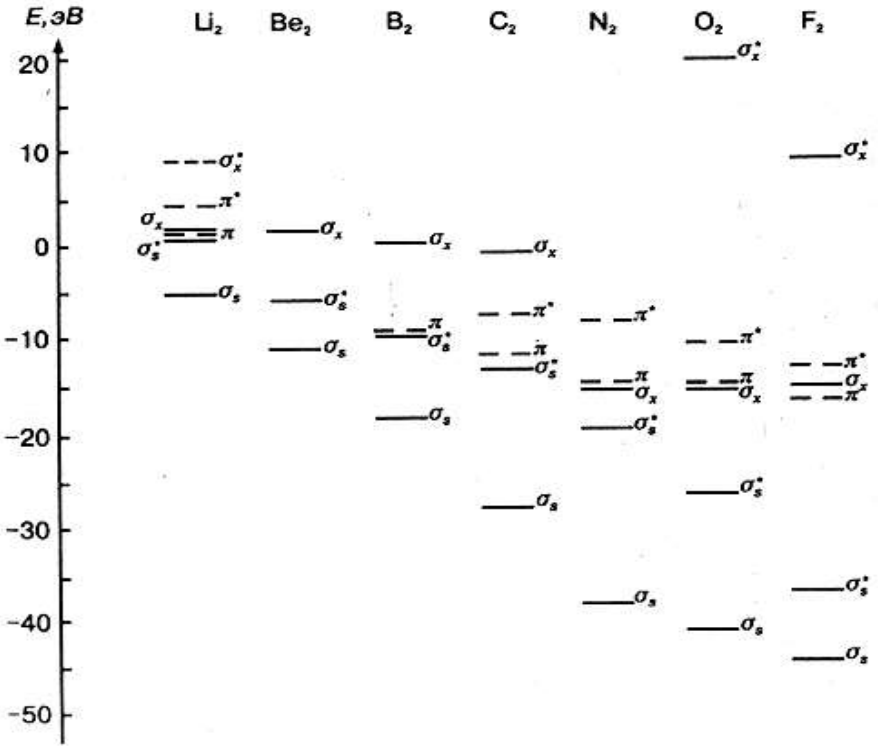
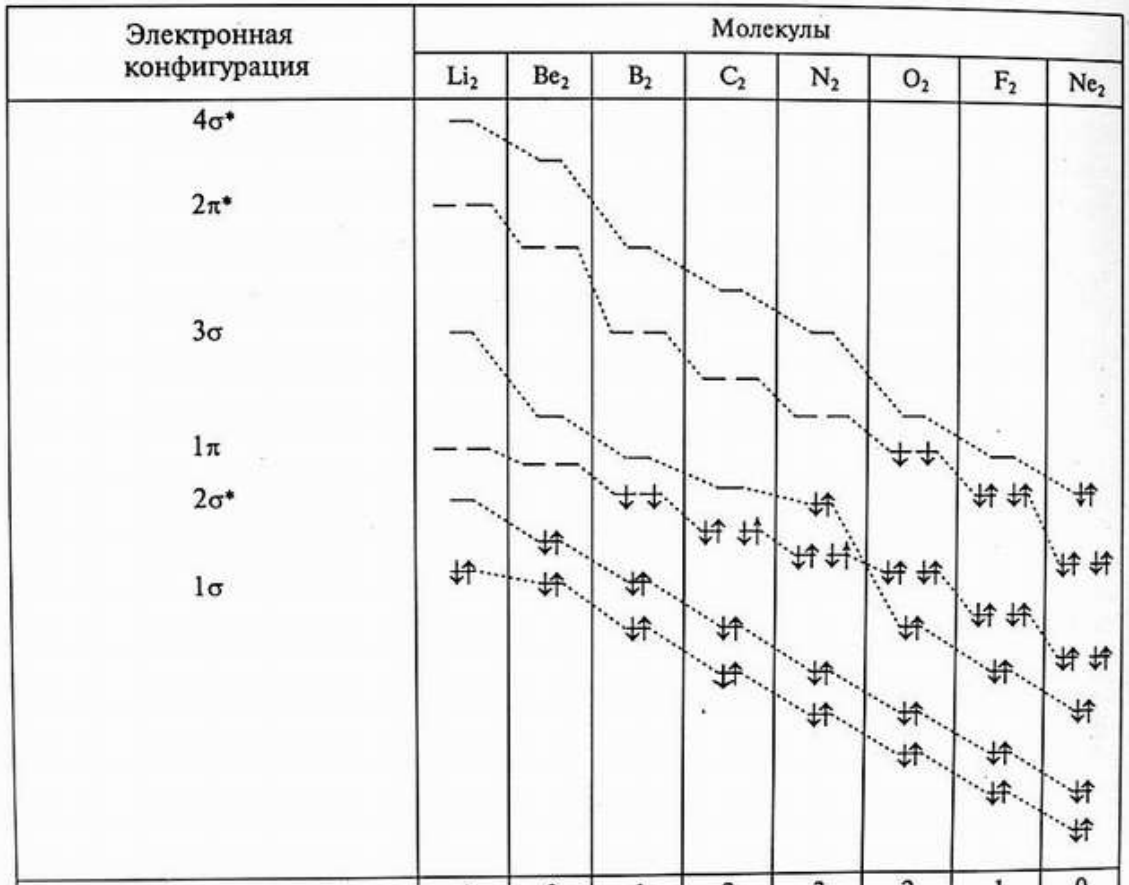


