



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

Теоретический раздел

Лекция

Химическая связь и строение молекул





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

1. Сущность химической связи

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции. Атомы, которым до стабильной конфигурации не хватает незначительного числа электронов или, напротив, у которых имеется небольшой их избыток, обычно образуют электрически заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т.е. атомы редко теряют или приобретают более трех электронов. Атом натрия, соединяясь с атомом хлора, теряет один наружный электрон и превращается в катион, а атом хлора приобретает этот электрон и становится анионом. Их внешние электронные оболочки становятся заполненными и содержат по восемь электронов. Катион и анион притягиваются, образуя натрий хлорид.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными. Валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать. Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться, и дальнейшее сближение становится невозможно. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер строения, строго упорядоченно. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль NaCl , в которой ион натрия Na^+ связан с ионом хлора Cl^- или хлорид кальция CaCl_2 с соотношением между ионами кальция Ca^{2+} и хлорид-ионами Cl^- 1:2. Как NaCl , так и CaCl_2 электрически нейтральны.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Другой распространенный тип связи – ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определёнными ориентациями атомных орбиталей (АО) в пространстве.

По мере изучения свойств веществ возникла необходимость их объяснения и описания. Прежде всего, требовал объяснения сам факт образования молекул и структурных единиц (СЕ) из атомов, т.е. природа и величина энергии притяжения атомов в веществах – энергия химической связи. Было установлено также особое свойство химической связи, которое можно определить как насыщаемость: атом в молекуле или СЕ обладает определенной валентностью и он может иметь небольшое число валентностей. Для свойств молекул и СЕ важно не только число тех или иных атомов в них, но и порядок расположения (теория строения А.М. Бутлерова), расстояние между атомами и геометрия молекул и СЕ (стереохимия – Вант-Гофф и Ле Бель). Наконец, вещества обладают определенными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный момент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые должны быть объяснены с точки зрения их строения.

Представления о природе сил притяжения между атомами следовали за великими открытиями в физике: открытие закона всемирного тяготения – теория гравитационного взаимодействия атомов (Бергман и Бертолле); открытие электрических явлений – электрохимическая теория (Берцелиус); открытие электронов привело к развитию так называемых электронных теорий химических связей (Морозов, Коссель, Льюис, Писаржевский, Михайленко, Гейтлер и Лондон, Малликен и Гунд и др.).

Современная теория строения химических связей основана на квантово-механических представлениях о движении электронов в атомах, молекулах и других СЕ веществ; в ней доказано, что притяжение между атомами можно представить как электростатическое взаимодействие электронных облаков и положительно заряженных ядер.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. Энергия химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например: $\text{H}_2 = 2\text{H}$, $\Delta H^0 = E_{\text{н-н}} = 432$ кДж. В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой. Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

4. 2. Перекрытие атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрытии орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрытия их атомных орбиталей. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрытие атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей (рис.4.1.). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь.



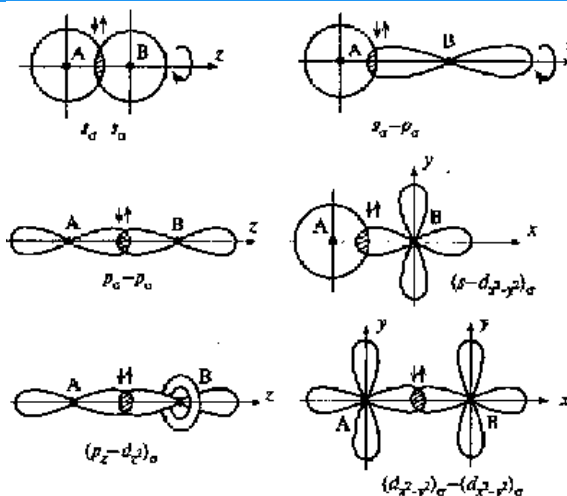
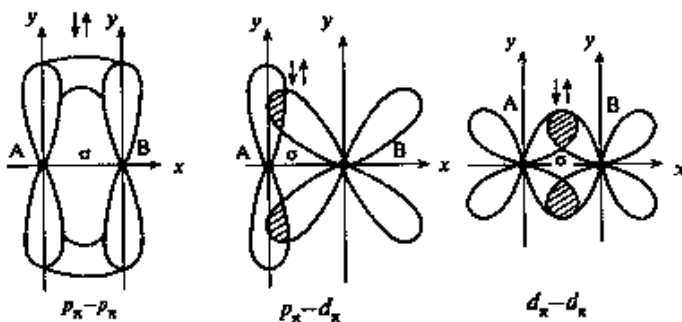


