

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

Ковалентная связь

Методы описания ковалентной связи:

МВС

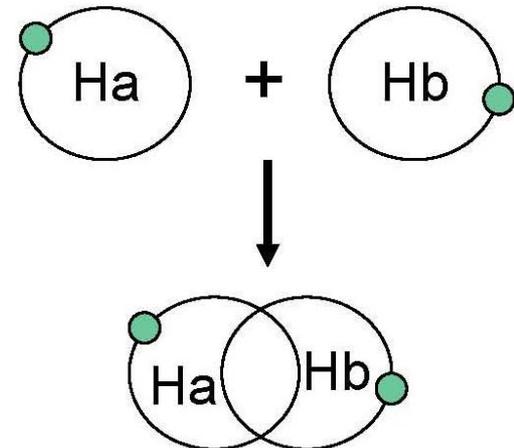
ММО

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

Общий подход:

Волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов

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

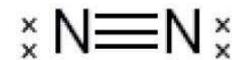


Концепция Льюиса

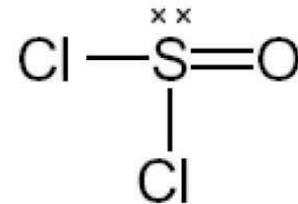
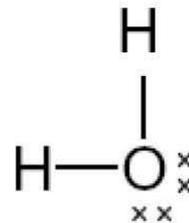
Согласно Льюису:

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



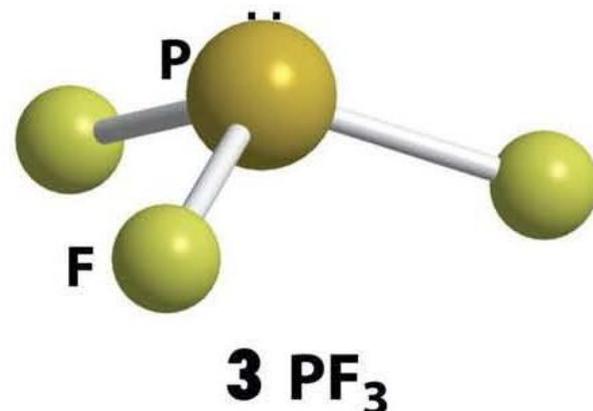
Графическое представление:
структуры Льюиса



Концепция Льюиса

Правило октета:

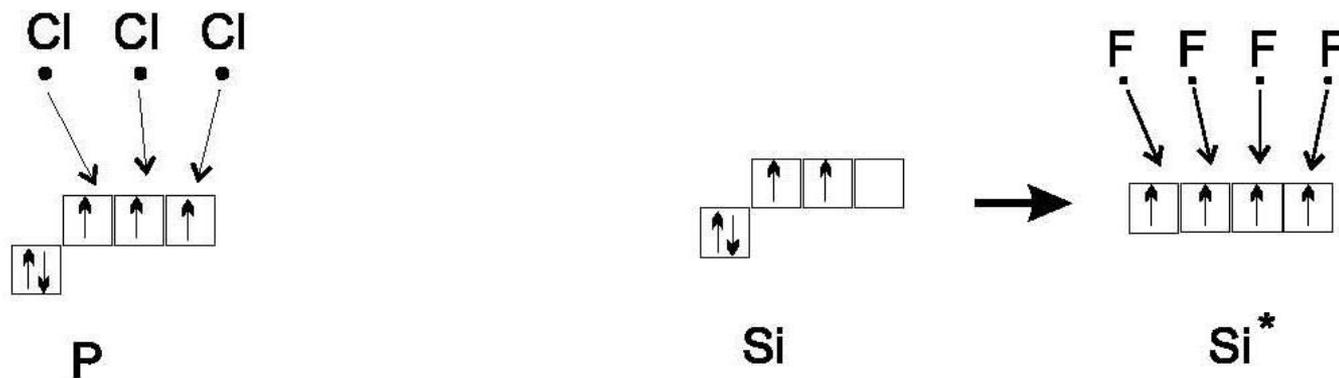
Каждый атом объединяет электроны с соседними атомами, стремясь к достижению **8-электронной** валентной конфигурации



