

**Химическая связь. Описание  
ковалентной химической  
связи методом молекулярных  
орбиталей.**

# Ковалентная связь

Методы описания ковалентной связи:

МВС

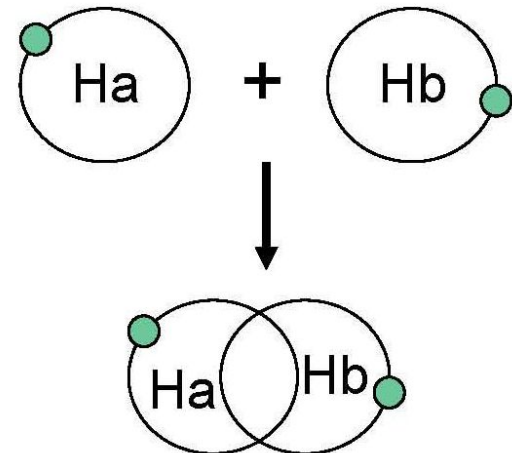
ММО

Метод валентной связи (Льюис, Полинг, Лондон, Гайтлер, Слэйтер)

Общий подход:

Волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов

$$\Psi_{\text{H}_2} = \underbrace{\varphi_{\text{Ha}}(1) \cdot \varphi_{\text{Hb}}(2)}_{\text{индивидуальные}} + \underbrace{\varphi_{\text{Ha}}(2) \cdot \varphi_{\text{Hb}}(1)}_{\text{взаимодействие}}$$



# Концепция Льюиса

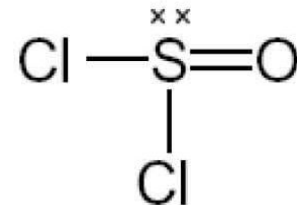
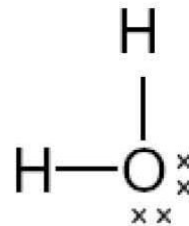
Согласно Льюису:

Ковалентная связь образуется, если два соседних атома имеют общую электронную пару

A–B	1 электронная пара	одинарная связь
A=B	2 электронные пары	двойная связь
A≡B	3 электронные пары	тройная связь



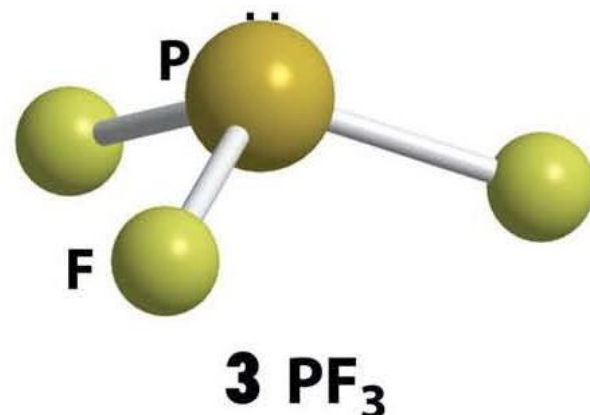
Графическое представление:  
структуры Льюиса



# Концепция Льюиса

## Правило октета:

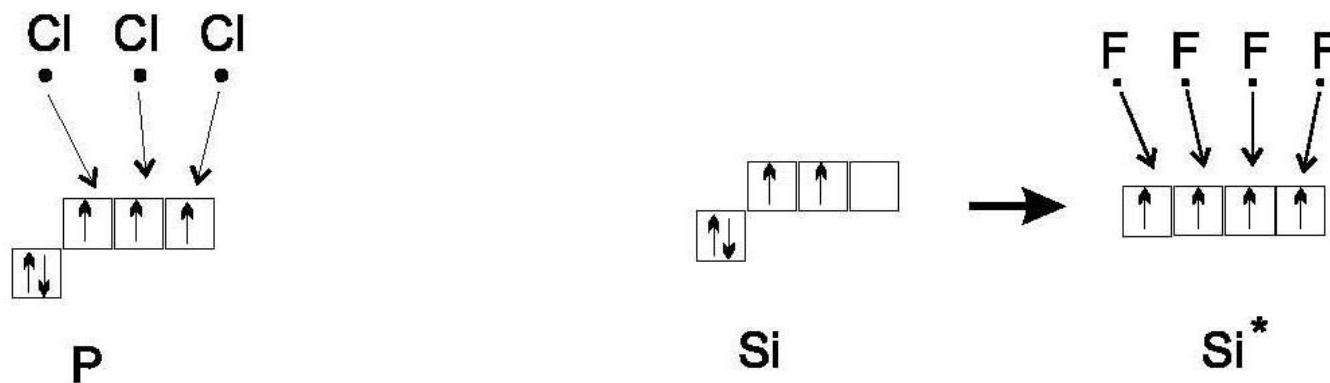
Каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению **8-электронной** валентной конфигурации