Рис. 6-19. Энергетические диаграммы двухатомных гомонуклеарных молекул, образованных элементами 2-го периода (в масштабе)

Метод МО (5) – учебник каф. неорганической химии

Свойства и электронные конфигурации двухатомных молекул элементов 2-го периода



	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
Кратность связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Энергия связи D_0, кДж/моль	99	—	276	595	942	494	155	—
Межатомное расстояние r, нм	0,268	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142	—
Потенциал ионизации I_1, эВ	5,0	—		11,4	15,58	12,08	15,69	—
Магнитные свойства	диа-магн.	—	пара-магн.	диа-магн.	диа-магн.	пара-магн.	диа-магн.	—

Неорганическая химия: В 3 т., Т. 1:
Физико-химические основы неорганической химии.
/М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков, М., 2004.

Теории химической связи

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

Теоретическое обоснование таких предположений затруднительно, но модель наглядна.

Метод ВС (валентных связей). Волновая функция должна удовлетворять возникновению "локальных синглетных" состояний в областях связей. Т.е. это описание в терминах «электронные пары», сигма- и пи- связи.

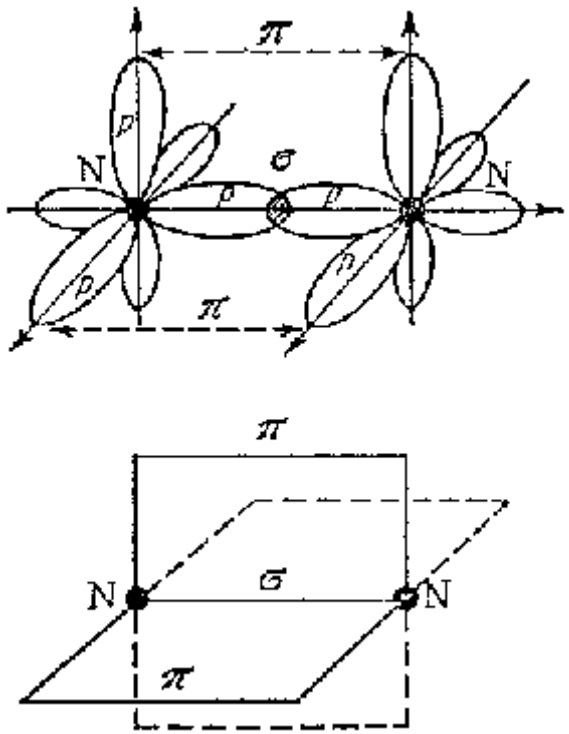
Неловко вспоминать, сколько студентов мы провалили по химии за незнание того, что, как мы позже выяснили, оказалось неправдой…

Роберт Л. Уэбер "Наука с улыбкой" (1992)