Рис. 4.1. Образование σ -связей

Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрытия атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает структуру химической частицы.

При дополнительном перекрытии атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются π -связи(рис.4.2.).





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Рис. 4.2. Образование π -связей

Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, однако энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи. С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи. Число связей между атомами называется кратностью. Кратные связи:

Одинарная (σ) Двойная ($\sigma + \pi$) Тройная ($\sigma + \pi + \pi$)
 $F-FO=ON\equiv N$

Помимо σ - и π -связей, возможно образование еще одного вида связи - δ -связи (рис.4.3):

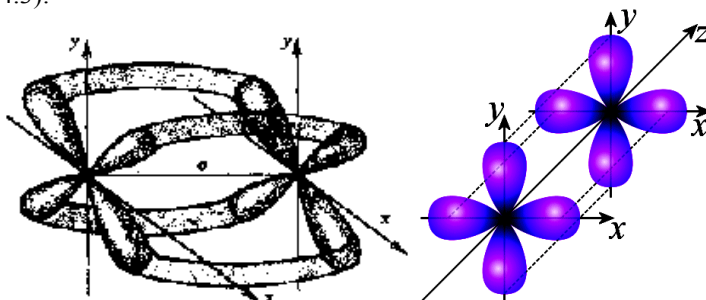


Рис. 4.3. Образование δ -связи

Обычно такая связь образуется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у атомов d- и f-орбиталей путем перекрывания их "лепестков" сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4-5. Например, в октахлородиренат(III)-ионе $[Re_2Cl_8]^{2-}$ между атомами рения образуются четыре связи.

4.3. Механизмы образования ковалентных связей

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, – один из главных факторов, который определяет не только тип, но и свойства этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.





Электроотрицательность элементов подчиняется периодическому закону: она растет слева направо в периодах и снизу вверх в главных подгруппах Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента. Она зависит от эффективного заряда ядра атома, который может изменяться под влиянием соседних атомов или групп атомов, типа атомных орбиталей и характера их гибридизации.

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются ковалентная и ионная связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi$) элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В.

С учётом приближительности диапазонов значений $\Delta\chi$ это можно представить в виде схемы:



Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

При использовании обменного механизма образования связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как

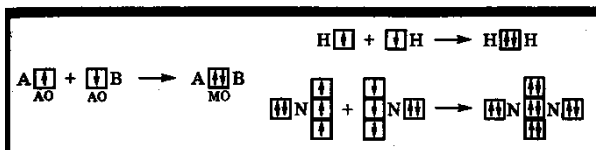




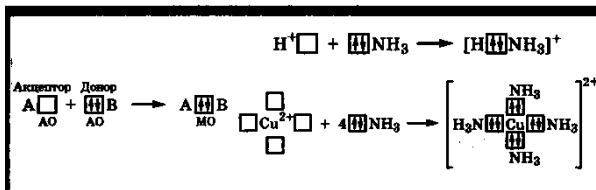
бы обмениваясь ими. например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

Механизм образования

ОБМЕННЫЙ



ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ



Состояние общих электронных пар в молекуле описывается
для обычных связей σ -молекулярными орбиталями
для кратных связей σ - и π -молекулярными орбиталями

Ковалентная связь характеризуется

- Сильным взаимодействием общих электронных пар с ядрами обоих соединяемых атомов
- Энергией связи $E_{\text{св}} = 100\text{--}1000$ кДж/моль
- Насыщенностью
- Кратностью
- Направленностью
- Сопряжением связей
- Степенью полярности
- Поляризуемостью





