

## Лекция №2

*Химическая связь. Характеристики связи: энергия, длина, валентный угол. Типы связи. Полярность связи. Понятие о методе молекулярных орбиталей. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для бинарных гомоядерных молекул,  $\sigma$  – и  $\pi$  – молекулярные орбитали. Диа- и парамагнитные молекулы. Понятие о методе валентных связей. Гибридизация атомных орбиталей.  $\sigma$  – и  $\pi$  – связи. Геометрическая конфигурация молекул. Электрический момент диполя молекулы.*

### Химическая связь. Характеристики связи: энергия, длина, валентный угол.

На прошлой лекции мы рассмотрели структуру электронных уровней изолированных атомов. Это – весьма редкие в практике объекты. Единственное исключение – это инертный газ аргон с электронной формулой  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . И хотя его в атмосфере «только» 0,93% об, каждый из вас за один вдох буквально «заглатывает» около трехсот квинтиллионов штук атомов аргона.

Все остальные вещества и материалы, с которыми мы имеем дело, содержат *химически связанные* атомы. Взаимодействие свободных атомов друг с другом приводит к образованию молекул, ионов и кристаллов. Это – «классические» химические объекты. Однако в последнее время важную роль приобрели такие объекты, как наноструктуры, поверхностные соединения, бертоллиды и ряд других, практически важных «неклассических» химических объектов.

Химическая связь обусловлена взаимодействием электронов внешних электронных оболочек атомов. **Те орбитали, которые принимают участие в образовании химической связи, называются валентными орбиталями, а находящиеся на них электроны – валентными электронами.**

При образовании химической связи изменяются свойства взаимодействующих атомов и, прежде всего, энергия и заполненность их внешних орбиталей.

**При образовании химической связи суммарная энергия электронов на валентных орбиталях меньше, чем их энергия в свободных атомах. Эта разница в энергиях называется энергией химической связи.**

Типичная величина энергии химической связи – это сотни кДж/моль.

Важной количественной характеристикой химической связи является ее длина. **Длина связи – это расстояние между ядрами химически связанных атомов в стабильном состоянии молекулы.**

Типичная длина химической связи – это десятые доли нанометра.

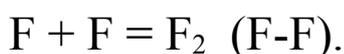
Если в образовании молекулы при взаимодействии с данным атомом принимают участие два и более других атомов, то возникает вопрос о её геометрической структуре или химическом строении. Основы теории химического строения молекул положил А.М.Бутлеров

Одной из важнейших количественных характеристик строения сложных молекул является **валентный угол - угол, образованный двумя направлениями химических связей, исходящими из одного атома.**

### Типы связи. Полярность связи.

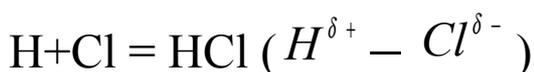
По характеру взаимодействия валентных электронов и типу образующихся в ходе взаимодействия орбиталей, **химические связи подразделяются на следующие основные типы: ковалентные (полярные и неполярные), ионные, донорно-акцепторные, водородные и межмолекулярные (называемые также ван-дер-ваальсовскими).**

Ещё в 1916 году американский химик Г.Н.Льюис высказал идею о том, что химическая связь образуется электронной парой, которая графически изображается валентной чертой:



Если электроотрицательности атомов равны, то такая связь называется неполярной. Если различны – полярной.

При образовании полярной ковалентной связи атомы приобретают дополнительный заряд – отрицательный у атома с большей электроотрицательностью и положительный – у атома с меньшей электроотрицательностью:



В случае, когда разница электроотрицательностей взаимодействующих атомов велика, связь *считается* ионной:



**Если электронная пара, образующая связь, до взаимодействия принадлежала одному из атомов, то такая связь называется**

донорно-акцепторной. Атом, который предоставил электронную пару называется донором, а принявший ее на свободную орбиталь – акцептором.

Особенно характерно возникновение донорно-акцепторных связей d-металлами, имеющими свободные или частично заполненные d-орбитали с образованием комплексных соединений.

О водородной и ванн-дер-ваальсовских видах связи мы поговорим позже.

Понятие о методе валентных связей. Гибридизация атомных орбиталей.  $\sigma$  - и  $\pi$  - связи. Геометрическая конфигурация молекул. Электрический момент диполя молекулы.

### Квантово-механические представления о природе ковалентной связи.

С современной точки зрения ковалентная связь возникает при квантово-механическом взаимодействии всех электронов всех взаимодействующих атомов. Но, как мы уже говорили на лекции №1, точного решения уравнения Шредингера, описывающего орбитали многих электронов в молекулах, нет. Облегчает задачу квантово-механического описания химической связи то, что при ее образовании роль электронов, находящихся на внутренних и внешних электронных оболочках, существенно различна.

Поэтому удалось создать различные приближенные методы описания химической связи.