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/shevelkov/chembond.pdf

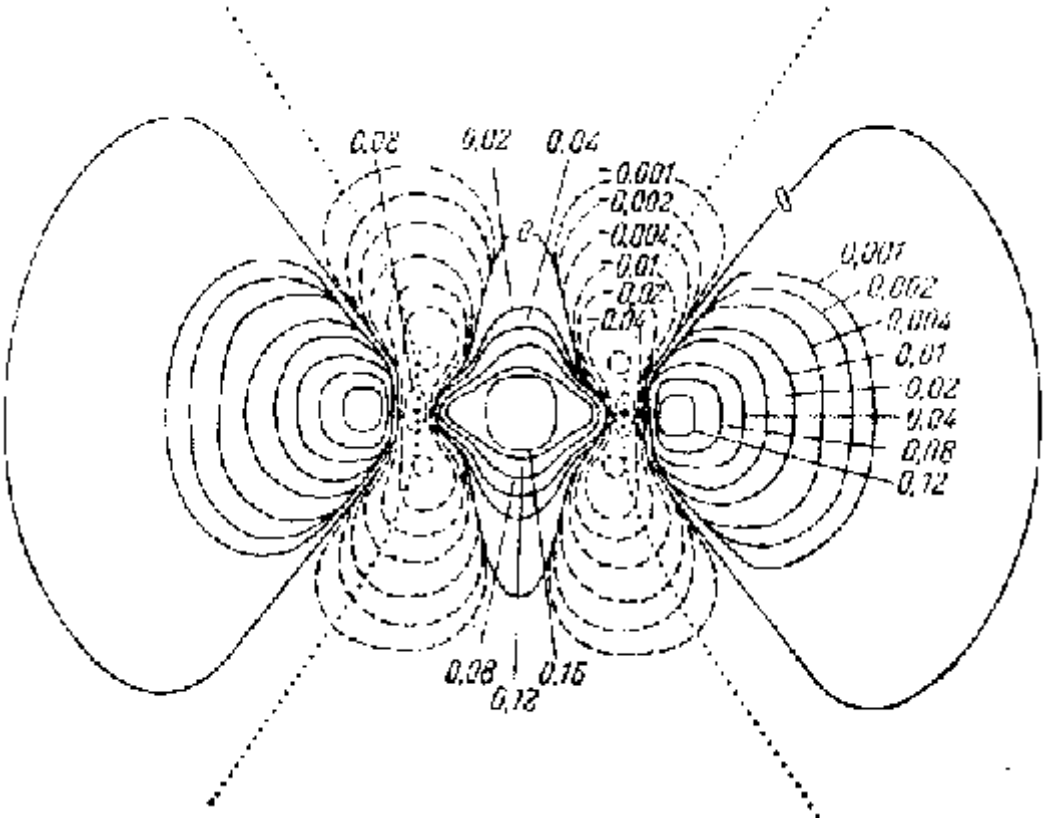
Теории химической связи (6)

Сравнение метода ВС и расчета во втором приближении для $\mathbf{N_2}$



σ- и π- связи в молекуле азота

Курс химии (учебник для нехим. вузов), ч.1. Общетеоретическая. М., 1972



Расчет электронной плотности в N_2 по Хартри-Фоку

Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь: Пер. с нем. – М.: Мир, 1974

Строение молекул. Простые модели

Гибридизация (смешивание) орбиталей

- Только у атомов элементов 2-го периода смешивание орбиталей реально.

- Реальная гибридизация как механизм, а не как модель, может проявляться только у элементов 2-го периода.

- Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными.

Строение молекул. Простые модели

Оценка формы молекул методом **ОЭПВО** (Гиллеспи Р., Харгиттаи И.)

1. Конфигурация связей, образуемых многовалентным атомом, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки, существующих как на связывающих, так и на несвязывающих МО.

2. Ориентация облаков плотности электронных пар, описываемых валентными орбиталями, определяется их максимальным взаимным отталкиванием.

Метод Гиллеспи (модели) 0:41

Расчеты в HyperChem (www.hyper.com)

http://www.hyper.com/Products/HyperChemStudent/tabid/368/Default.aspx

HYPERCUBE, INC.

Overview

Features

Evaluation

Buy Now

GOOD CHEMISTRY SINCE 1985

Home | Community | About Us

News | Products | Sales | Support | Download | Register Login | Search

Student HyperChem

Products

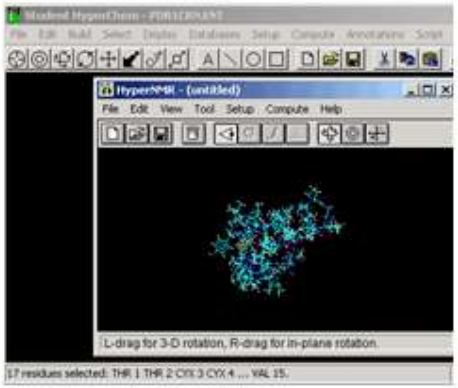
What is Student HyperChem?

Student HyperChem is a special version of our sophisticated molecular modeling environment that is known for its quality, flexibility, and ease of use. Uniting 3D visualization and animation with quantum chemical calculations, molecular mechanics, and dynamics, HyperChem puts more molecular modeling tools at your fingertips than any other Windows program.

Our Student version, available only to registered university, college or junior college students, has all the capabilities of our full version, with the following atom limitations:

Ab initio or DFT -- 12 atoms

Semi-empirical -- 36 atoms



Метод МО – учебник и расчеты в HyperChem (1)