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная р-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле BF_3 перекрывается с р-орбиталью иона F^- , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе $[\text{BF}_4]^-$ все четыре ковалентные связи бор–фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из s- и р-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает d-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl_2 образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные 3р-электроны. Кроме того, происходит перекрывание 3р-орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3d-орбитали атома Cl-2, а также перекрывание 3р-орбитали атом Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3d-орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl_2 является более прочной, чем молекула F_2 , в которой ковалентная связь образуются только по обменному механизму:

Молекулы	F_2	Cl_2	Br_2	I_2		
Энергия связи, кДж/моль			155	240	190	149

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

4.4. Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга. При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома -





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



выравнивание их энергии и формы. **Гибридизация** – это смешивание и выравнивание атомных орбиталей по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу σ -связи. Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. В молекуле метана CH_4 существуют четыре связи $\text{C} - \text{H}$, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три p -и одна s -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются s -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО (s -, p -, d - или f -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО – это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрытие, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной ор-





битали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания (рис.4.4.).

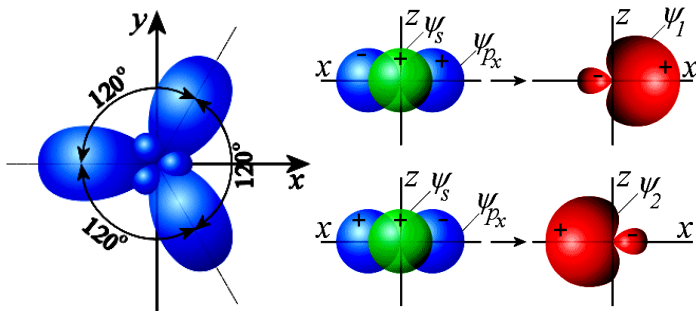


Рис. 4.4. Гибридные орбитали

Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
sp	линейная	180°	$BeCl_2$
sp^2	треугольная	120°	BCl_3
sp^3	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	CH_4
sp^3d	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	PCl_5
sp^3d^2	октаэдрическая	90°	SF_6

Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис.4.5.).



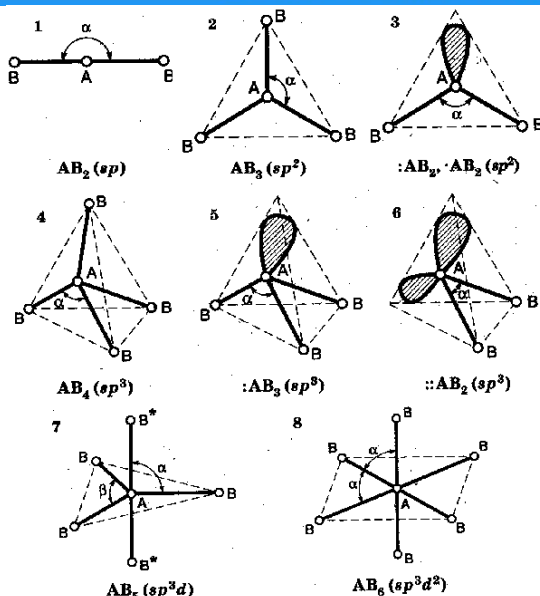


Рис. 4.5. Геометрия молекул по типу гибридизации

В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода (рис.4.6.). Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен $104,5^\circ$.



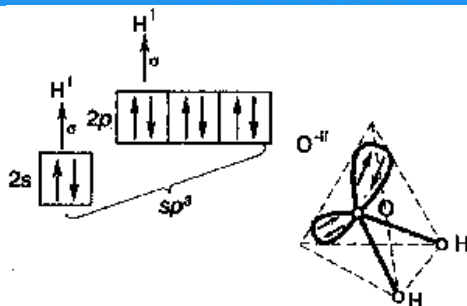


Рис. 4.6. Геометрия молекулы воды

Для предсказания типа гибридизации удобно использовать донорно-акцепторный механизм образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их степени окисления – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- находят центральный атом и определяют число σ -связей (по числу концевых атомов);
- определяют степени окисления атомов в частице;
- составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталам, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;





- по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы.

