

Лекция № 11

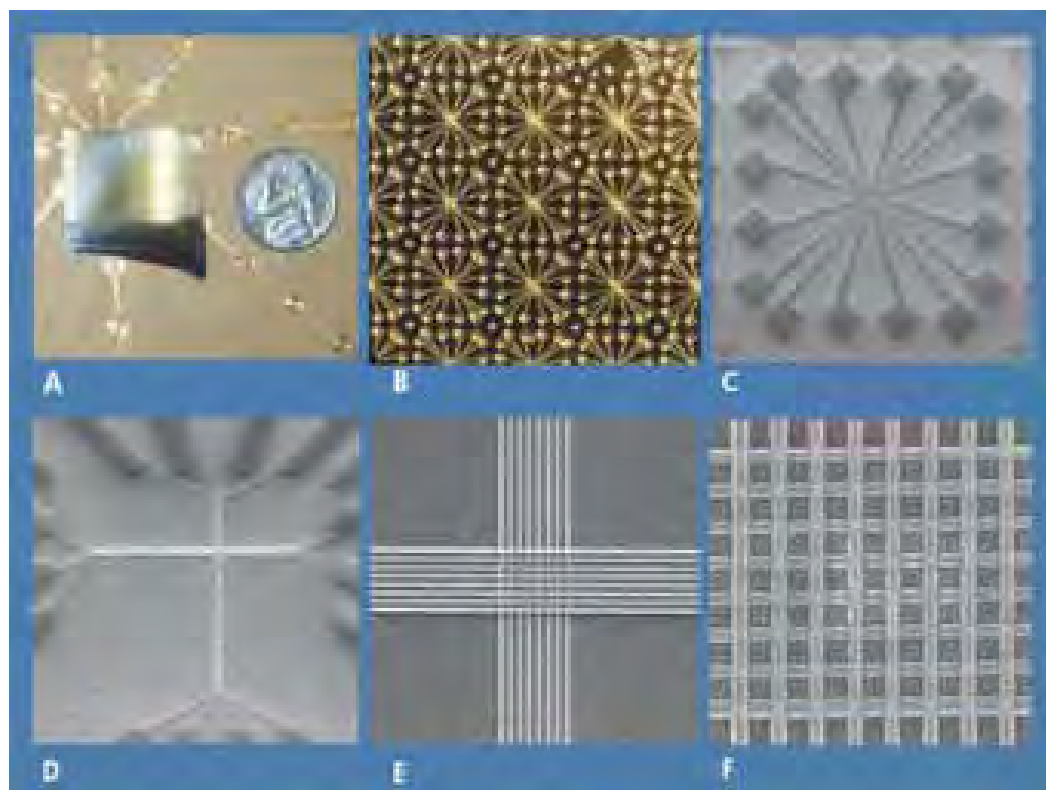
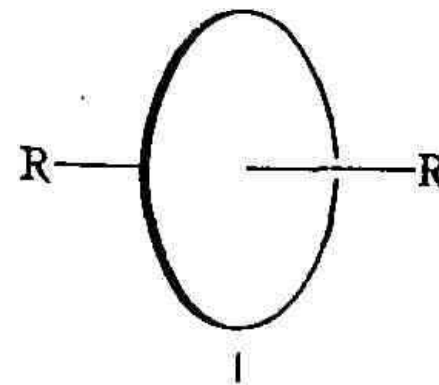
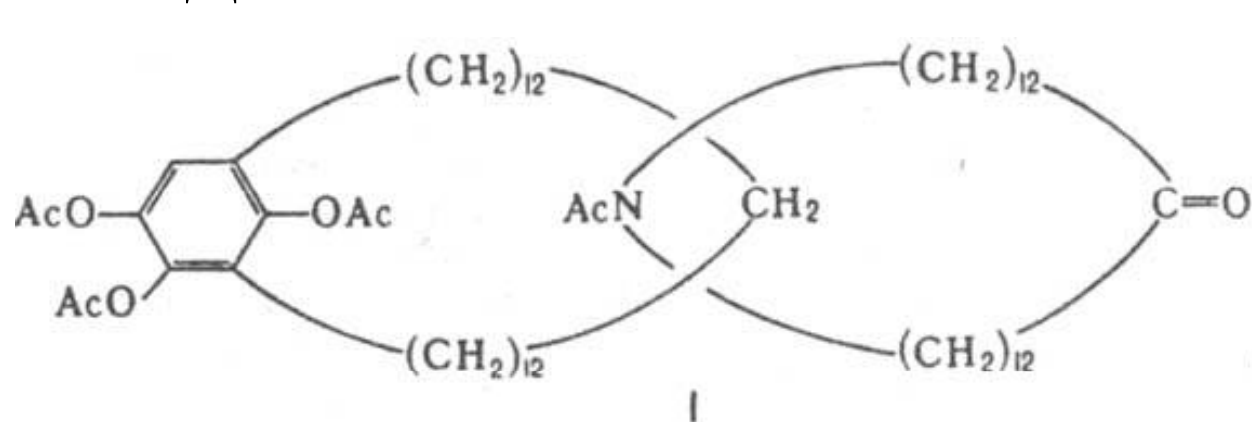
Модели химической связи