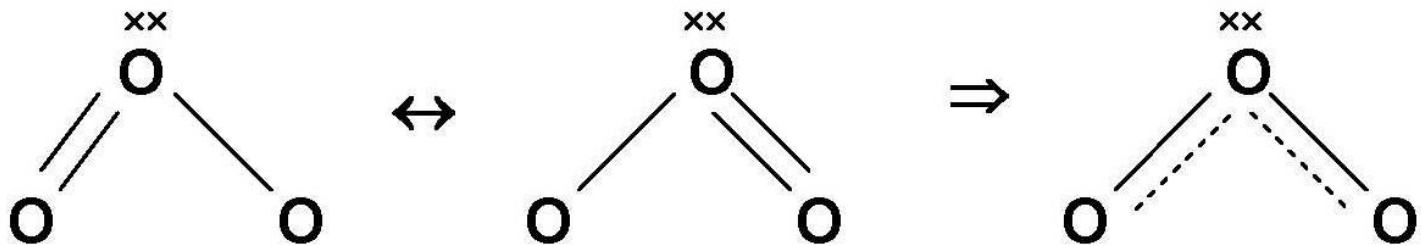
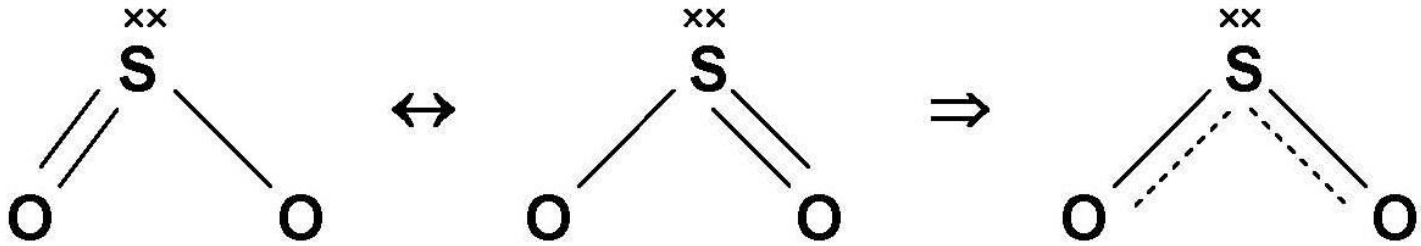
Structure 2.9  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by O.I. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Durston, J.F. Koske, M.T. Wells and F.A. Armstrong

## Насыщаемость связи:

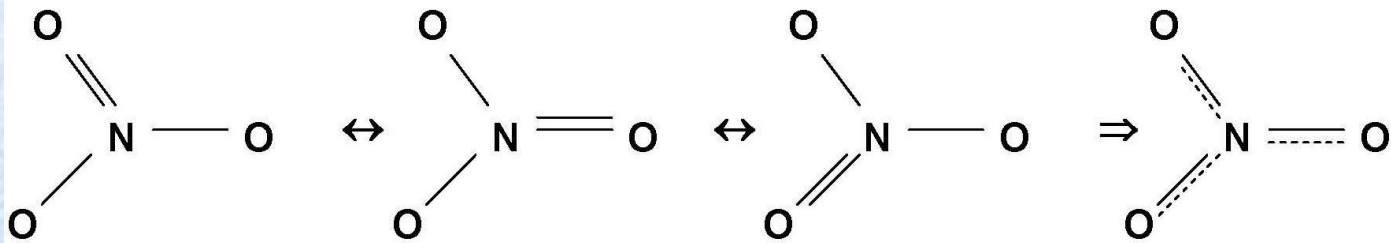
Поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется **октет**



# Резонанс



Наименьшая энергия !