Наличие π -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По этой причине, например, валентный угол в молекуле NO_2 (sp^2 -гибридизация) увеличивается от 120° до 134° (рис.4.7.).

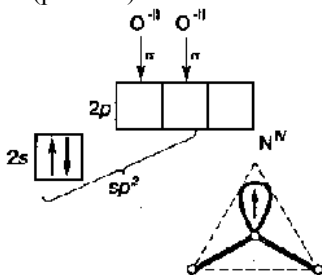


Рис. 4.7. Геометрия молекулы NO_2

Кратность связи азот–кислород в этой молекуле равна 1,5, где единица отвечает одной σ -связи, а 0,5 равно отношению числа орбиталей атома азота, не участвующих в гибридизации (1) к числу оставшихся активных электронных пар у атома кислорода, образующих π -связи (2). Таким образом, наблюдается делокализация π -связей (делокализованные связи – ковалентные связи, кратность которых не может быть выражена целым числом).

В случае sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2 гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы, равноценны, и поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любые из них. Однако sp^3d -гибридизации отвечает тригональная бипирамида, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны 120° , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны 90° . Эксперимент показывает, что неподеленные электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподеленной электронной пары является тетрафторид серы. Если центральный атом одновременно имеет неподеленные пары электронов и обра-





зует кратные связи (например, в молекуле XeOF_2), то в случае sp^3d -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов (H_2 , N_2 и т.д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент. Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды. На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы NH_3 и NF_3 имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов (рис.4.8.).

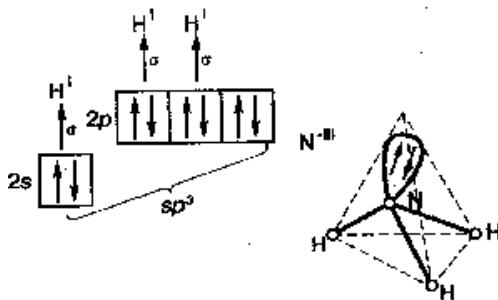


Рис. 4.8. Геометрия молекулы NH_3

Степени ионности связей азот –водород и азот –фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте NF_3 . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Таким образом, метод ВС имеет следующие преимущества:

1. Соответствие метода химической традиции (молекула состоит из атомов, локализованная связь принадлежит паре атомов).
2. Простота описания сложных молекул с помощью схем ВС и структурных формул.
3. Возможность описания основных типов молекул и взаимодействий, валентности атомов.

Недостатки метода ВС:

1. Громоздкость, неэкономность математического описания.
2. Неверное описание свойств (магнитных, кратности связей, неполное описание геометрии) молекул простыми СВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем.
3. Преувеличение роли локализованных связей.

4.5. Метод молекулярных орбиталей

Расчет строения молекул по методу валентных связей очень сложен. Кроме того, этот метод не рассматривает вклад неспаренных электронов в образование связи. Установлено, что в процессе образования химической связи в некоторых молекулах определенную роль играют не электронные пары, а отдельные электроны. Это наиболее отчетливо видно на примере ионизированной молекулы водорода H_2^+ , которая получается при электронной бомбардировке молекулярного водорода. Спектральные исследования показывают, что расстояние между ядрами в этой частице составляет 108 пм, а энергия связи равна 2,65 эВ; таким образом, это довольно прочная частица. Поскольку в H_2^+ имеется только один электрон, то очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь. Неспаренные электроны имеются во многих многоатомных частицах. К таким частицам относятся свободные радикалы. Свободные радикалы – это частицы, содержащие неспаренные электроны. Непарный электрон в свободных радикалах обозначают точкой около химической формулы, например $\cdot CH_3$. Радикалы обладают высокой реакционной способностью. Неспаренные электроны имеются также в некоторых устойчивых молекулах: NO, NO₂, ClO₂, O₂.