«Неорганическая химия» (под. ред. акад. Ю.Д.Третьякова), т.1
Ю.Д.Третьяков, А.В.Шевельков – материалы лекций

Из ~110 химических элементов в состоянии одноатомного пара стабильны He, Ne, Ar, Kr, Xe. Свободные атомы других элементов образуют молекулы или кристаллы. Причина - их относительная нестабильность и стремление к минимуму энергии.

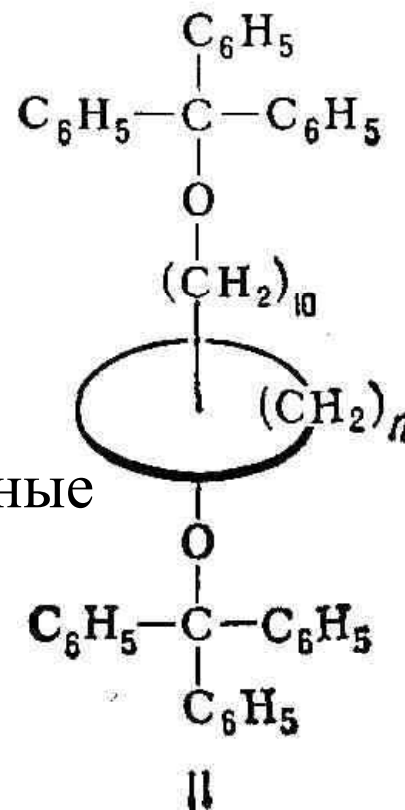
Образование более стабильной системы при сближении одинаковых или различных атомов – химическая связь.

Соединения «без» химической связи



Катенаны
Ротаксаны

Молекулярные
триггеры



Общие положения

Химическая связь – это совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов или ионов.

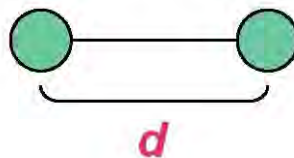
Химическая связь – это результат одновременного действия притяжения и отталкивания сближающихся атомов

Притяжение – а) электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами или частичными (эффективными) зарядами, б) электронное взаимодействие с образованием связывающих орбиталей, в) дисперсионные (дипольные) силы.

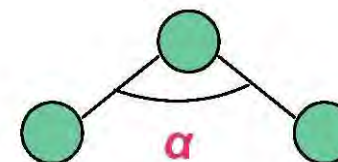
Отталкивание – а) электростатическое взаимодействие одноименно заряженных ионов или частичных зарядов, б) электронное взаимодействие замкнутых оболочек, в) электростатическое отталкивание сблизившихся ядер.

Параметры химической связи

1. Длина связи



2. Валентный угол



3. Энергия связи $E = -D$

4. Распределение e^- -плотности

Оптимальная длина связи и
потенциальная энергия молекулы

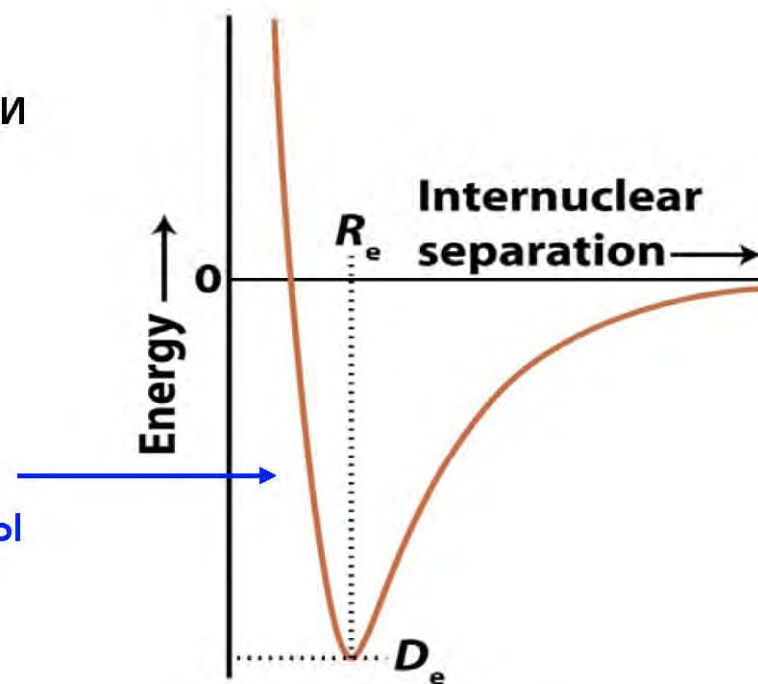


Figure 2-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Силы, объединяющие атомы в молекулы