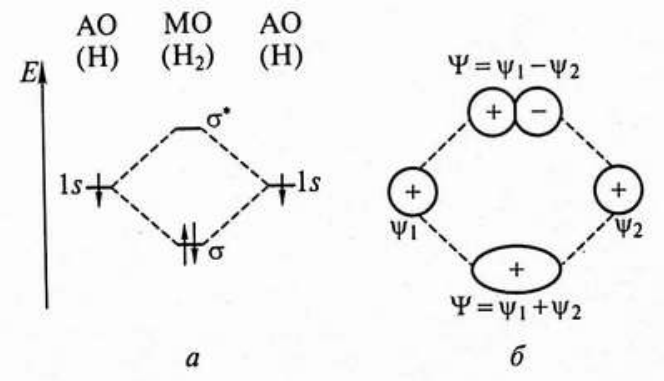
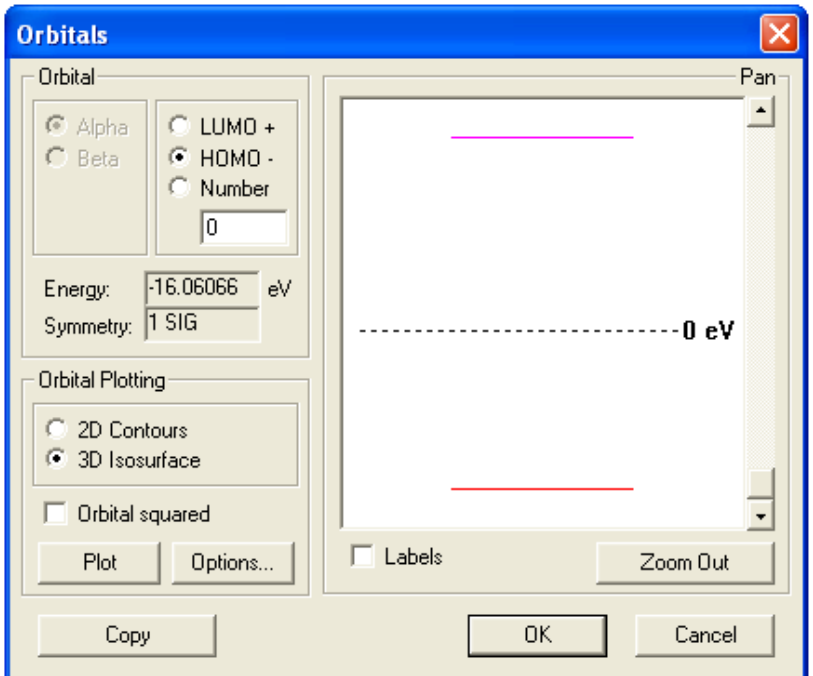
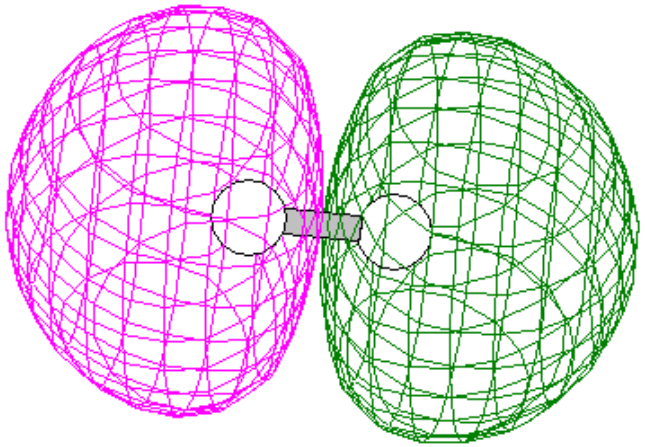
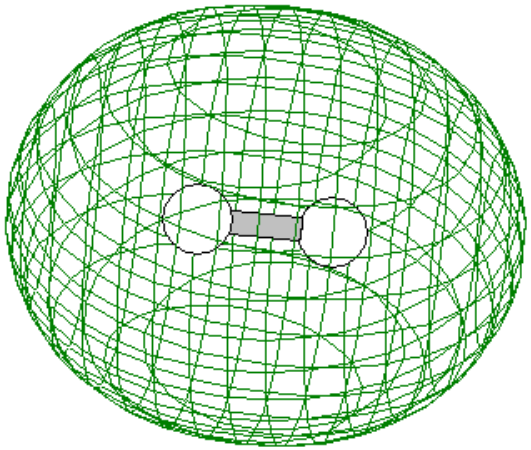


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма МО молекулы водорода (*а*) и схема образования σ_s-орбиталей (*б*)

Неорганическая химия: В 3 т., Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков, М., 2004.