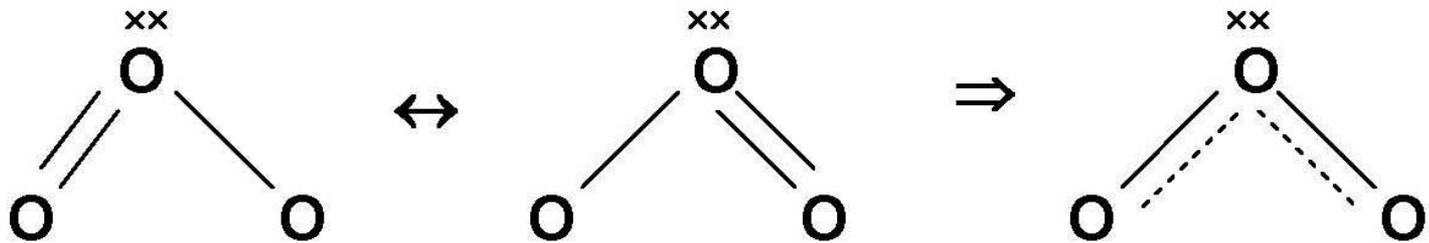
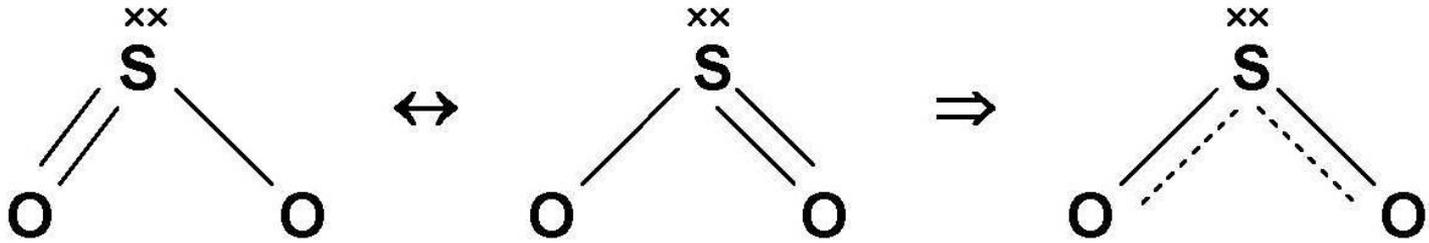
Structure 2.9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by O.I. Shriver, F.W. Atkins, T.L. Durston, J.F. Keeler, M.T. Wells and F.A. Armstrong

Насыщаемость связи:

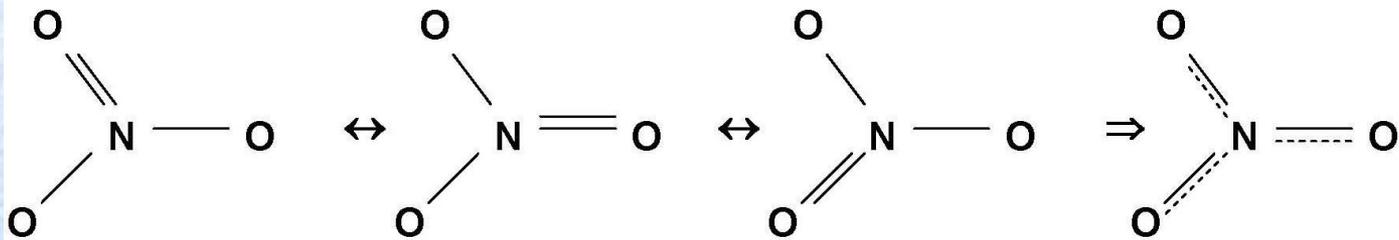
Поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется **октет**



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)

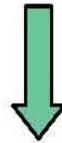
Основные положения:

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

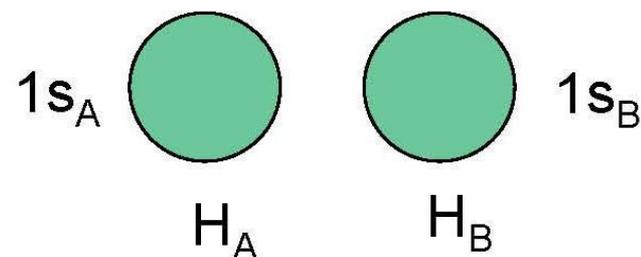
Связывающие и разрыхляющие МО

Для молекулы H_2

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

$$c_A = c_B = 1$$

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



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

$$c_A = 1; c_B = -1$$

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

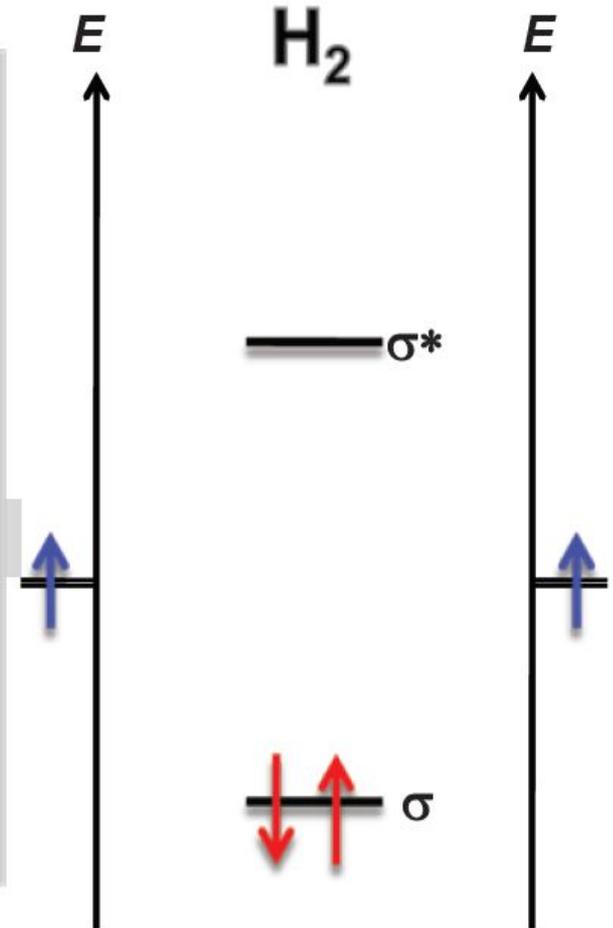
Связывание: положительное перекрывание АО
конструктивная интерференция

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**

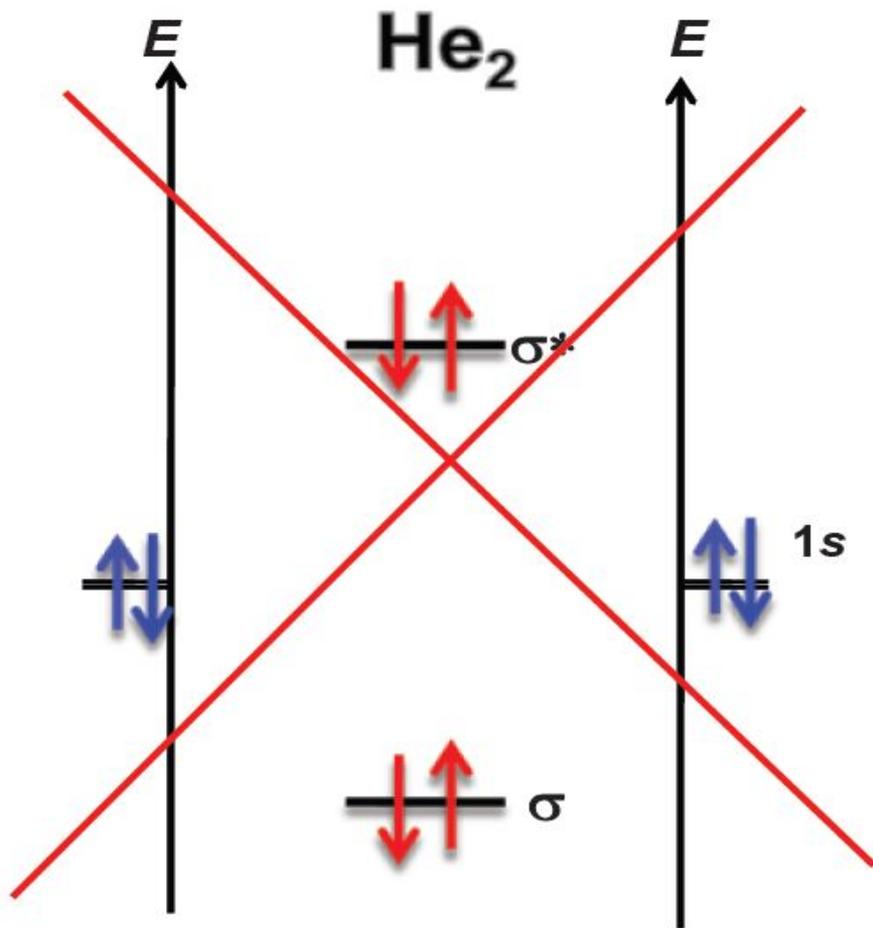
(Кратность связи $n = \frac{1}{2}(N_{\text{св.}} - N_{\text{разр.}})$)