1. Электростатические взаимодействия:

взаимодействия зарядов

2. Ковалентные взаимодействия:

перераспределение электронной плотности

3. Дипольное взаимодействие:

ван-дер-ваальсовы силы

1	—————>	Ионная связь
2	—————>	Ковалентная связь
3	—————>	Ван-дер-ваальсова связь

Распределение электронной плотности

Химическая связь характеризуется распределением электронной плотности вблизи ядер, образующих молекулу

Распределение электронной плотности описывается уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = (\hbar^2/8\pi^2m) \cdot (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$$

Оператор Гамильтона
(гамильтониан)

Решить уравнение Шредингера – найти Ψ и значение её E

Точное решение существует только для H_2^+

Для более сложных систем – выбор приближений

Ковалентная связь

Методы описания ковалентной связи:

МВС

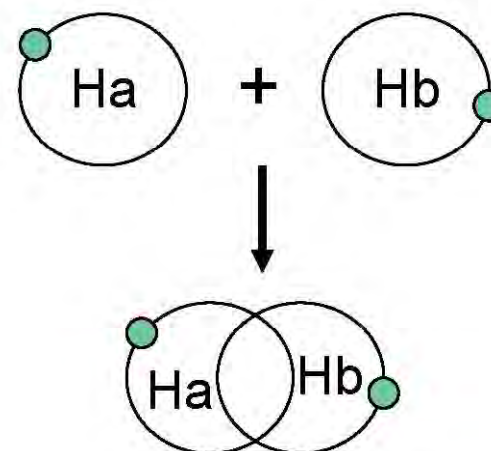
ММО

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

Общий подход:

Волновая функция электронной пары есть наложение волновых функций отдельных фрагментов

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



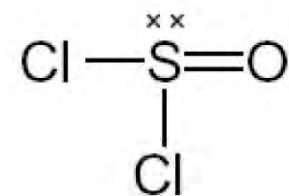
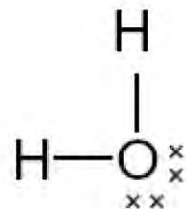
Концепция Льюиса

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

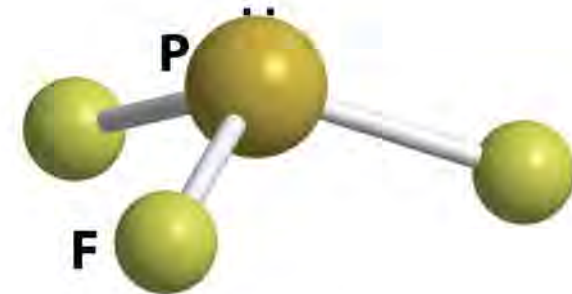
Графическое представление:
структуры Льюиса



Концепция Льюиса

Правило октета:

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

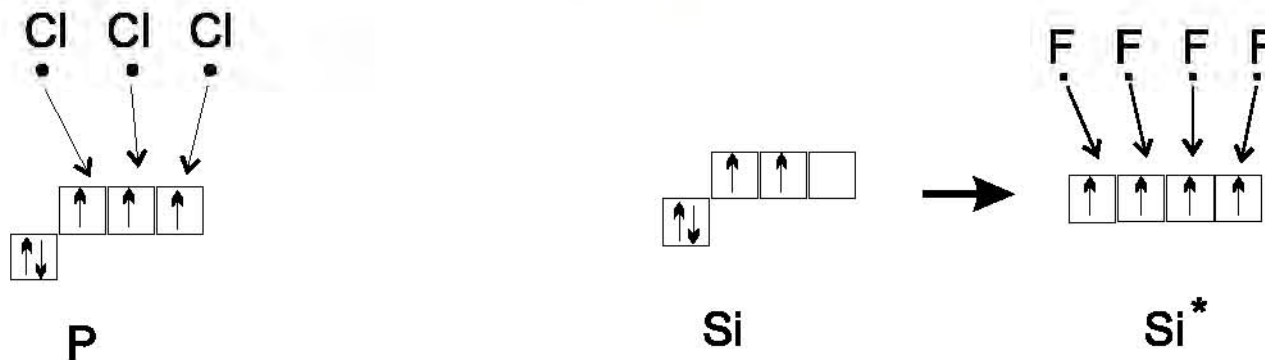


3 PF₃

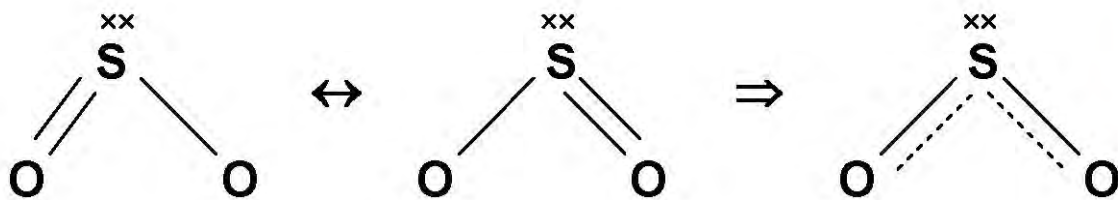
Section 2.6
Steven S. Zumdahl, Chemistry, Fourth Edition
© 2004 Houghton Mifflin Company, a division of Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company