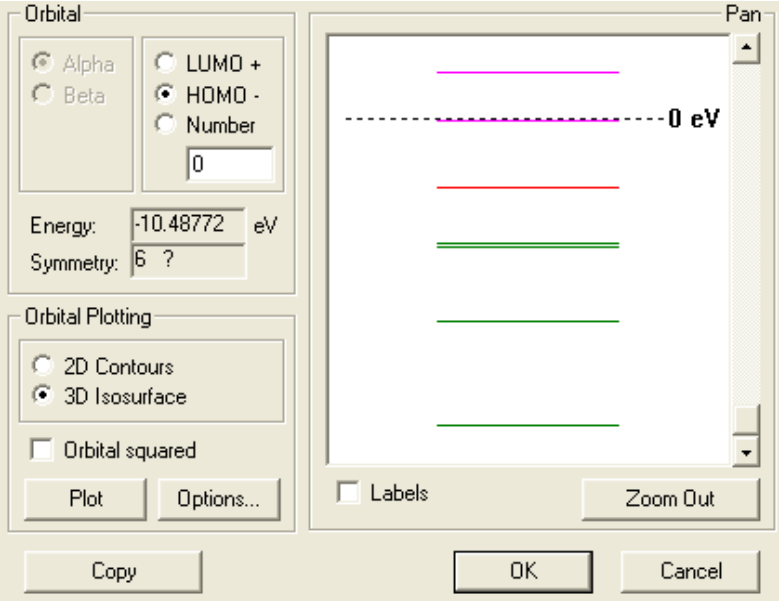


Метод МО – учебник и расчеты в HyperChem (2)

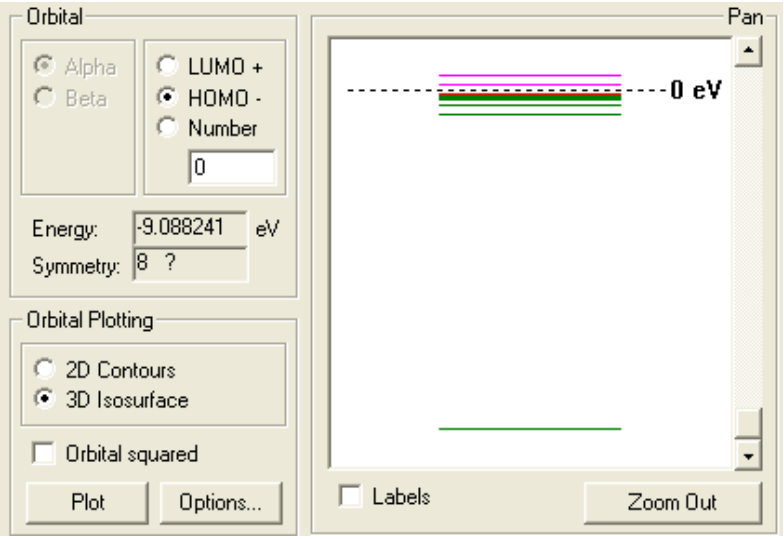
Таблица 36. Порядок, длина и энергия связи молекулы O_2 и молекулярных ионов O_2^+, O_2^- и O_2^{2-}

Молекулярные орбитали	O_2^+ $[O \equiv O]^+$	O_2 $[O \overset{\cdot\cdot}{=} O]$	O_2^- $[O \overset{\cdot}{-} O]^-$	O_2^{2-} $[O - O]^{2-}$
$\sigma_z^{разр}$	—	—	—	—
$\pi_x^{разр}$, $\pi_y^{разр}$	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓
$\pi_x^{св}$, $\pi_y^{св}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma_z^{св}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{разр}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{св}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	2,5	2	1,5	1
Межъядерное расстояние, нм	0,112	0,1207	0,132	0,149
Энергия диссоциации, кДж/моль	642	494	394	210

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М., 1988



HyperChem полуэмпирический расчет O_2



HyperChem неэмпирический расчет O_2

Метод МО – учебник и расчеты в HyperChem (3)