Квантовая химия имеет богатый арсенал прикладных программ, позволяющих проводить расчеты с большой точностью для широкого класса молекул и ионов.

Однако универсального и достаточно точного квантово-химического алгоритма пока нет.

Для качественного понимания структуры химических соединений используются два метода – *метод валентных связей (МВС)* и *метод молекулярных орбиталей (МО)*.

Основными постулатами метода валентных связей являются:

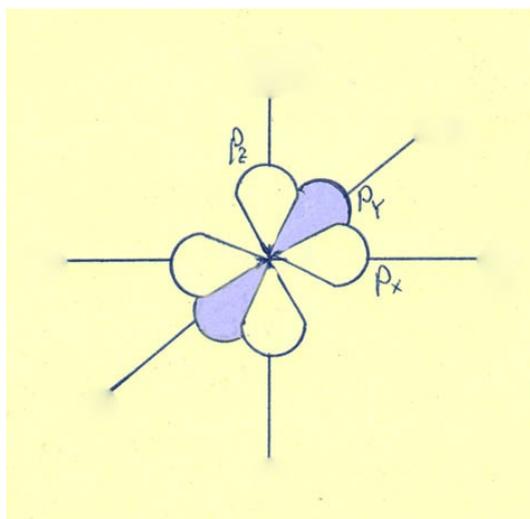
1. Одинарная ковалентная химическая связь осуществляется двумя валентными электронами, по одному от каждого из взаимодействующих атомов. При этом у образующих валентную пару электронов спины должны быть противоположными (связь образуют электроны с антипараллельными спинами).

2. Исходные атомные орбитали (АО), как правило, сохраняют свой абрис и в составе молекулы.

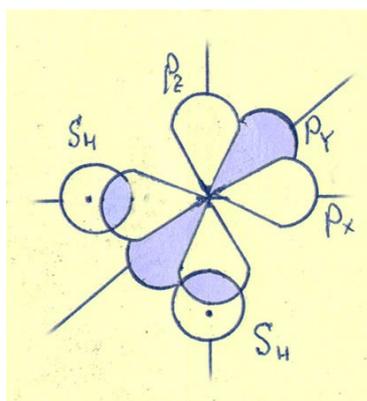
3. Связь образуется за счет перекрытия орбиталей, приводящего к увеличению электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов в направлении, обеспечивающем максимальное перекрытие.

Рассмотрим образование химической связи по МВС в молекуле водяного пара –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Молекула состоит из одного атома кислорода  $\text{O}$  и двух атомов водорода  $\text{H}$ . Электронная формула атома кислорода  $1s^2 2s^2 2p^4$ . На внешнем энергетическом уровне находятся 6 электронов. Подуровень  $2s$  является заполненным. На подуровне  $2p$  на одной из  $p$ -орбиталей (положим,  $p_y$ ) находится электронная пара, а на двух других ( $p_x$  и  $p_z$ ) – по одному неспаренному электрону. Именно они и будут участвовать в образовании химической связи.



Электронная формула атома водорода  $1s^1$ . У водорода один  $s$ -электрон, абрис орбитали которого сфера, и он будет участвовать в перекрытии с  $p$ -орбиталью кислорода, образуя химическую связь. Всего таких  $sp$ -перекрытий в молекуле воды будет два. И структура молекулы будет выглядеть так:



Как видно из рисунка, в молекуле воды имеется две ковалентные химические связи, направленные по осям Z и X. Следовательно, валентный угол в этой модели равен  $90^\circ$ . Эксперимент свидетельствует – этот угол равен  $104,5^\circ$ .

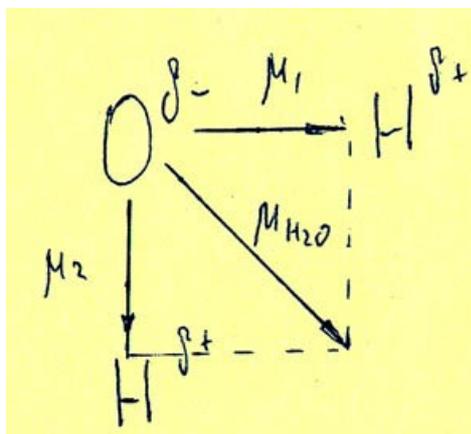
Совсем неплохое совпадение для простейшей качественной модели без всяких расчетов!

Электроотрицательность кислорода по Малликену – 3,5, а водорода – 2,1. Следовательно, каждая из связей будет полярной, причем заряд  $\delta^-$  – будет на кислороде, а  $\delta^+$  – на водороде, т.е. образуются три центра электрического заряда. В молекуле образуются два электрических диполя.