Насыщаемость связи:

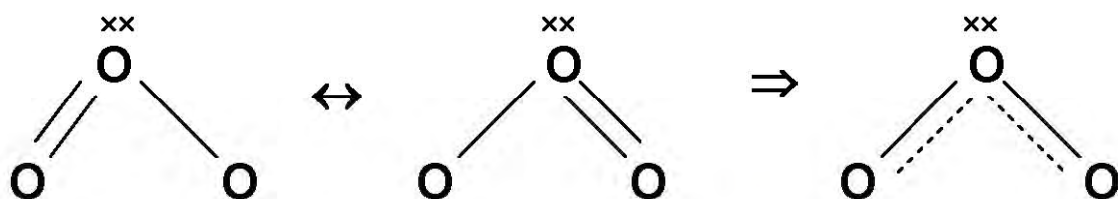
Поделенные электронные пары образуются до тех пор, пока не реализуется **октет**



Резонанс

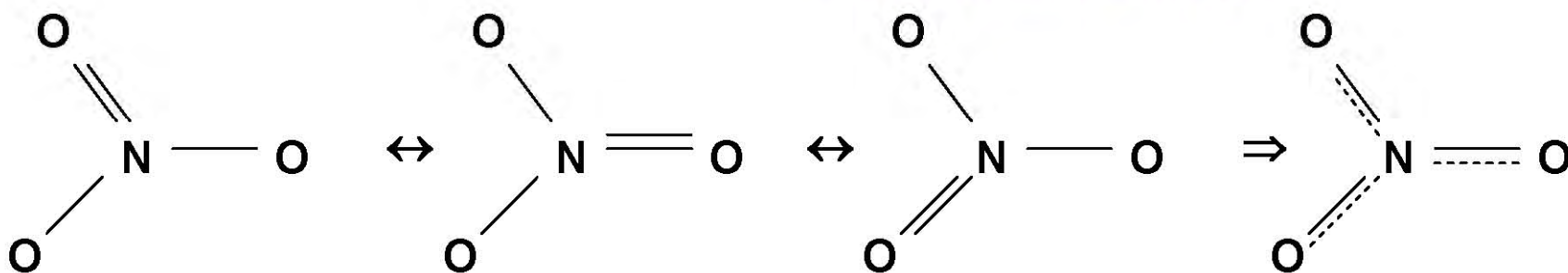


Всегда ли верна
схема Льюиса ?