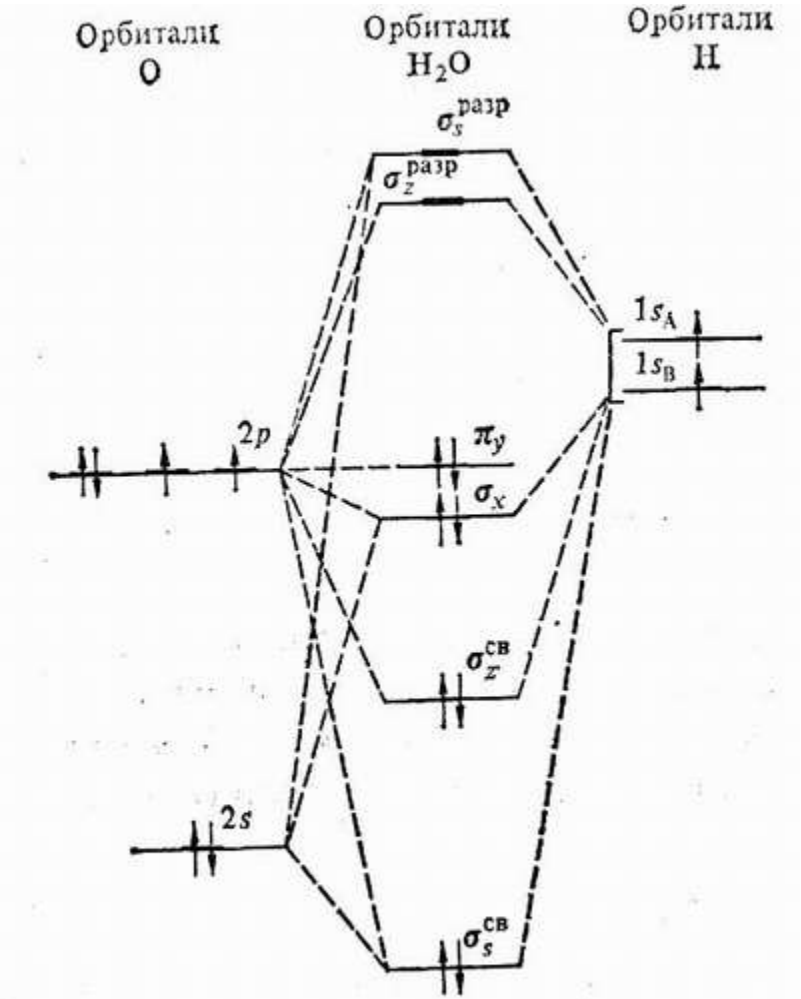
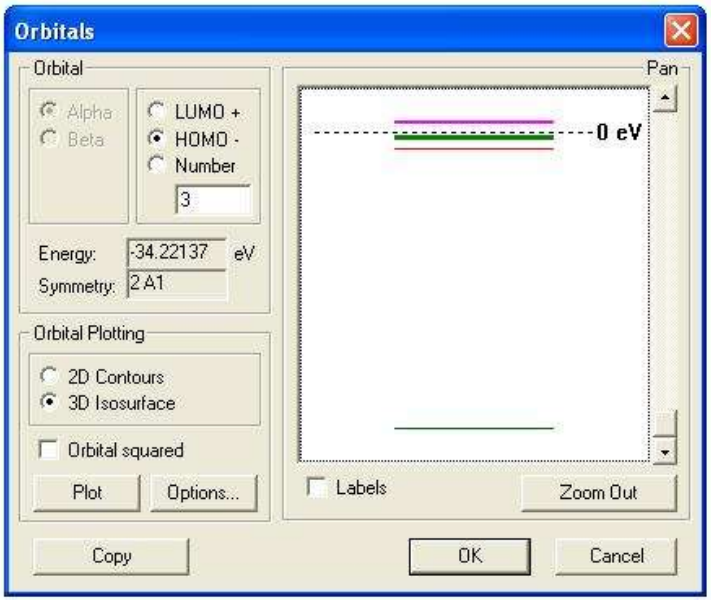
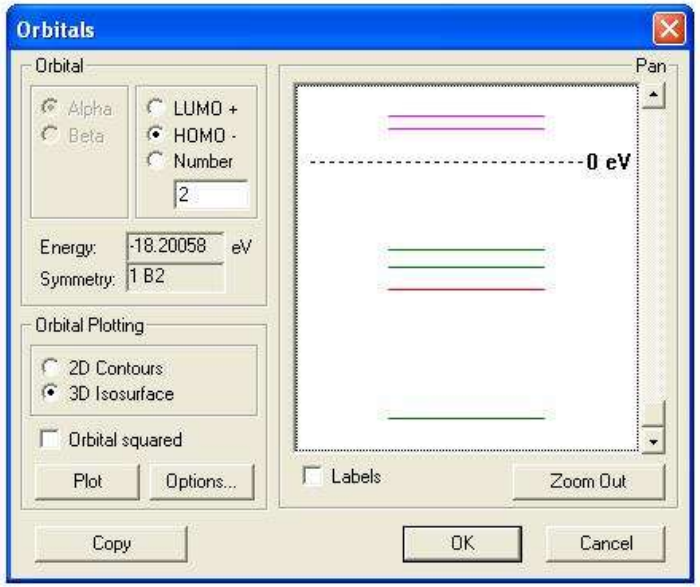


Рис. 149. Энергетическая диаграмма орбиталей молекулы H_2O

Соотношение энергий орбиталей зависит от алгоритма расчета



HyperChem расчет Ab initio



HyperChem полуэмпирический расчет

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М., 1988

Пример публикации с орбитальными диаграммами

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE DIRECT®

Journal of Organometallic Chemistry 688 (2003) 49–55

Journal of Organometallic Chemistry

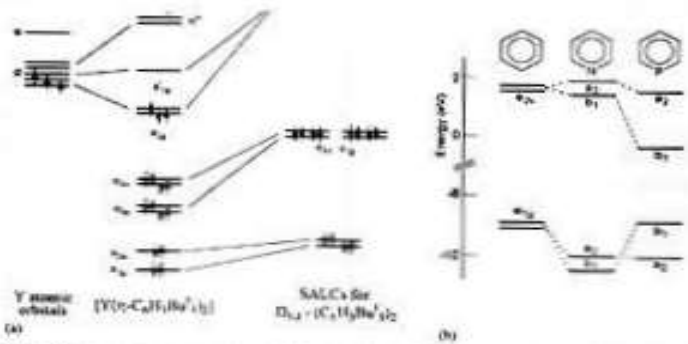
www.elsevier.com/locate/jorganchem

Arene complexation of Sm, Eu, Tm and Yb atoms: a variable temperature spectroscopic investigation