Диполь – это два равных по величине заряда, расположенные на конечном расстоянии  $l$  друг от друга. Диполь характеризуется дипольным моментом  $\mu$  :

$$\mu = \delta * l$$

Диполь является вектором, направленным от отрицательного полюса к положительному. В молекуле воды образуются два дипольных момента связей, которые при сложении дают общий дипольный момент молекулы. Схема дипольных моментов молекулы воды по модели МВС имеет вид:



Важно подчеркнуть, что дипольные моменты связей складываются векторно и суммарный дипольный момент зависит от геометрии молекулы. Как видим, в данном случае, из-за того, что связи направлены под прямым углом друг к другу, молекула в целом оказывается полярной. И эксперимент подтверждает это – дипольный момент молекулы воды равен 1,84 Дебая. (1 Дебай равен  $0,33 * 10^{-29}$  Кл\*м).

Геометрическая структура связей в молекулах может быть весьма разнообразной. Связи могут располагаться как на плоскости, так и в пространстве, образуя молекулы в виде объемных тел различной

конфигурации (тригональные, тетрагональные, гексагональные пирамиды, бипирамиды, кольца, составленные из пирамид и т.д.)

Подробнее о взаимосвязи структуры химических связей и геометрией молекул нужно прочитать в учебнике [1] на стр. 119–128).

### $\sigma$ - (сигма) и $\pi$ (пи)-связи.

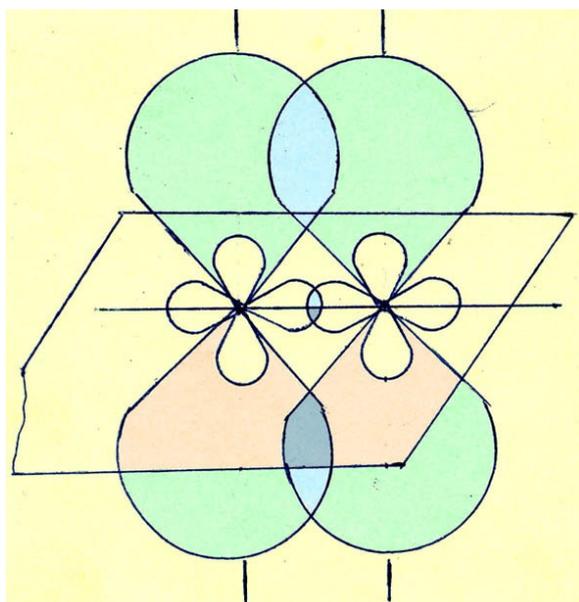
Вернемся к перекрытию орбиталей при образовании связей. В нашем примере область максимального перекрытия s и p-орбиталей лежит на линии, соединяющей центры атомов. Такой вид перекрытия получил название  $\sigma$  -связи.

Рассмотрим другой случай – молекулу кислорода  $O_2$ . Как мы уже видели, атом кислорода имеет две p-орбитали, на которых находятся электроны, способные образовать химическую связь. Хорошо известная структурная формула кислорода  $O=O$ . В молекуле кислорода – двойная связь. Одна из них – это только что рассмотренная  $\sigma$  -связь. А вторая? Оказывается, что вторая связь образуется за счет другого типа перекрытия орбиталей, которое называется  $\pi$  -связью.

Понятие о  $\sigma$  и  $\pi$  связях выдвинул Ф.Хунд.

При образовании  $\pi$  -связи орбитали перекрываются таким образом, что образуются две области перекрытия, причем располагаются они симметрично относительно плоскости, на которой лежат ядра взаимодействующих атомов.

Геометрически это выглядит так:



Обратите внимание на то, что  $\sigma$ -связь образована теми частями p-орбиталей, которые хотя и меньше по объёму, чем у  $\pi$ -связей, но расположены ближе к ядру. И этот меньший объём содержит бóльшую плотность «электронного облака», а потому эта связь прочнее  $\pi$ -связи. Действительно, эксперимент показывает, что в соединениях углерода этане  $C_2H_6$  ( $CH_3-CH_3$  – одна  $\sigma$ -связь), этилене  $C_2H_4$  ( $CH_2=CH_2$  – одна  $\sigma$ -связь и одна  $\pi$ -связь) и ацетилене  $C_2H_2$  ( $CH\equiv CH$  – одна  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи) энергия их разрыва соответственно равна 247, 419 и 515 кДж/моль.

Теперь мы можем дополнить список постулатов МВС:

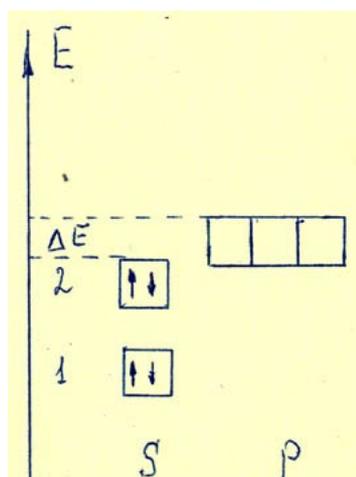
4. Если в молекуле образуются кратные (двойные и тройные) связи, то одна из них будет  $\sigma$ -связью, а другие –  $\pi$ -связями).