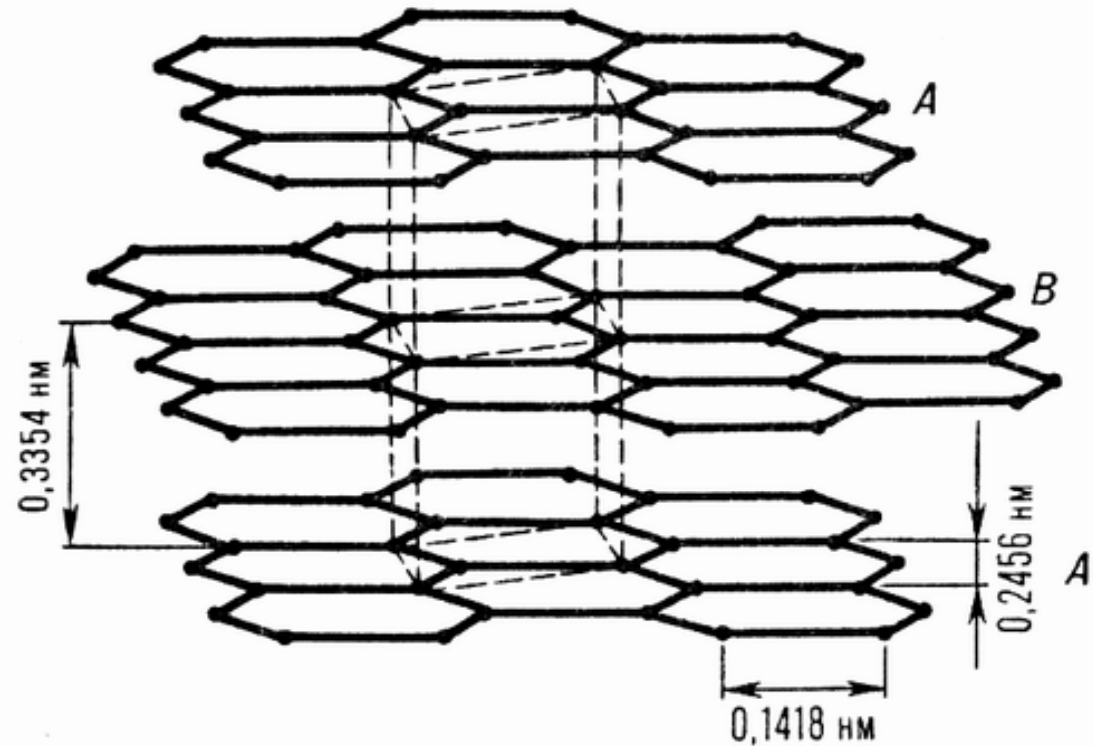


Примеры:
 SO_2 , O_3 , NO_3^-

Наименьшая энергия !



Нобелевская премия 2010 г.



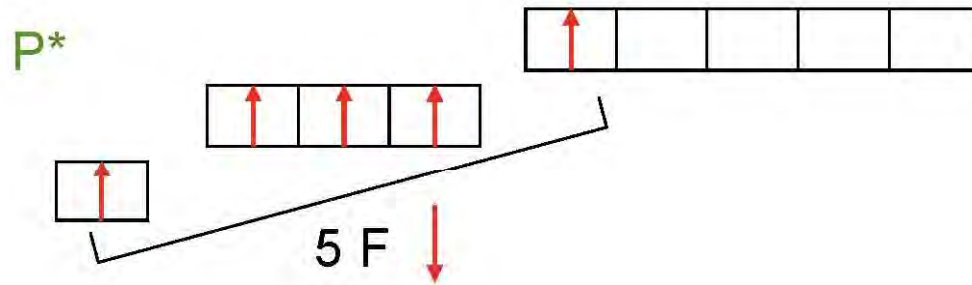
Нано листок. р.м.с
Костюк Нина

Графит - Графен

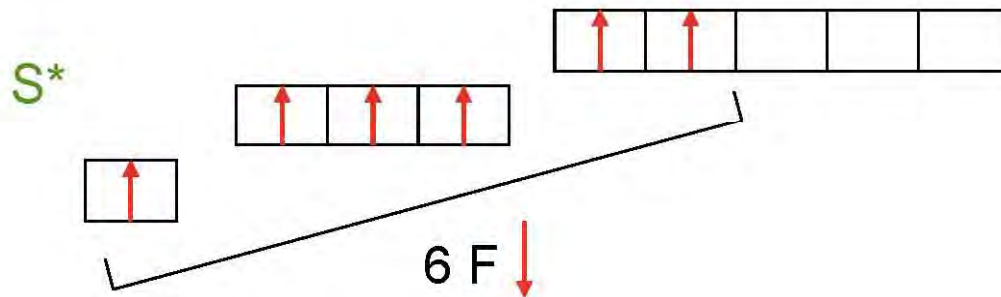


Гипервалентность

Молекулы, для образования которых недостаточно валентных орбиталей центрального атома, называются гипервалентными.



тригональная
бипирамида



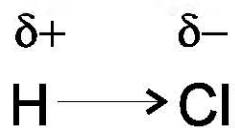
октаэдр

Поляризуемость связи

Когда химическая связь образуется между элементами с разной электроотрицательностью, электронная плотность между атомами смещена в сторону более **электроотрицательного** атома.

Такая связь называется **полярной**.

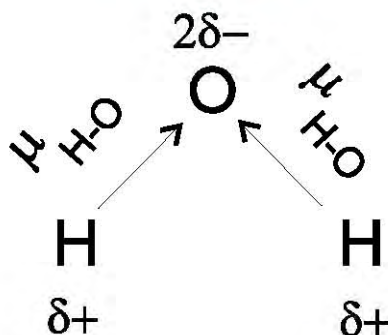
Перераспределение электронной плотности приводит к возникновению **частичных зарядов** на атомах