# Недостатки МВС

1. Не рассматривается связь, образованная другим числом электронов



2. Нельзя объяснить магнитные свойства молекул



3. Нельзя предсказать и объяснить спектральные свойства молекул



4. Нельзя правильно интерпретировать гипервалентные соединения



# Метод молекулярных орбиталей (ММО)

(Малликен, Хунд, Хюккель, Хоффман)

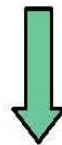
Основные положения:

орбитальная аппроксимация, линейная комбинация

## 1. Орбитальная аппроксимация

$$\Psi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdots \varphi_N$$

Волновая функция N-электронной системы есть продукт N одноэлектронных волновых функций



Каждый электрон движется в поле остальных электронов и всех ядер (распространение квантовомеханических законов на молекулу в целом)

# МО-ЛКАО

2. Молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей (МО-ЛКАО)

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

Для любой молекулы число МО равно числу всех АО

$(c_i)^2$  – мера участия  $i$ -ой АО в данной МО

$|\varphi_i|^2$  – вероятность распределения электрона  $i$ -го атома в молекуле

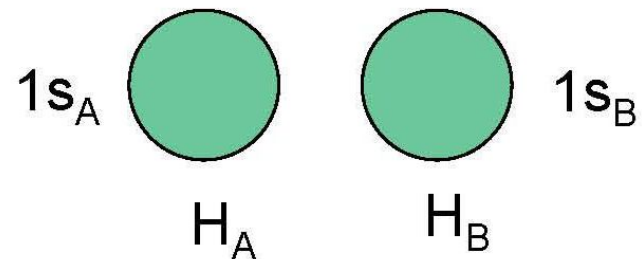


# Связывающие и разрыхляющие МО

Для молекулы  $H_2$

$$1) c_A^2 + c_B^2 = 1; \quad c_A = c_B = 1$$

$$\Psi_+ = \varphi_A + \varphi_B \text{ связывающая МО}$$



$$2) c_A^2 + c_B^2 = 1; \quad c_A = 1; c_B = -1$$

$$\Psi_- = \varphi_A - \varphi_B \text{ разрыхляющая МО}$$

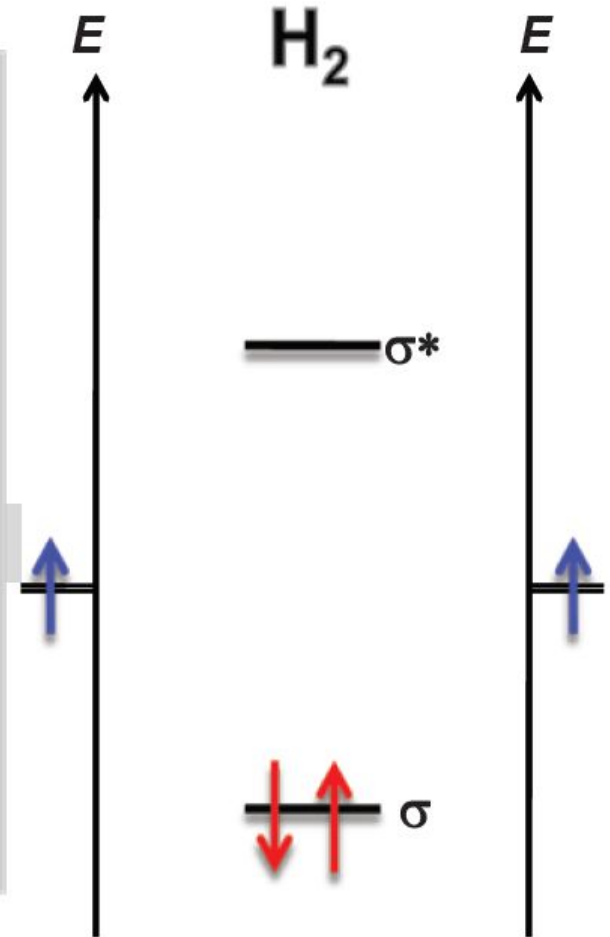
**Связывание:** положительное перекрывание АО  
конструктивная интерференция