### Гибридизация атомных орбиталей.

При образовании химических связей может происходить важное явление, которое называется *гибридизацией орбиталей*.

Рассмотрим атом бериллия Be. Его электронная формула –  $1s^2 2s^2$ . Судя по тому, что все электроны бериллия являются спаренными, такой атом должен вести себя химически подобно инертным газам – не вступать в химические взаимодействия.

Однако, посмотрим внимательно на электронографическую диаграмму атома бериллия:



Из диаграммы видно, что атом бериллия имеет кроме заполненной 2s-орбитали ещё три свободных 2p-орбитали! Правда, энергия этих орбиталей больше, чем энергия 2s-орбитали на величину  $\Delta E$ . Но эта разность энергий невелика и меньше той, которая высвобождается при образовании химической связи. Поэтому атом стремится перестроить свои орбитали в

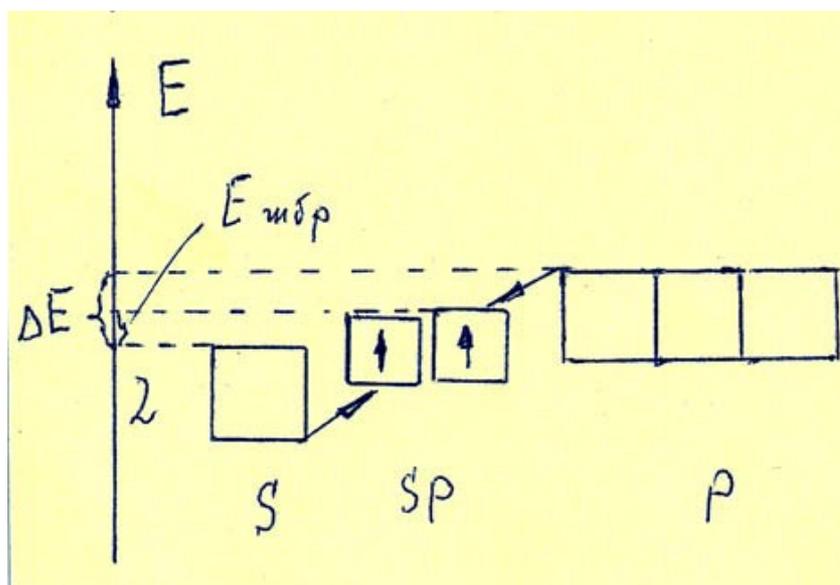
ходе взаимодействия для достижения энергетически выгодного конечного состояния. Для такой перестройки используется кинетическая энергия взаимодействующих с данным атомом частиц. Подробнее об этом источнике энергии мы будем говорить при обсуждении вопросов химической кинетики.

**Гибридизация – это такая перестройка электронной структуры атома, при которой происходит выравнивание энергии нескольких типов орбиталей и возникают орбитали нового типа.**

На языке волновых функций это описывается уравнением, связывающим гибридную волновую функцию получившихся орбиталей  $\Psi_{\text{гиб}} \hat{a} \hat{a} \hat{b}$  с исходными волновыми функциями.

Количество образовавшихся гибридных орбиталей равно количеству орбиталей, принявших участие в процессе гибридизации.

Графически этот процесс может быть изображен следующей диаграммой:



Отметим, что энергия, необходимая для гибридизации  $E_{\text{гиб}}$  меньше, чем разница энергий гибридизирующихся орбиталей  $\Delta E$ .

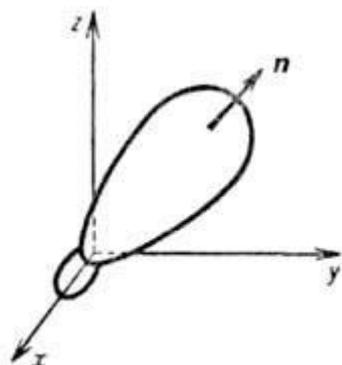
В обозначении гибридных орбиталей сохраняются обозначения исходных орбиталей. Так, в данном случае (атом Be), гибридизируются одна s и одна p-орбиталь, и обе гибридные орбитали обозначаются как sp-орбитали. Необходимость гибридизации только двух орбиталей связана с тем, что у атома бериллия на внешнем энергетическом уровне только два электрона.

В других случаях, когда в гибридизации участвуют несколько одинаковых орбиталей, их количества отмечаются показателем степени. Например, при гибридизации одной s и двух p-орбиталей получаются три  $sp^2$ -

орбитали, а при гибридизации одной  $s$  и трех  $p$ -орбиталей – четыре  $sp^3$  орбитали.

В рассматриваемом случае в соответствии с правилом Хунда атом бериллия получает два неспаренных электрона и способность образовать две ковалентные химические связи.