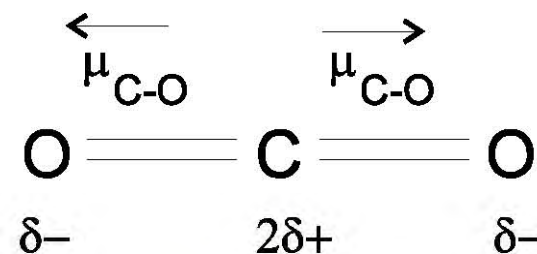
$$\mu_{\text{H-Cl}}$$

$$\delta = 0.18$$

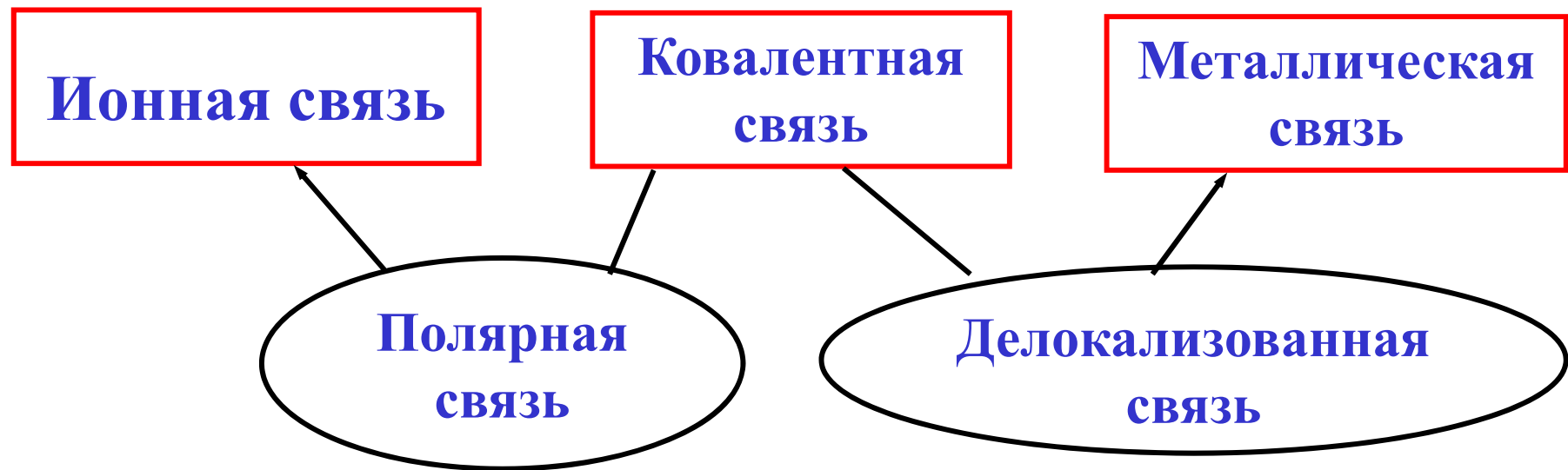
$$D > 0$$



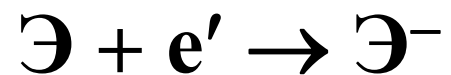
$$D > 0$$



$$D = 0$$



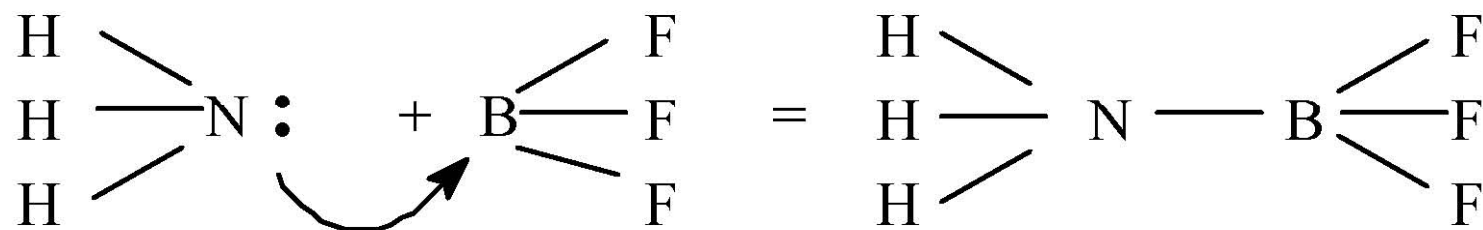
I_1 (эВ, кДж/моль)



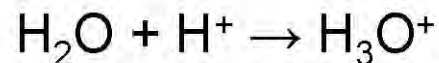
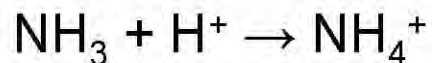
E (кДж/моль)