Строение молекулы кислорода представляет особый интерес для теории химической связи. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, поэтому по методу валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



двух атомов О сформируются две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле O_2 не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода свидетельствует о том, что в молекуле O_2 есть два неспаренных электрона. Ряд исследователей предприняли попытки усовершенствовать метод валентных связей и сделать его пригодным для истолкования этих фактов. Однако более плодотворным оказался другой подход к объяснению и расчету ковалентной связи, получивший название *метода молекулярных орбиталей* (сокращенное обозначение – метод МО). Значительный вклад в его разработку внес Р. Малликен (США). В настоящее время метод МО является лучшим способом квантово-химической трактовки ковалентной связи. Если в расчетах Гейтлера и Лондона используется волновая функция, которая описывает движение обоих электронов в молекуле H_2 , то метод молекулярных орбиталей исходит из волновых функций отдельных электронов. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой молекулярной орбитали отвечает определенная энергия. На одной молекулярной орбитали могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

Обычно молекулярные одноэлектронные волновые функции выражают в виде линейных комбинаций волновых функций электронов в атомах, из которых образована молекула. Этот вариант метода МО сокращенно обозначают МО ЛКАО (по начальным буквам слов "линейная комбинация атомных орбиталей"). Таким образом, метод молекулярных орбиталей показывает, что при связывании двух атомов в молекулу реализуются два состояния электрона – две молекулярные орбитали: одна с более низкой энергией E_1 , а другая с более высокой энергией E_2 . Это можно иллюстрировать энергетической диаграммой, представленной на рис. 4.9; такие диаграммы часто используют в методе МО. Квадрат (его часто заменяют кружком) около уровня энергии означает квантовую ячейку – орбиталь, которая может быть занята одним электроном или двумя электронами с противоположно направленными спинами (иногда квантовые ячейки не изображают, а непосредственно на линиях, показывающих уровни энергии, ставят стрелки, символизирующие спин электронов).



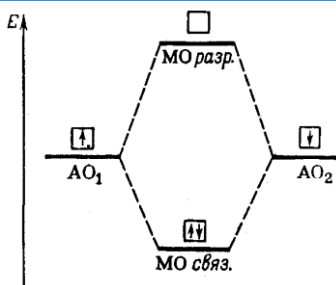


Рис. 4.9. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей (МО) из двух атомных орбиталей (АО).

Поскольку на молекулярной орбитали возможно пребывание как двух, так и одного электрона, метод МО позволяет оценивать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов. Если при образовании молекулы из атомов электрон займет молекулярную орбиталь y_1 с низкой энергией, то полная энергия системы понизится, система перейдет в более устойчивое состояние, т. е. образуется химическая связь. Поэтому орбиталь y_1 называют *связывающей*. Переход электрона на орбиталь y_2 увеличит энергию системы, связь при этом не образуется, наоборот, система станет менее устойчивой. Такую орбиталь называют *разрыхляющей*.

Атомные орбитали могут перекрывать друг друга, как по s -, так и по p -типу, в результате формируются молекулярные s - и p -орбитали. Образование различных молекулярных орбиталей на примере молекулы O_2 показано схематически на рис. 4.10. Молекулярные s -орбитали, образованные из атомных s -орбиталей, обозначены s_s ; s -орбитали, полученные из атомных p -орбиталей, обозначены s_z (для двухатомных молекул принято считать ось z проходящей через ядра атомов); p -орбитали, образованные из атомных p_y - и p_x -орбиталей, обозначены соответственно p_y и p_x . Разрыхляющие орбитали отмечают звездочкой s_z^* , p_y^* . Часто МО обозначают также, указывая после букв s или p те АО, из которых образовалась молекулярная орбиталь: s_{1s} , p_{2px} и т. д. Эти обозначения более строгие, но они длиннее.