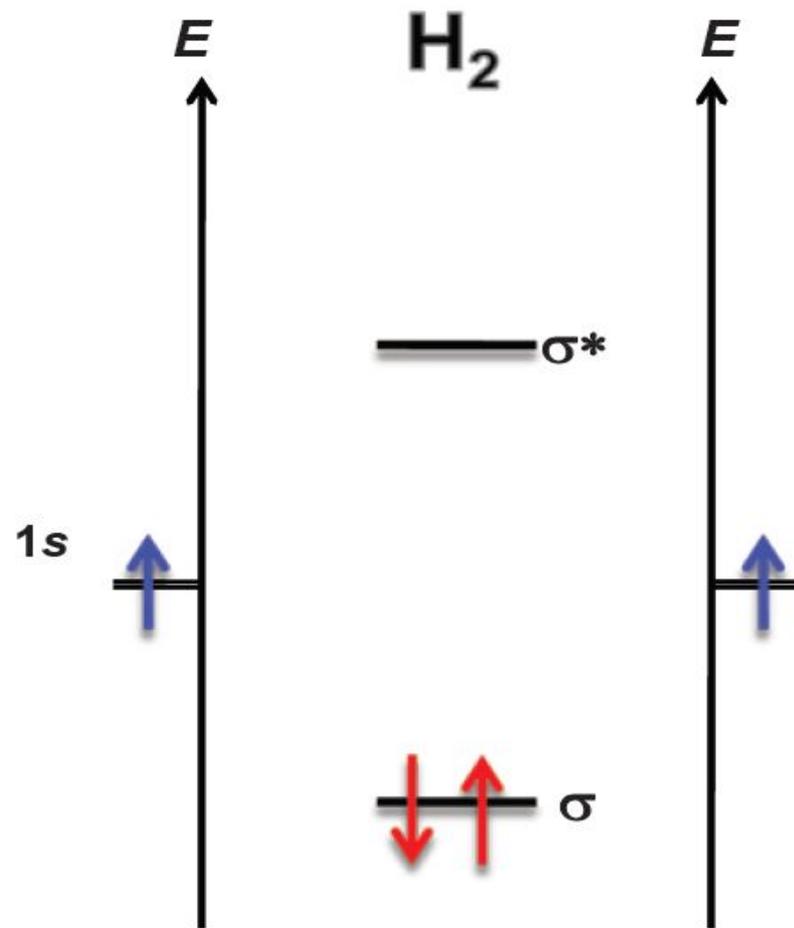
$$n = 1$$

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

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ



$n = 0$



$n = 1$

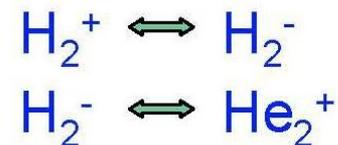
$E_{\text{св.}} = 432 \text{ кДж/моль}$

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



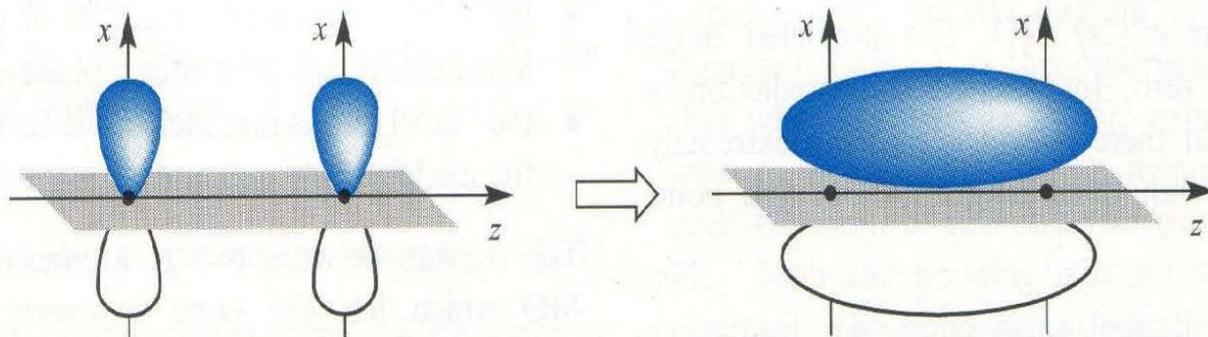
Образование σ и π СВЯЗИ

(С учетом взаимодействия s и p атомных орбиталей)