Донорно-акцепторное взаимодействие

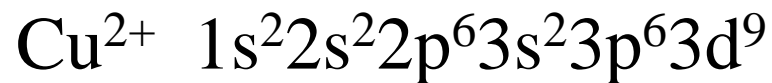
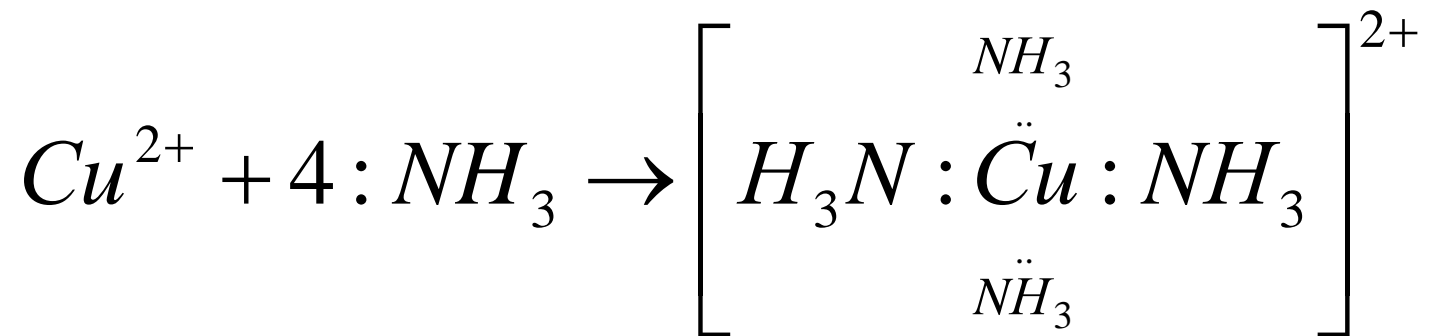
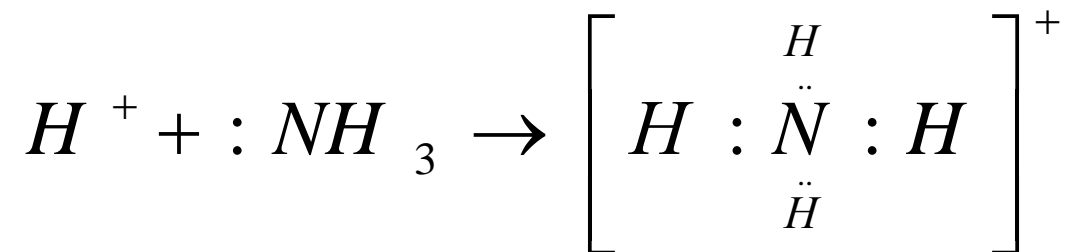
Донорно-акцепторным называется взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы со свободной орбиталью атома другой молекулы.



донор предоставляет электронную пару,
акцептор – свободную орбиталь



Донорно-акцепторная связь



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)

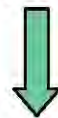
Основные положения:

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

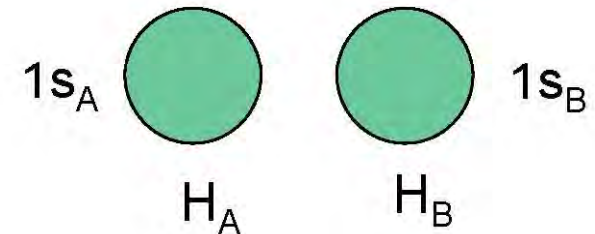
$|\varphi_i|^2$ – вероятность распределения электрона i -го атома в молекуле