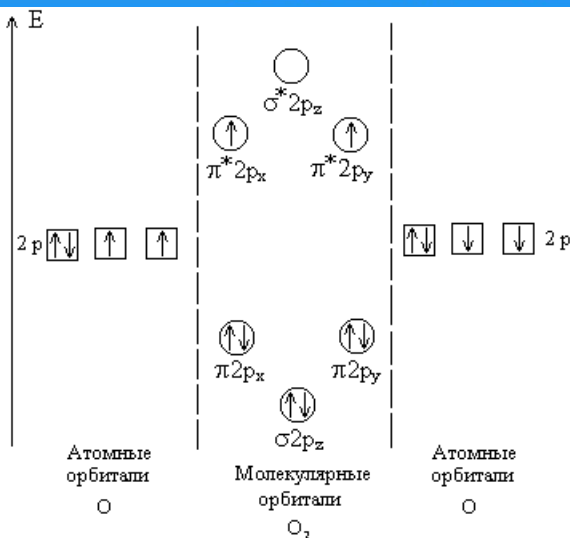


Рис. 4.10. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле O_2 (показаны только 2p-электроны атомов кислорода)

В методе МО гораздо проще, чем в методе ВС, учитывается делокализация электронов. Если для этого в методе ВС приходится применять громоздкое и не отвечающее реальной действительности построение – метод наложения валентных схем, то теория МО в таких случаях просто использует многоцентровые молекулярные орбитали; соответствующие им электронные облака охватывают несколько атомов, что обуславливает химическую связь. Такой подход значительно упрощает расчеты. При использовании метода МО ЛКАО электронное строение молекул обычно рассматривают, исходя из определенного, известного из эксперимента расположения атомных ядер. Для системы атомных ядер, мысленно "закрепленной" в равновесных положениях, находят молекулярные орбитали и их уровни энергии. Затем "заселяют" МО электронами, учитывая при этом, что на каждой МО может находиться не более двух электронов. При записи устойчивого (основного) состояния молекулы нужно заполнять электронами все энергетические уровни без пропусков в порядке возрастания энергии, начиная с наиболее низких.



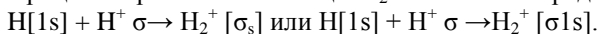


Оценка устойчивости молекулы сводится к определению энергетического баланса, составляемого из энергий всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Можно условно считать, что одинарная связь соответствует наличию в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

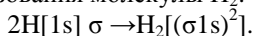
В двухатомных молекулах, порядок связи показывает насколько число связывающих электронных пар превышает число разрыхляющих электронных пар:

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{раз}}}{2}$$

Процесс образования частицы H_2^+ может быть представлен записью:

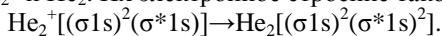


Эта запись означает, что из одной атомной $1s$ -орбитали образуется связывающая молекулярная σ -орбиталь. Аналогично можно показать процесс образования молекулы H_2 :



В молекуле водорода два электрона занимают связывающую орбиталь, образовавшуюся из двух атомных $1s$ -орбиталей. Как было отмечено выше, можно условно считать, что два связывающих электрона соответствуют одной химической связи.

Обсудим возможность существования двух необычных молекул гелия – He_2^+ и He_2 . Их электронное строение таково:



В первой, ионизированной молекуле He_2^+ три $1s$ -электрона атомов гелия переходят на молекулярные орбитали. Очевидно, что два из них заполняют связывающую σ_1s -орбиталь, а третий электрон размещается на разрыхляющей σ^*1s -орбитали. Таким образом, в этой молекуле имеется два связывающих электрона и один разрыхляющий, в соответствии с приведенным выше правилом такая молекула должна быть устойчивой. Действительно, молекула He_2^+ существует, хотя она и менее стабильна, чем молекула H_2 ; энергия связи в He_2^+ (293 кДж/моль) меньше, чем в H_2 (436 кДж/моль). В молекуле He_2 на молекулярных орбиталях должны находиться четыре электрона, которые в