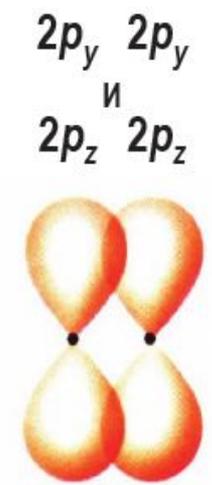
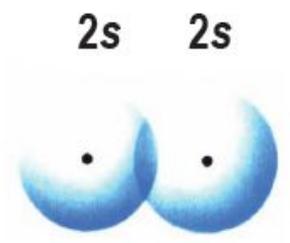
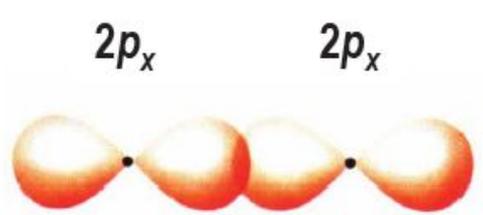
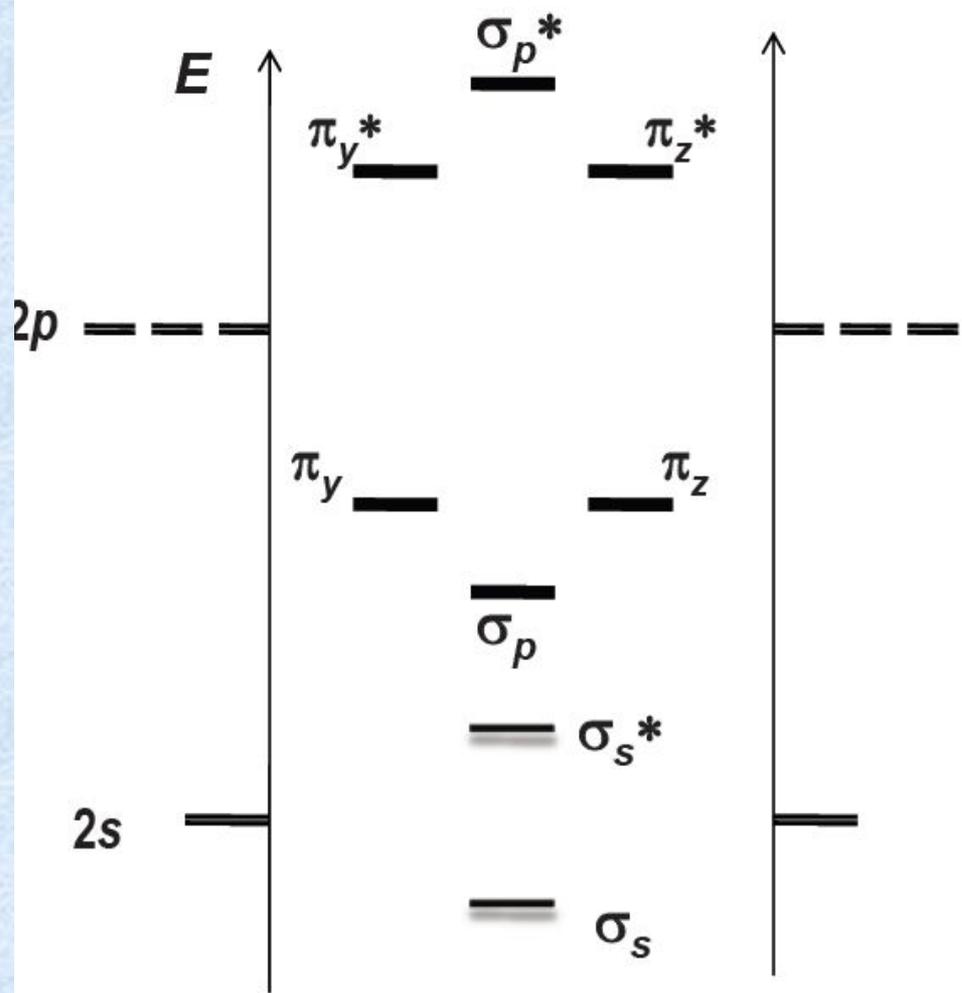
Figure 2-15
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Схема образования
связывающей π МО в
результате перекрывания
двух p АО