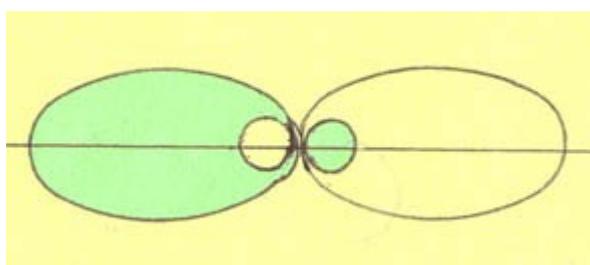
Гибридные орбитали, образованные  $s$ ,  $p$  и даже  $d$ -орбиталями мало отличаются по форме, а потому имеют общее название  $q$ -орбиталей и выглядят так («несимметричная гантель»):



Отметим, что количество гибридных орбиталей равно количеству орбиталей, участвующих в их создании. Это справедливо для любого количества и типа гибридизирующихся орбиталей.

Расположение гибридных орбиталей в пространстве определяется их количеством.

Конкретно у атома бериллия две гибридные  $sp$ -орбитали расположены вдоль одной прямой (под углом  $180^\circ$ ). Это объясняется тем, что занимающие их электроны, имея одинаковый заряд, по закону Кулона стремятся максимально удалиться друг от друга:



Подробнее о методе валентных связей и гибридизации можно прочесть здесь:

[http://center.fio.ru/method/resources/Alikberovalyu/2004/stroenie/gl\\_10.html#104](http://center.fio.ru/method/resources/Alikberovalyu/2004/stroenie/gl_10.html#104)

Часто в молекулах имеются орбитали, занятые электронной парой («неподеленная электронная пара»). Такие орбитали не принимают участия в образовании химических связей, но влияют на геометрическую структуру молекулы.

Модификация МВС, учитывающая влияние таких орбиталей, называется теорией отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) и познакомиться с ней можно по учебнику [1] на стр.124 – 128.

### Понятие о методе молекулярных орбиталей.

Мы рассмотрели явление гибридизации АО в рамках МВС. Оказалось, что идея гибридизации является плодотворной и при более глубоком моделировании химических связей. Она является основой второго метода их описания, который рассматривается в нашем курсе – метода *молекулярных орбиталей* (МО).

Главным постулатом этого метода является утверждение о том, что АО взаимодействующих друг с другом атомов утрачивают свою индивидуальность и образуют обобщенные МО, т.е. что электроны в молекулах «принадлежат» не какому-то конкретному атому, а квантово-механически движутся по всей молекулярной структуре.

Существует несколько разновидностей метода МО, учитывающих большее или меньшее число факторов. Наиболее простым является приближение, которое учитывает только линейные эффекты взаимодействия электронов. Это приближение называется методом МО ЛКАО (линейной комбинации атомных орбиталей).

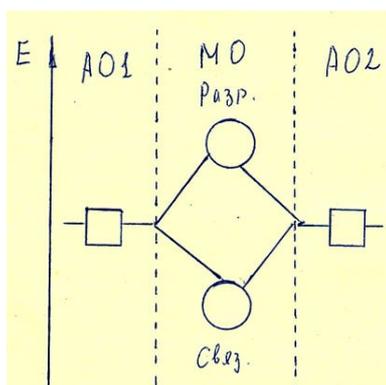
На языке квантовой механики это утверждение для простейшего случая взаимодействия двух орбиталей записывается так:

$$\Psi_{MO} = a\Psi_{AO1} \pm b\Psi_{AO2}$$

где  $\Psi_{MO}$  - волновая функция МО,  $\Psi_{AO1}$  - волновая функция АО первого атома,  $\Psi_{AO2}$  - волновая функция АО второго атома, а и b – численные коэффициенты, характеризующие вклад данной АО в общую структуру МО. Поскольку в правой части записан линейный многочлен, эта модификация метода МО и получила название ЛКАО.

Из уравнения видно, что *при взаимодействии двух АО получаются две МО*. Одна из них называется *связывающей*, а другая – *разрыхляющей*.

Почему они получили такое название, ясно из рисунка, на котором изображена энергетическая диаграмма орбиталей в молекуле:



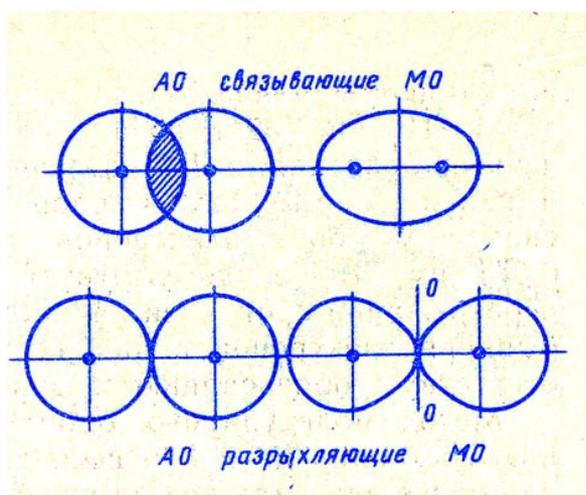
Как видно из рисунка, связывающая МО имеет энергию меньшую, чем энергии исходных АО, а разрыхляющая – большую. Естественно, в соответствии с принципом минимальной энергии электроны в молекуле будут при образовании связи в первую очередь занимать связывающую орбиталь.