атомах были 1s-электронами. Два из них займут связывающую орбиталь и два – разрыхляющую. Поскольку один разрыхляющий электрон компенсирует действие одного связывающего электрона, то молекула He_2 не может существовать. Таким образом, метод МО, как и метод ВС, указывает на невозможность образования молекулы He_2 . Далее рассмотрим строение двухатомных молекул, образованных из атомов элементов второго периода. Для этих молекул можно считать, что электроны первого электронного слоя (K – слой) не принимают участия в образовании химической связи. Они составляют остов, который в записи электронного строения молекулы обозначают буквой К. Изучение молекулярных спектров показало, что молекулярные орбитали для элементов второго периода располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$

Значения энергии электронов на орбиталях $\pi 2p_x$ и $\pi 2p_y$ близки, и для некоторых молекул (B_2 , C_2 , N_2) соотношение между ними обратное приведенному: энергетический уровень $\pi 2p$ лежит выше $\sigma 2p$. Это обусловлено закономерностью изменения энергии 2s- и 2p- электронов с ростом порядкового номера элемента. Указанная последовательность определяет порядок заполнения молекулярных орбиталей, а именно, при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией. В соответствии с изложенным процесс образования молекулы Li_2 записывается так: $2\text{Li} [\text{K}2s] \sigma \rightarrow \text{Li}_2 [\text{KK}(\sigma_s)^2]$ или $2\text{Li} (\text{K}2s) \sigma \rightarrow \text{Li}_2 [\text{KK}(\sigma 2s)^2]$. В молекуле Li_2 имеется два связывающих электрона, что соответствует одинарной связи.

Молекула Be_2 должна иметь электронную конфигурацию $\text{Be}_2 [\text{KK}(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2]$, согласно которой на молекулярных орбиталях располагаются четыре электрона – по два от каждого атома. В такой молекуле число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, поэтому она должна быть неустойчивой. Как и молекула He_2 , молекула Be_2 не обнаружена.

В молекуле B_2 на ее орбиталях размещается шесть электронов, ее строение выражается так: $\text{B}_2 [\text{KK}(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x) (\pi_y)]$.

Два электрона в молекуле B_2 располагаются по одному на орбиталях π_x и π_y с одинаковой энергией, причем спины этих электронов параллельны, т. е. проявляется закономерность, аналогичная правилу Хунда для атомов. Действительно, экспериментальные исследования показывают наличие в данной молекуле двух неспаренных электронов.





В молекуле C_2 на ее орбиталях находятся восемь электронов; эта молекула имеет конфигурацию: $C_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2]$. В молекуле C_2 разрыхляющих электронов два, а связывающих – шесть, избыток связывающих электронов равен четырем, поэтому можно считать, что связь в данной молекуле двойная.

В молекуле N_2 на ее орбиталях размещается 10 электронов. В соответствии с приведенным выше порядком заполнения орбиталей конфигурация молекулы N_2 будет такой:

$N_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2]$. В молекуле азота восемь связывающих и два разрыхляющих электрона, т. е. избыток связывающих электронов равен шести, следовательно, в молекуле N_2 имеется тройная связь.

В молекуле O_2 по ее орбиталям распределены 12 электронов; эта молекула имеет следующее строение: $O_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*) (\pi_y^*)]$. Как и в молекуле B_2 , в молекуле O_2 два электрона с параллельными спинами занимают по одному две орбитали с одинаковой энергией – π_x^* и π_y^* – орбитали. Таким образом, метод молекулярных орбиталей объясняет наличие в молекуле O_2 двух неспаренных электронов, которые и обуславливают магнитные свойства кислорода. Избыток связывающих электронов в молекуле O_2 равен четырем, следовательно, связь можно считать двойной.

Молекула F_2 характеризуется следующим электронным строением:

$F_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2]$. В этой молекуле имеется избыток двух связывающих электронов, следовательно, связь в молекуле F_2 одинарная.

Очевидно, что в молекуле $Ne_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_z^*)^2]$ число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов, поэтому такая молекула (как и молекула He_2) не образуется. Увеличение избытка связывающих электронов ведет к возрастанию прочности связи. Межатомные расстояния уменьшаются от Li_2 к N_2 , что обусловлено ростом заряда ядра и увеличением прочности связи. При переходе от N_2 к F_2 длина связи растет, что обусловлено ослаблением связи.