Polly L. Arnold [a,*], Marina A. Petrukhina [b], Vladimir E. Bochenkov [c], Tatyana I. Shabatina [c], Vyacheslav V. Zagorskii [c], Gleb B. Sergeev [c,*], F. Geoffrey N. Cloke [d,*]

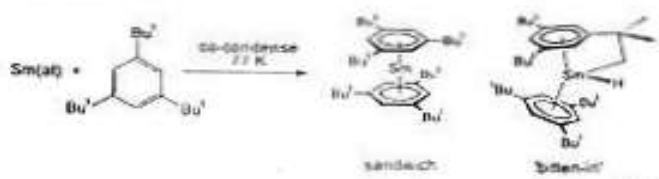
[a] School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, UK
[b] Department of Chemistry, University at Albany, SUNY, Albany, NY 12222, USA
[c] Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia
[d] The Chemistry Laboratory, CPES, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, UK

Received 30 July 2003; received in revised form 19 August 2003; accepted 27 August 2003



4. (a) Basic MO scheme for a zero-valent atom yttrium sandwich complex (b) correlation diagram between the experimental EAs and IPs of arene and Group 15 heterobenzenes.

Two possible processes might account for this unanticipated observation:



(2)

The first possibility is that a 'bitten it' complex, as shown in Eq. (2), is being generated in addition to the sandwich, as has been observed by EPR for a scandium/Bz* matrix [17]. The Sc(0) and Sc(II) derivatives could

Пример публикации с орбитальными диаграммами (2)

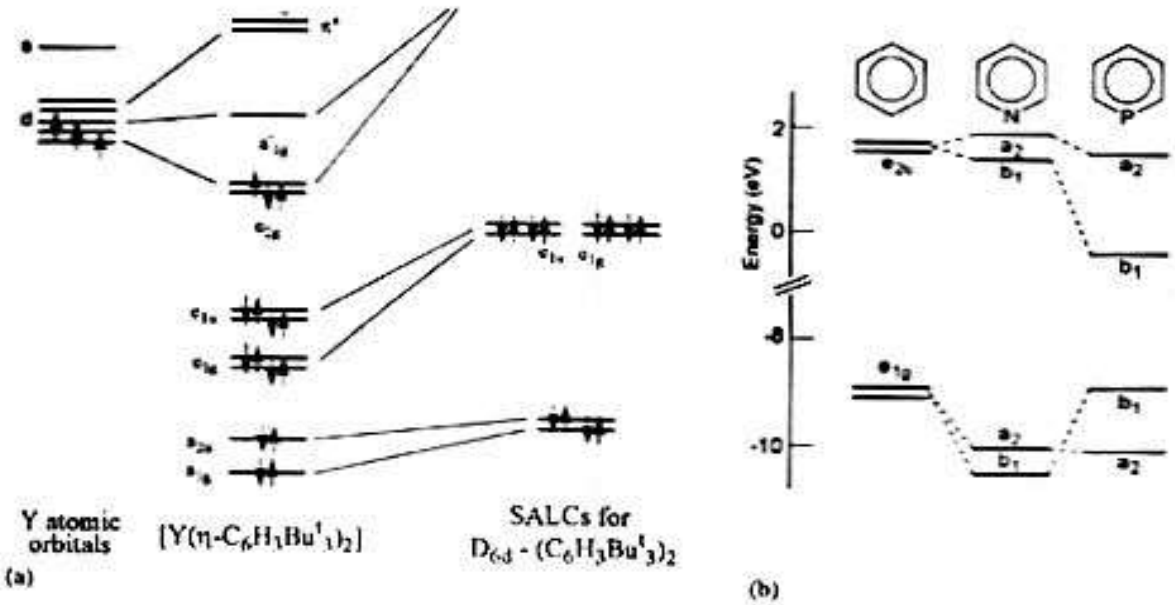
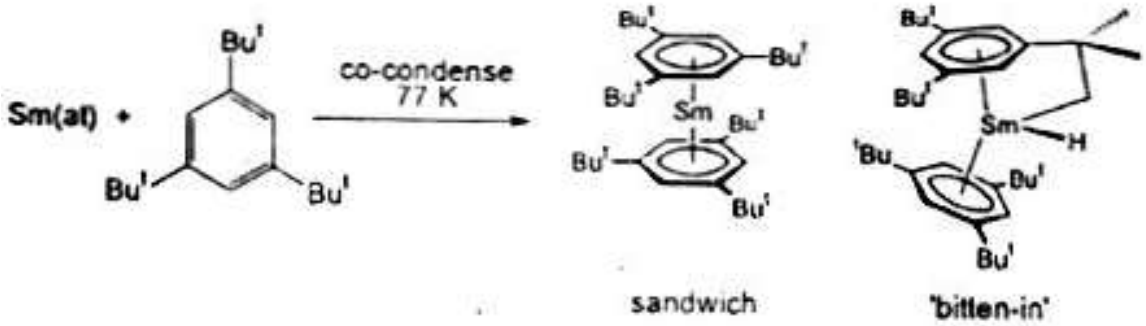