**Разрыхление:** отрицательное перекрывание АО  
деструктивная интерференция

# МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

1. МО образуются при перекрывании АО.
2. Число образующихся МО равно числу АО, принимающих участие в образовании связи.
3. Энергии связывающих МО ниже энергий АО, энергии разрыхляющих МО — выше энергий АО, принимающих участие в образовании связи.
4. Электроны размещаются на МО согласно принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.
5. **Химическая связь между атомами образуется, если число электронов на связывающих МО больше числа электронов на разрыхляющих МО**

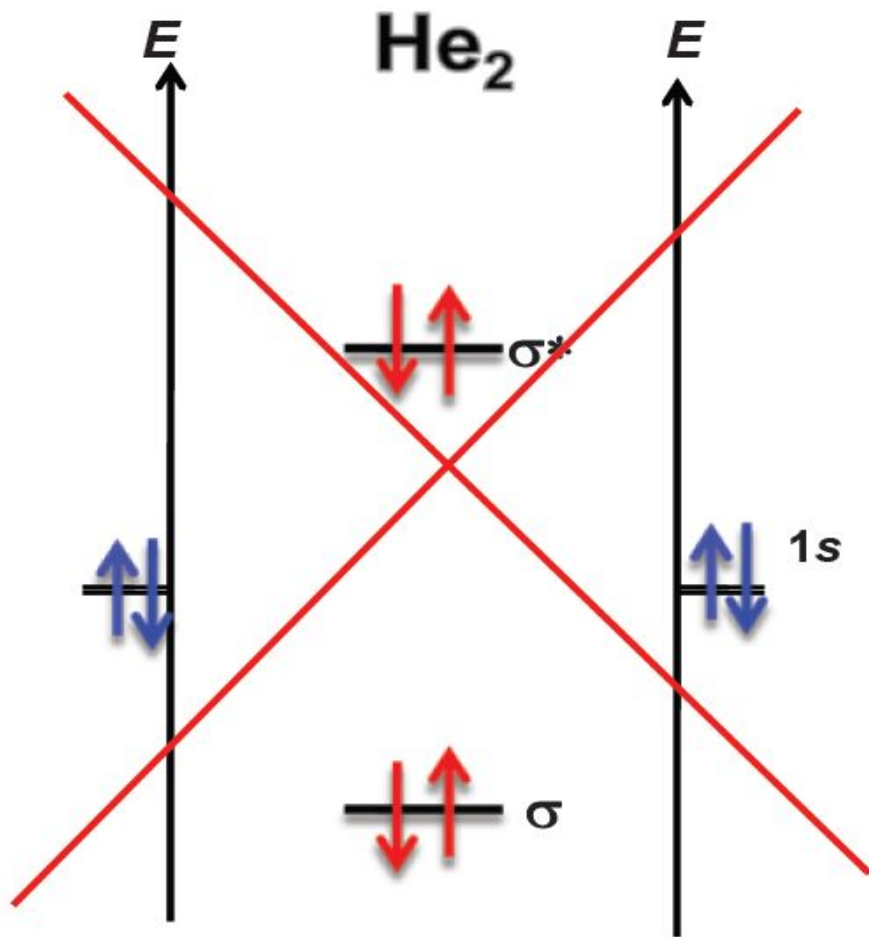
(Кратность связи  $n = \frac{1}{2}(N_{\text{св.}} - N_{\text{разр.}})$ )