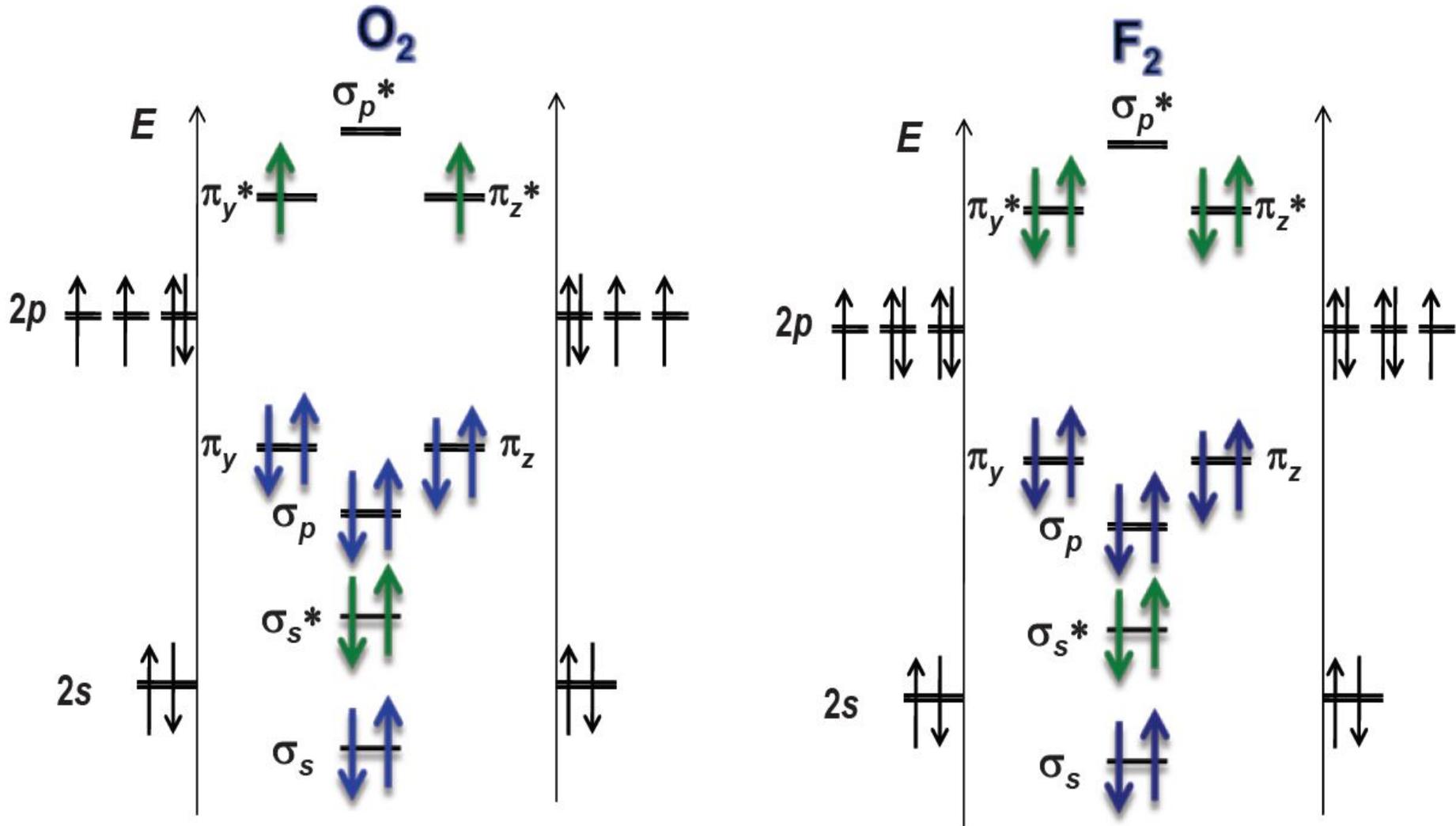


Энергетическая диаграмма МО гомоядерных молекул 2-го периода ($E_{2p} - E_{2s} > 15$ эВ)