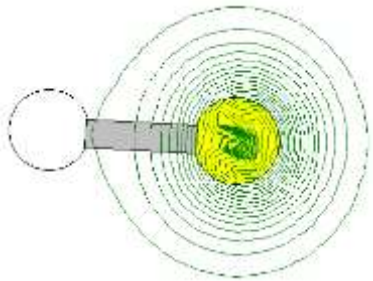
Fig. 4. (a) Basic MO scheme for a zerovalent arene yttrium sandwich complex (b) correlation diagram between the experimental EAs and IPs of benzene and Group 15 heterobenzenes.

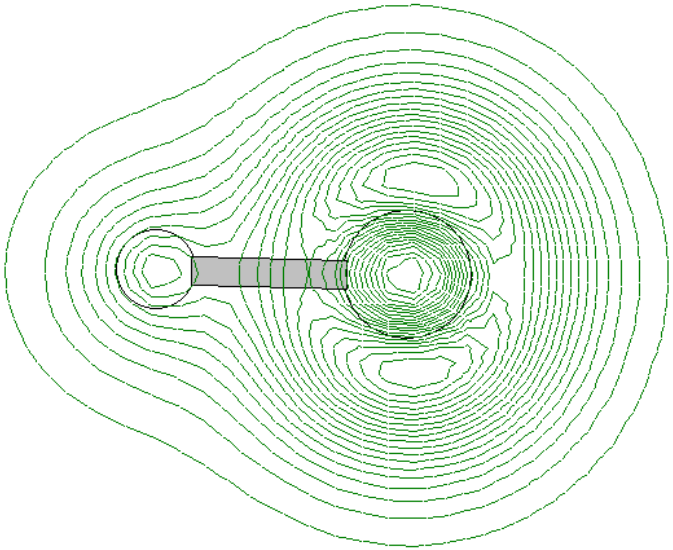
Two possible processes might account for this unanticipated observation:

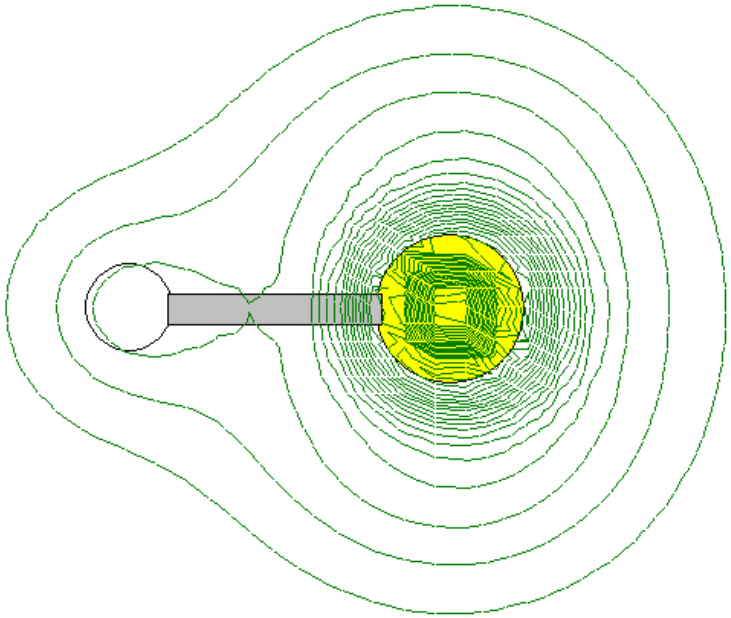


Электронная плотность в молекулах HF, HCl, HBr

(1 полуэмпирический расчет PM3 по алгоритму Polak-Ribiere в HypCh6)







В лекции использованы

результаты квантовохимических расчетов в программе

HyperChem 7.52 <http://www.hyper.com/products/evaluation/hyper75/default.html>

Уравнение Шредингера для атома водорода

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}\psi=E\psi.$$

Оператор Лапласа в сферических координатах

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2}$$

Волновая функция

$$\psi = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Y –сферические функции

P – функции Лежандра

L – присоединенные полиномы Лягерра

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm im_l\varphi}$$

$$\Theta(\theta)=const\cdot P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$R(r)=const\cdot\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/na_0)e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$