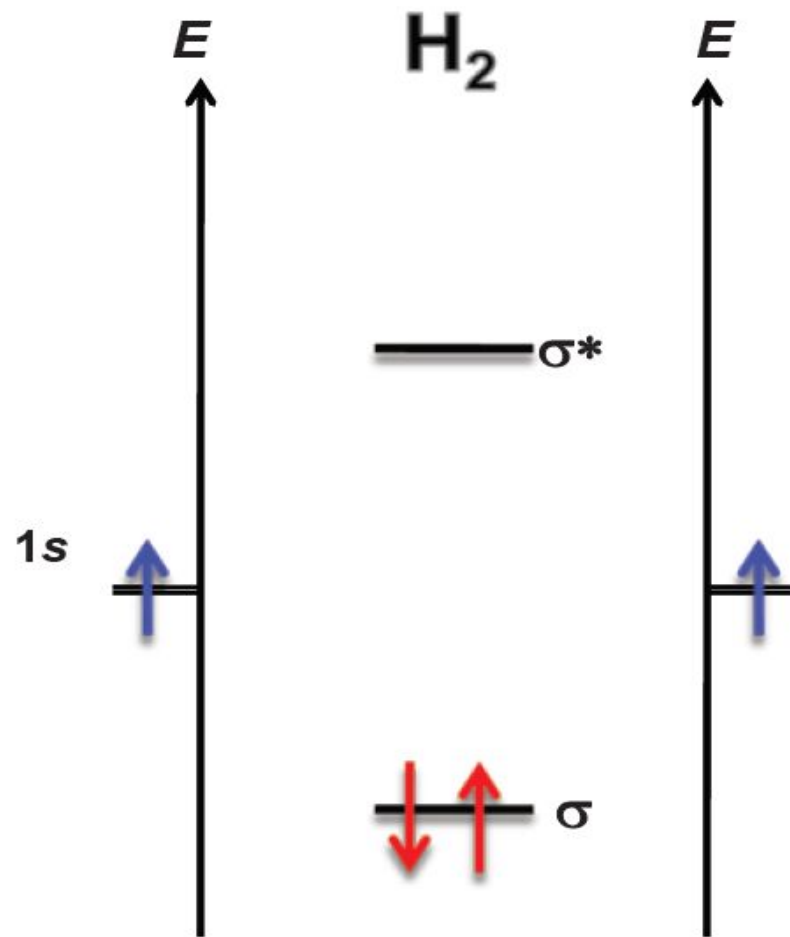
$n = 1$

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

# МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ



$n = 0$



$n = 1$

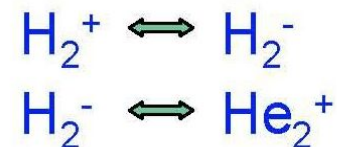
$E_{\text{св.}} = 432 \text{ кДж/моль}$

# МО молекул и ионов 1го периода

Используются правило Хунда и принцип Паули

	$H_2^+$	$H_2$	$H_2^-$	$E$	$He_2^+$	$He_2$
$2\sigma (\sigma^*)$	—	—	↑		↑	↑↓
$1\sigma (\sigma_{CB})$	↑	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓
К.С.	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	0
$d, \text{Å}$	1.06	0.74	1.12		1.08	--
$E, \text{кДж/моль}$	255	435	142		230	--

1. Эффект разрыхления
2. Эффект заряда



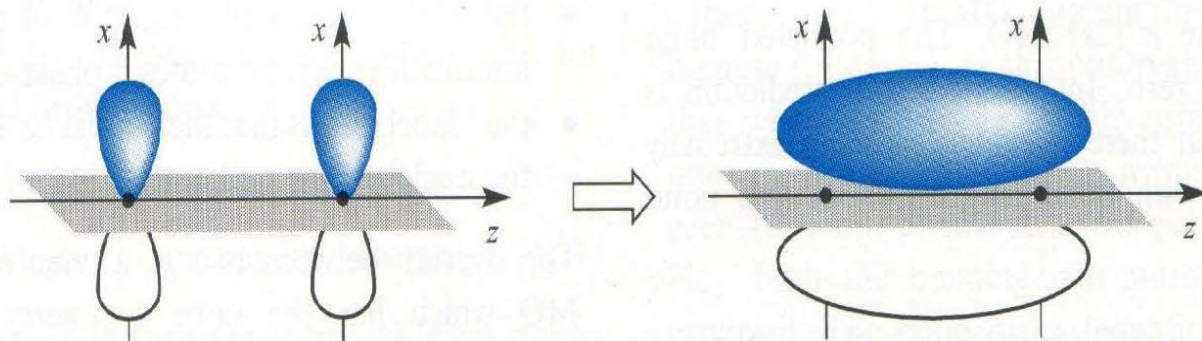
# Образование $\sigma$ и $\pi$ СВЯЗИ

(С учетом взаимодействия  $s$  и  $p$  атомных орбиталей)