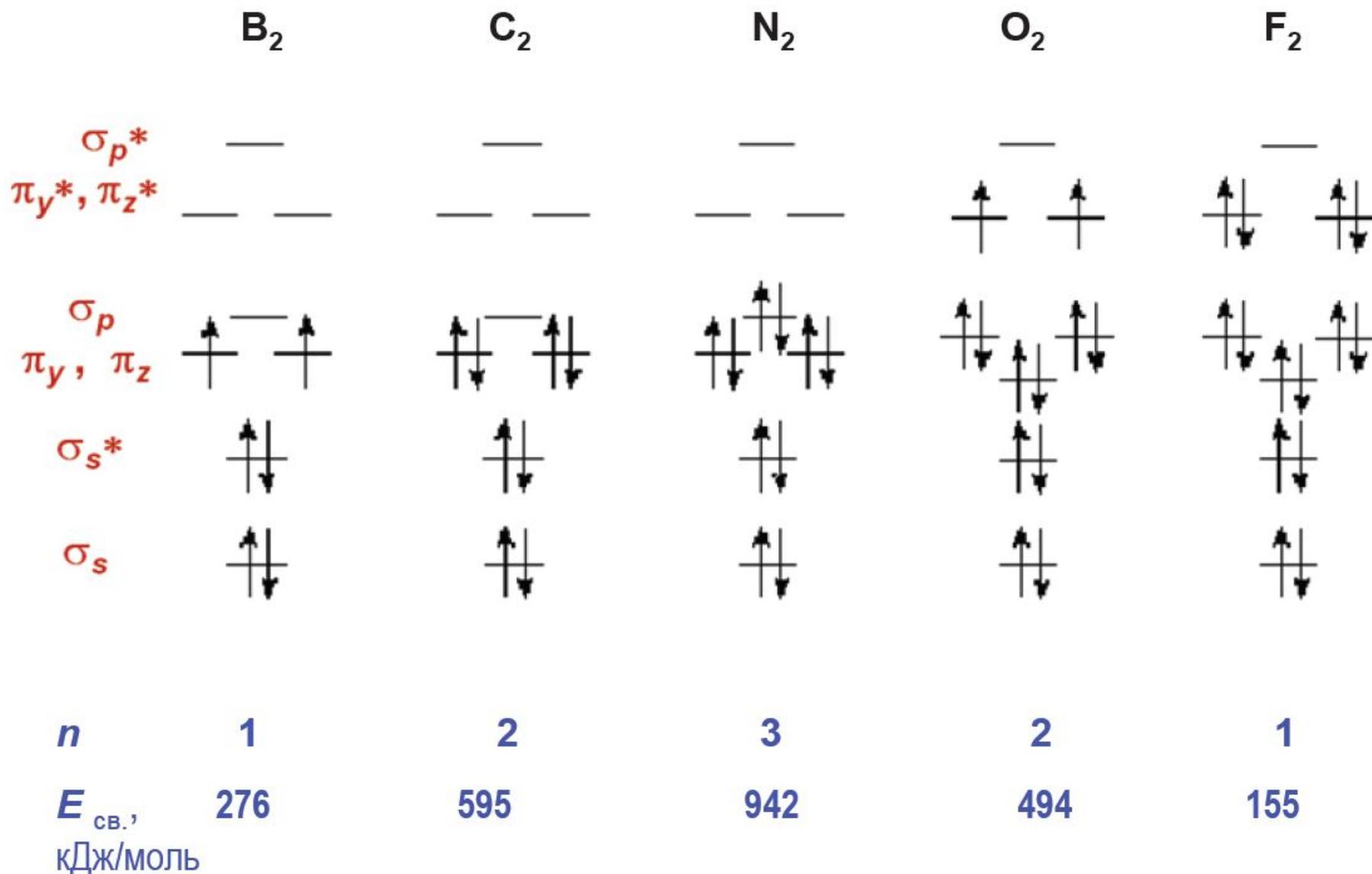
O	17 эВ
F	23 эВ



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