В общем случае, при взаимодействии N атомных орбиталей получается N молекулярных орбиталей.

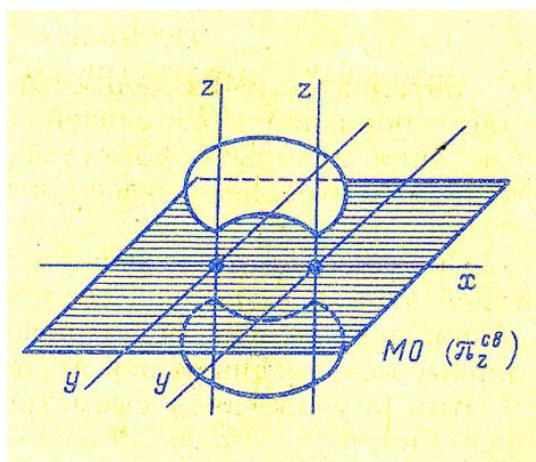
σ – и π - молекулярные орбитали.

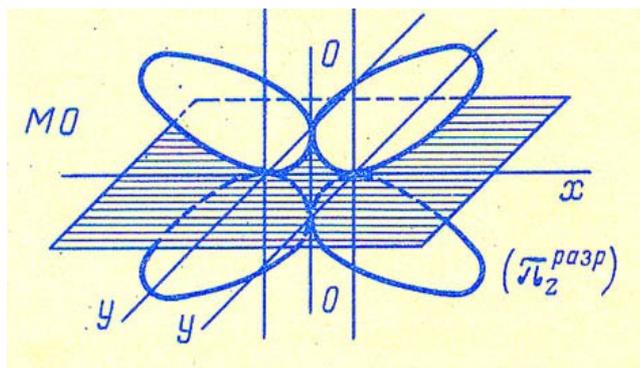
В результате количественных расчетов по методу МО ЛКАО выяснилось, что введенные в методе МВС понятия о σ и π видах симметрии орбиталей сохраняются и в методе МО ЛКАО.

Вот как выглядят абрисы σ -связывающих (обозначаются как σ или σ<sub>наблюдается</sub>) и σ -разрыхляющих (обозначаются как σ\* или σ<sub>дэсэ</sub>) орбиталей в методе МО ЛКАО:



А вот как выглядят абрисы π - связывающих (π) и π -разрыхляющих (π\*) орбиталей методе МО ЛКАО:

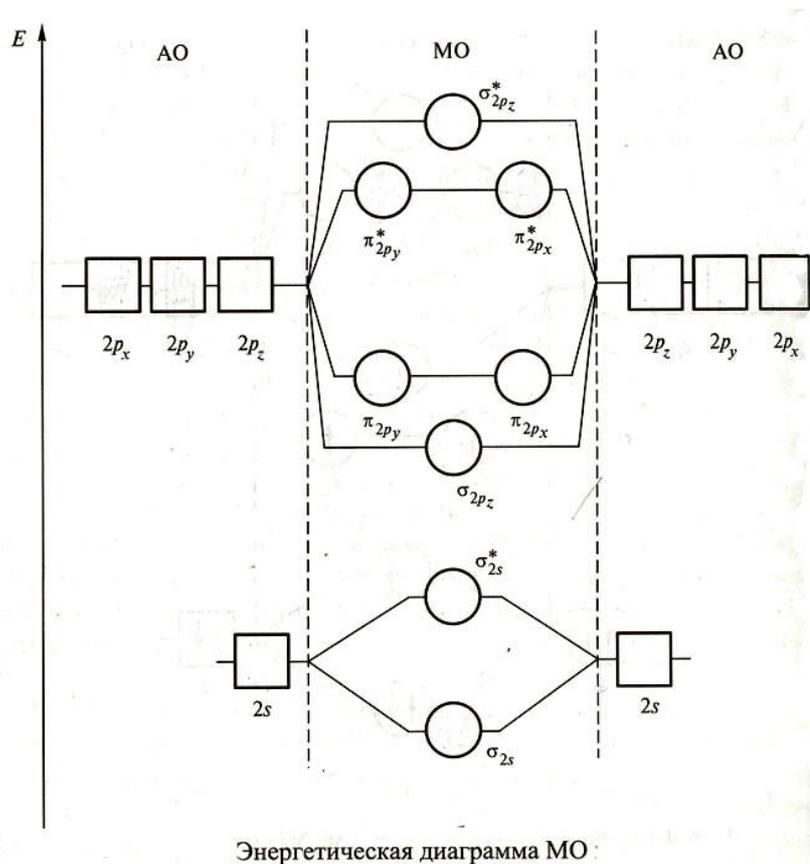




Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для бинарных гомоядерных молекул.