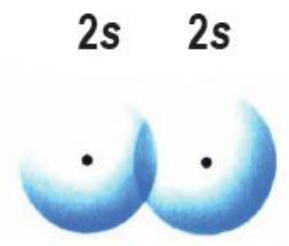
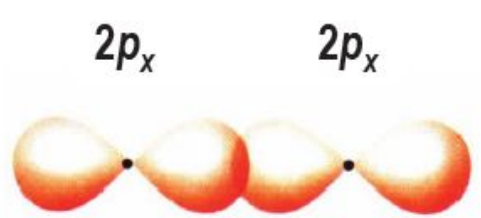
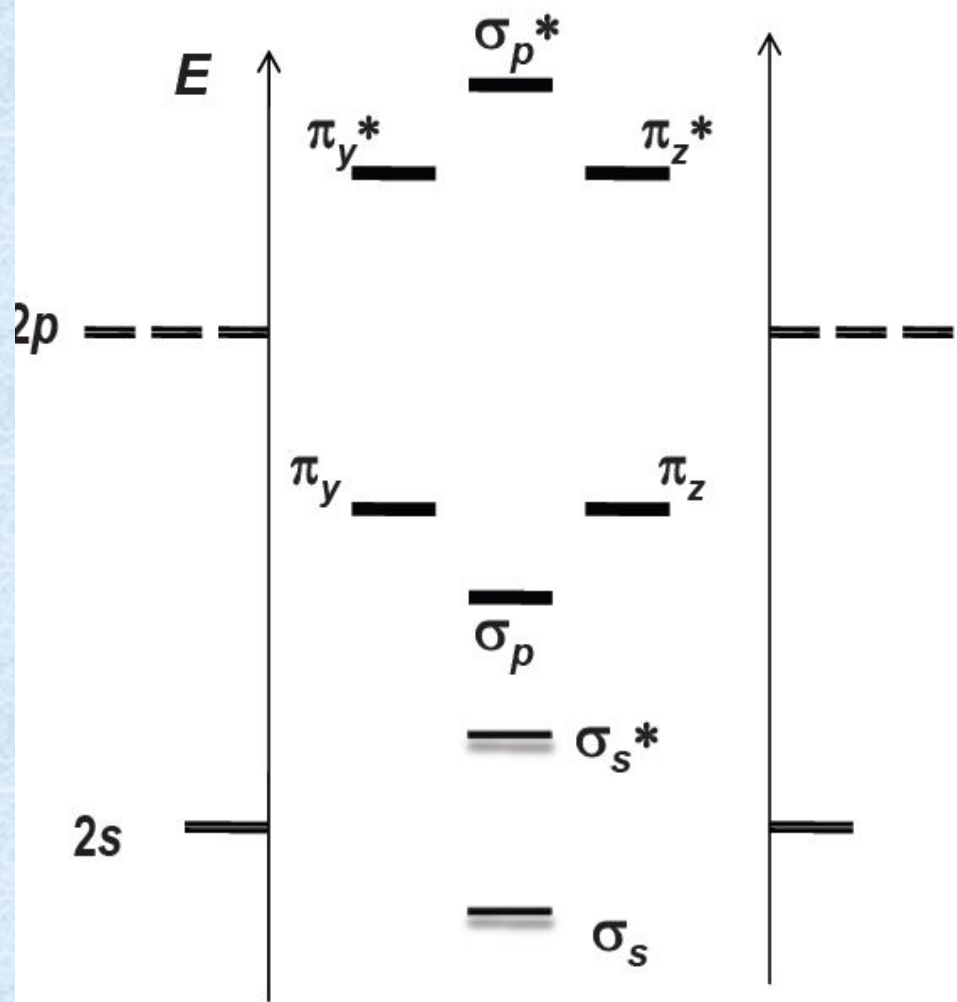
Figure 2-15  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Схема образования  
связывающей  $\pi$  МО в  
результате перекрывания  
двух  $p$  АО