Изоэлектронными частицами называют частицы, содержащие одинаковое число электронов. Например, к изоэлектронным частицам относятся N_2 , CO , BF , NO^+ , CN^- .

Согласно методу МО электронное строение молекулы CO аналогично строению молекулы N_2 :

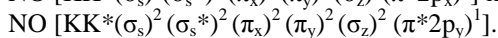
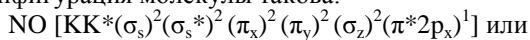
$CO [KK^*(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2 (s\ 2s)^2 (s^*2s)^2 (p2p_x)^2 (p2p_y)^2 (\sigma2p_z)^2]$.





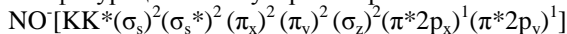
На орбиталях молекулы CO располагаются 10 электронов (4 валентных электрона атома углерода и 6 валентных электронов атома кислорода). В молекуле CO, как и в молекуле N₂, связь тройная. Сходство в электронном строении молекул N₂ и CO обуславливает близость физических свойств этих веществ.

В молекуле NO на орбиталях распределены 11 электронов (5 электронов атома азота и 6 электронов атома кислорода), следовательно, электронная конфигурация молекулы такова:



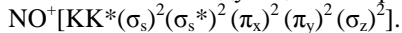
Кратность связи в молекуле NO равна $(8-3):2 = 2,5$.

Конфигурация молекулярных орбиталей в ионе NO⁻:



Кратность связи в этой молекуле равна $(8-4):2 = 2$.

Ион NO⁺ имеет следующее электронное строение:



Избыток связывающих электронов в этой частице равен 6, следовательно, кратность связи в ионе NO⁺ равна трём.

В ряду NO⁻, NO, NO⁺ избыток связывающих электронов увеличивается, что приводит к возрастанию прочности связи и уменьшению её длины.

Метод МО ЛКАО можно использовать не только для двухатомных молекул, но и для многоатомных. Разберем в качестве примера в рамках данного метода строение молекулы аммиака (рис.4.11).



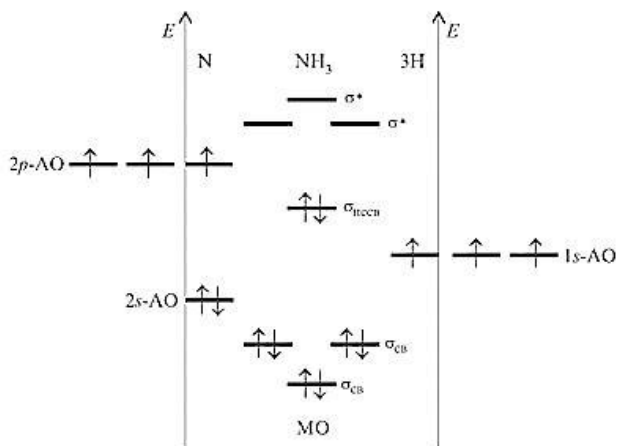


Рис. 4.11. Энергетическая диаграмма образования молекулы NH_3 по методу МО ЛКАО

Поскольку три атома водорода имеют только три $1s$ -орбитали, то суммарное число образованных молекулярных орбиталей будет равно шести (три связывающих и три разрыхляющих). Два электрона атома азота окажутся на несвязывающей молекулярной орбитали (неподеленная электронная пара).





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
3. Коровин, Н. В. Общая химия:учебник для технических направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2005. – 557 с.:ил.
4. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
5. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
6. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
7. Химия: учебно-методический комплекс: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
8. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная

1. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
2. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
3. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
4. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 2005. –388 с.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1996. – 560 с.
6. Улиг, Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У.Ревя. –Л.: Химия, 1989. –456 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.





Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители

Поддубная Ольга Владимировна

Ковалева Ирина Владимировна

Мохова Елена Владимировна

Седнев Константин Викторович

Шагитова Марина Николаевна