Расчет энергии молекулярных орбиталей для сложных молекул, в состав которых входят ядра различных элементов (гетероядерных молекул) является сложной вычислительной задачей даже для современных компьютеров. Поэтому каждый расчет индивидуальных молекул является отдельной творческой работой.

Тем не менее, оказалось, что энергетическая диаграмма для бинарных гомоядерных молекул элементов второго периода Периодической системы Д.И.Менделеева является универсальной и имеет вид:



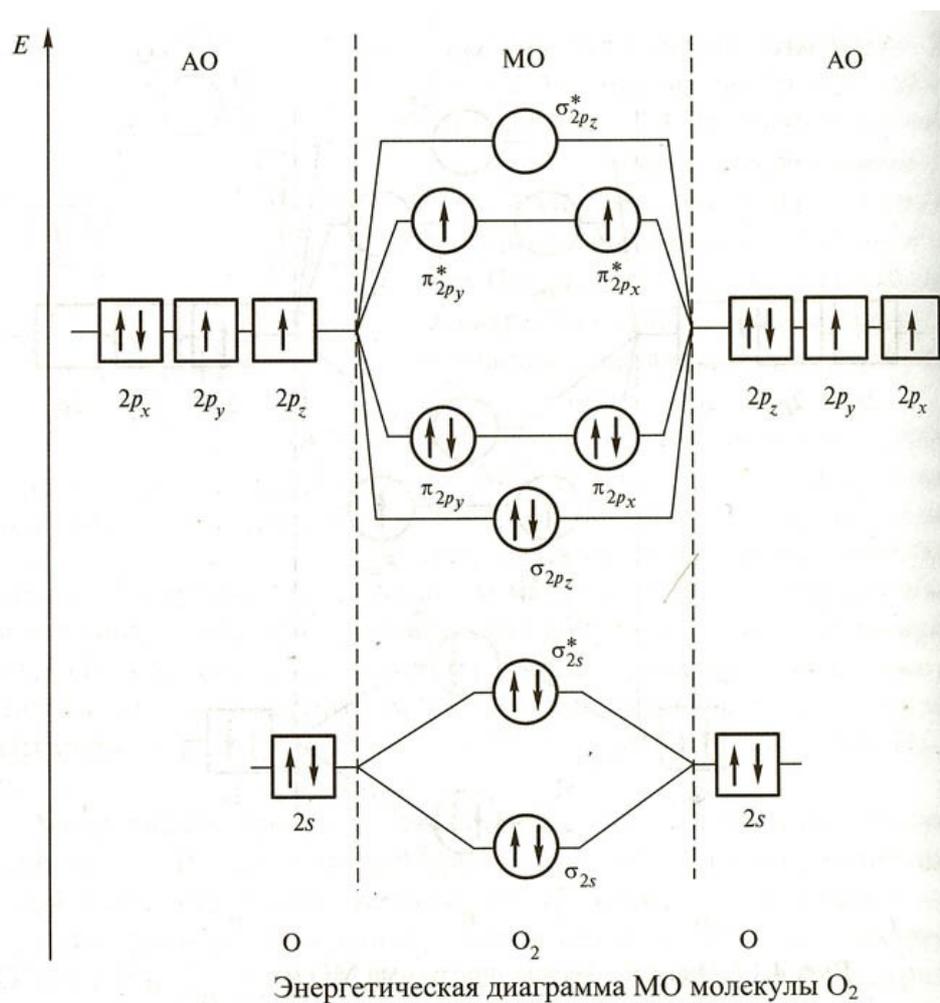
Иногда в литературе приводятся разные диаграммы для элементов В,С,N и последующих О,F,Ne, однако исследования магнитных свойств молекулы В<sub>2</sub> при сверхнизких температурах не подтверждают однозначно необходимости усложнения вида энергетических диаграмм для В,С,N.

Диа- и парамагнитные молекулы. Кратность связи

Одним из серьезных преимуществ метода МО ЛКАО по сравнению с методом ВС является более правильное описание магнитных свойств молекул и, в частности, объяснение парамагнетизма молекулярного кислорода.

Вспомним структуру молекулы кислорода по МВС, рассмотренную нами ранее. В соответствии с этой структурой все валентные электроны и  $\sigma$  и  $\pi$  -связей в молекуле О<sub>2</sub> образуют электронные пары и суммарный спин молекулы равен нулю.