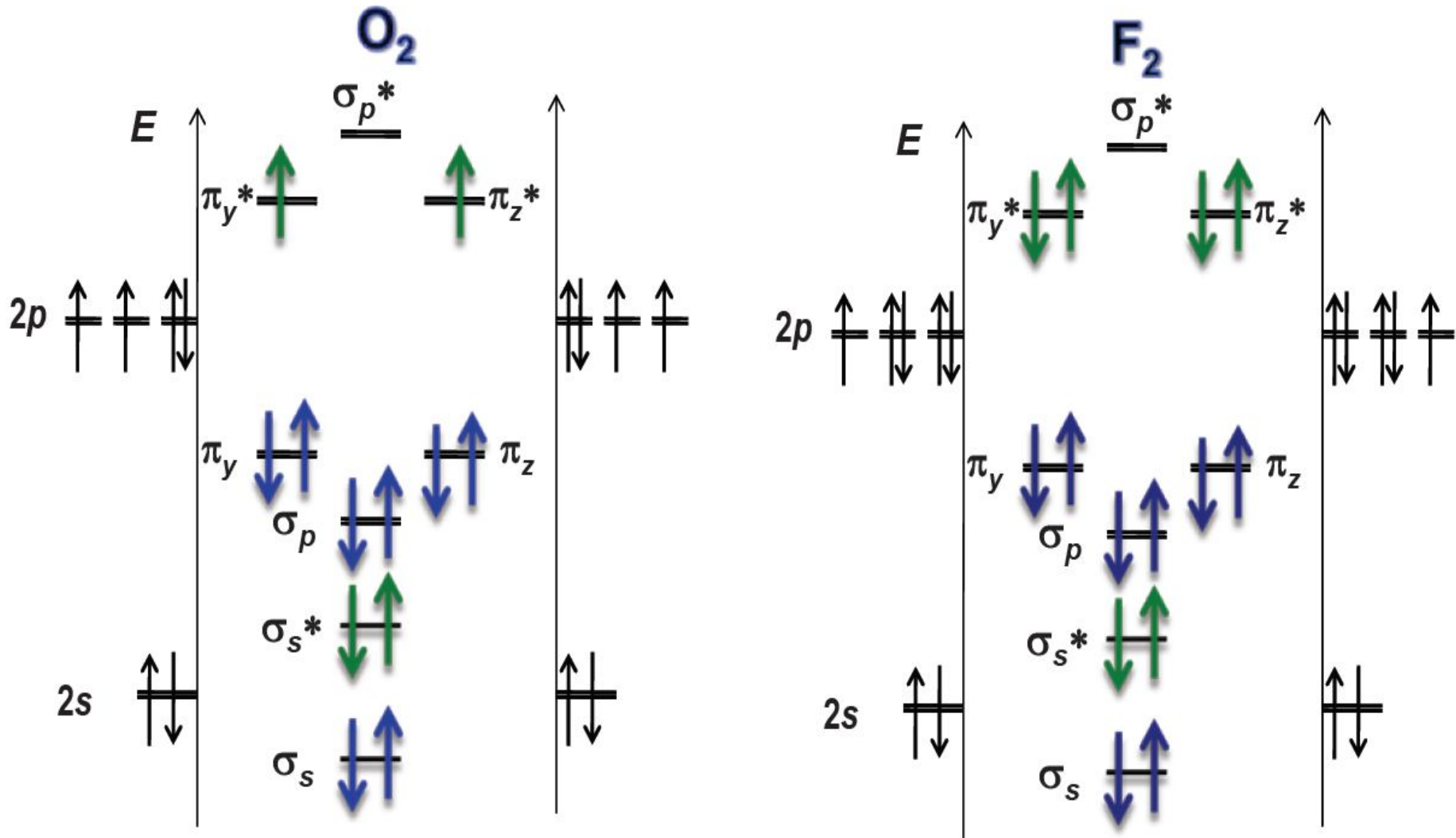


# Энергетическая диаграмма МО гомоядерных молекул 2-го периода ( $E_{2p} - E_{2s} > 15$ эВ)

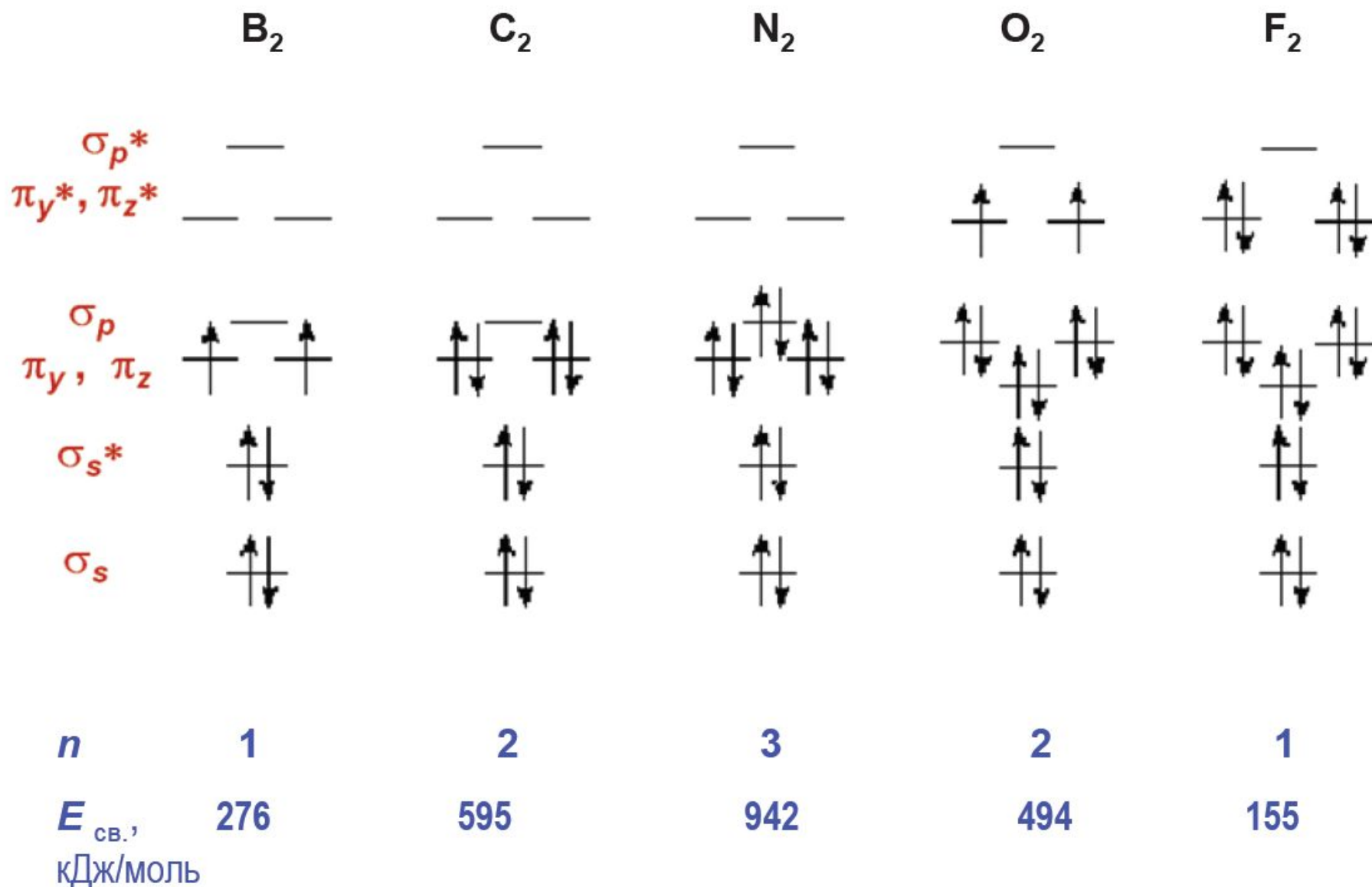
O	17 эВ
F	23 эВ



# Энергетические диаграммы МО $O_2$ и $F_2$



# Энергетические диаграммы МО молекул





# Парамагнитные молекулы и ионы

	$O_2^+$	$O_2$	$O_2^-$	$O_2^{2-}$
$2\sigma_u$	—	—	—	—
$1\pi_g$	— ↑	↑ —	↑ —	↑↓ —
$1\pi_u$	↑↓ —	↑↓ —	↑↓ —	↑↓ —
$2\sigma_g$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$1\sigma_u$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$1\sigma_g$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
К.С.	2.5	2	1.5	1
d, Å	1.12	1.21	1.32	1.49
E, кДж/моль	629	494	394	210

Невозможно объяснить из МВС !

# Энергетические диаграммы МО гетероядерных молекул

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

# Гетероатомные молекулы