Структура орбиталей этой молекулы по методу МО ЛКАО, полученная заполнением электронами МО в соответствии с приведенной выше энергетической диаграммой имеет вид:



Как видно из этой диаграммы, в молекуле кислорода присутствуют два неспаренных электрона на разрыхляющих  $\pi^* 2p_x$  и  $\pi^* 2p_y$  орбиталях. Их магнитные моменты складываются и дают суммарный магнитный момент молекулы. Эксперимент показывает, что магнитный момент молекулы кислорода равен  $2,8 \mu_B$  (Собственный магнитный момент электрона –  $1 \mu_B$ ). Примем во внимание, что полный магнитный момент, кроме собственного электронного, включает в себя и орбитальный. С учетом этого, количественное совпадение весьма убедительно свидетельствует в пользу справедливости именно метода МО.

При наличии магнитного момента вещество становится *парамагнетиком* – оно «притягивается магнитом». При отсутствии магнитного момента вещество *диамагнитно* – оно «выталкивается» магнитным полем.

Кроме магнитных свойств анализ энергетических диаграмм МО ЛКАО дает возможность определить *кратность (или порядок) химической связи (КС или ПС)*.

$$КС = \frac{1}{2}(N_{\text{связ}} - N_{\text{разр}})$$

где  $N_{\text{связ}}$  – общее число электронов на связывающих орбиталях;  $N_{\text{разр}}$  – общее число электронов на разрыхляющих орбиталях).

Мы рассмотрели различные случаи проявления и описания ковалентных химических связей. Это основной вид химической связи, поскольку причина ее возникновения – наличие неспаренных валентных электронов или электронов, которые могут при умеренном возбуждении атома стать валентными. А такие электроны есть у атомов подавляющего большинства химических элементов.

## Дополнительные материалы

В литературе можно встретить и другие единицы измерения длины химических связей. В пикометрах ( $1 \text{ пм} = 10^{-3} \text{ нм}$ ) длины лежат в области сотен единиц, а в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ ), широко распространенной в прошлом и позапрошлом веках единице измерения «атомных расстояний», эта длина измеряется единицами ангстрем.

Одним из парадоксов процессов образования химических связей является обнаруженное экспериментально возникновение более длинных, чем при обычных условиях, химических связей при пониженных температурах. Это явление объясняется тем, что при низких температурах возможно существование электронов на орбиталях с большим значением  $n$ . Энергия связи таких электронов с атомом очень мала и при повышенных температурах электроны легко покидают эти орбитали, а при низких температурах могут существовать на них и образовывать химическую связь. Об экспериментах в этой области можно прочесть здесь [http://www.ng.ru/science/2007-02-14/13\\_atoms.html](http://www.ng.ru/science/2007-02-14/13_atoms.html).

### Александр Михайлович Бутлеров



О нем см. <http://ru.wikipedia.org/wiki/>

<http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%83%D1%82%D0%BB%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%9C%D0%B8%D1%85%D0%B0%D0%B9%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87>

### Гилбер Ньютон Льюис



О нем см. [http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D1%8C%D1%8E%D0%B8%D1%81\\_%D0%93%D0%B8%D0%BB%D0%B1%D0%B5%D1%80%D1%82\\_%D0%9D%D1%8C%D1%8E%D1%82%D0%BE%D0%BD](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D1%8C%D1%8E%D0%B8%D1%81_%D0%93%D0%B8%D0%BB%D0%B1%D0%B5%D1%80%D1%82_%D0%9D%D1%8C%D1%8E%D1%82%D0%BE%D0%BD)

В литературе приводятся различные оценки критического значения этой разности. Считается, что заметный вклад ионности в характер связи начинается с разности электроотрицательностей 0,4, и он становится подавляющим при разности 2,1. Обычно считается, что при  $\Delta\chi \leq 0,4$  связь является ковалентной, при  $\Delta\chi = 0,4 - 2$  - ковалентно-полярной, и при  $\Delta\chi \geq 2$  - чисто ионной.

В интернете существуют специальные сайты, где можно получить расчетные программы для решения конкретных квантово-химических задач. Список сайтов – здесь <http://www.mavicanet.com/directory/rus/4159.html>

Отметим, что в соединениях d- и f-металлов возможно образование ещё одного типа связей -  $\delta$ -связей, когда перекрытие происходит в четырех пространственных областях и плоскость симметрии перпендикулярна линии, соединяющей ядра атомов.

В случае свободного атома эта энергия может быть «занята» и у равновесного теплового излучения (если атом находится в среде с достаточно высокой температурой), и у физического вакуума в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга для энергии и времени. Расчеты показывают, что равновесное тепловое излучение комнатной температуры способно обеспечить необходимую для гибридизации атома бериллия энергию.

Интересная информация о других необычных свойствах кислорода – здесь [http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst/2006/6\\_19/n.asp?file=perst.htm&label=D\\_6\\_19\\_4](http://perst.issph.kiae.ru/Inform/perst/2006/6_19/n.asp?file=perst.htm&label=D_6_19_4)

Точнее, втягивается в область большей напряженности неоднородного магнитного поля.

Перемещается из области с высокой напряженностью неоднородного магнитного поля в область низкой напряженности.