Связывающие и разрыхляющие МО

Для молекулы H_2

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

$\Psi_+ = \varphi_A + \varphi_B$ *связывающая МО*



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

$\Psi_- = \varphi_A - \varphi_B$ *разрыхляющая МО*

Связывание: положительное перекрывание АО
конструктивная интерференция

Разрыхление: отрицательное перекрывание АО
деструктивная интерференция

Диаграмма МО молекулы H₂

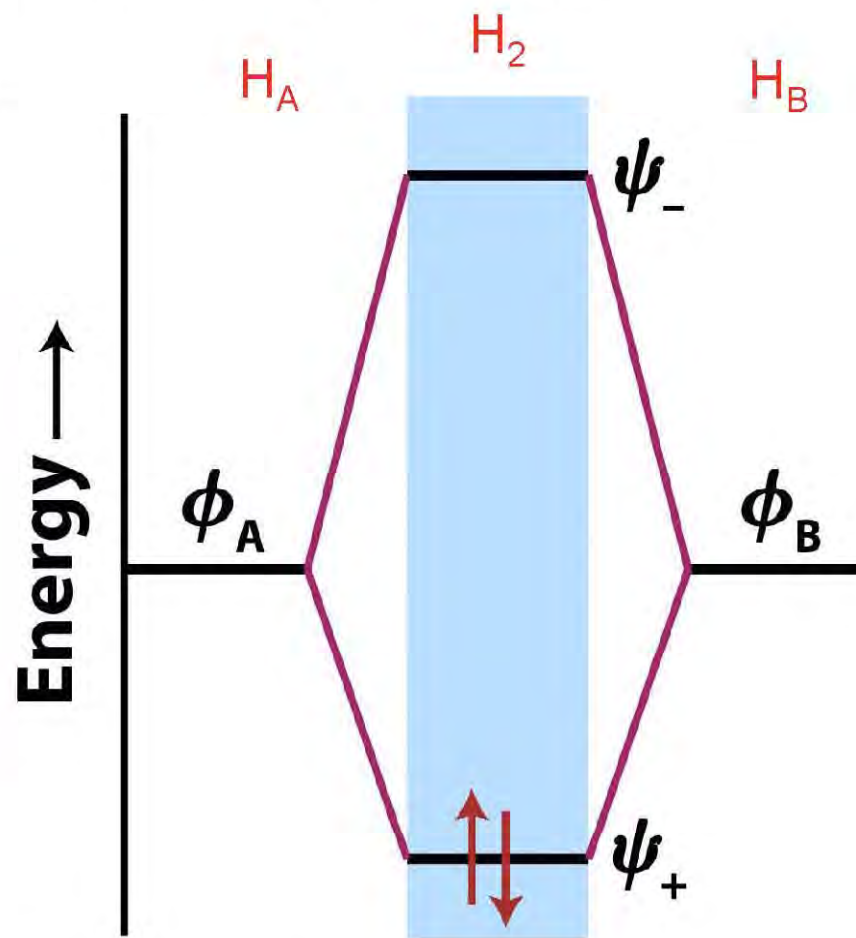
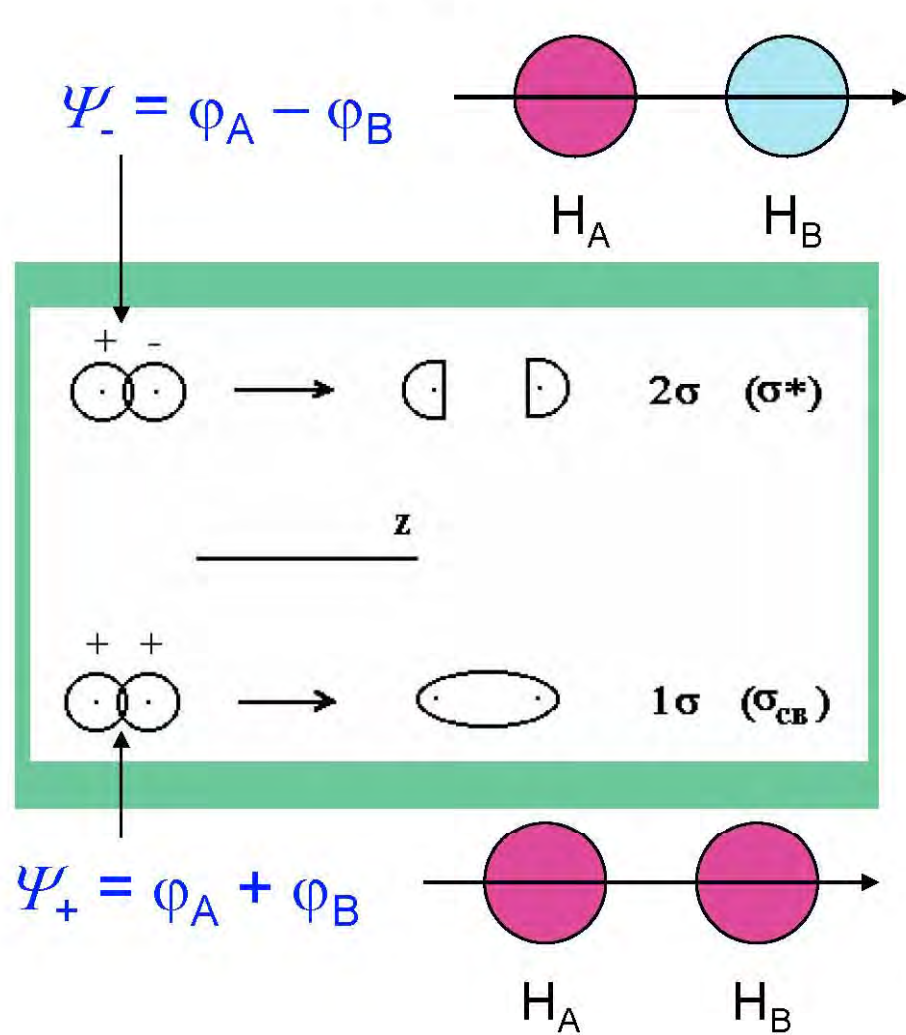


Figure 2-12
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

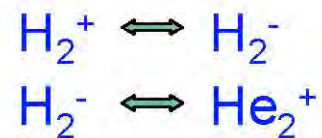
$$\text{K.C.} = (n_b - n_a)/2; \quad = 1 (\text{H}_2)$$

МО молекул и ионов 1го периода

Используются правило Хунда и принцип Паули

	H_2^+	H_2	H_2^-	E	He_2^+	He_2
$2\sigma (\sigma^*)$	—	—	↑		↑	↑↓
$1\sigma (\sigma_{св})$	↑	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓
К.С.	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	0
d, Å	1.06	0.74	1.12		1.08	--
E, 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)

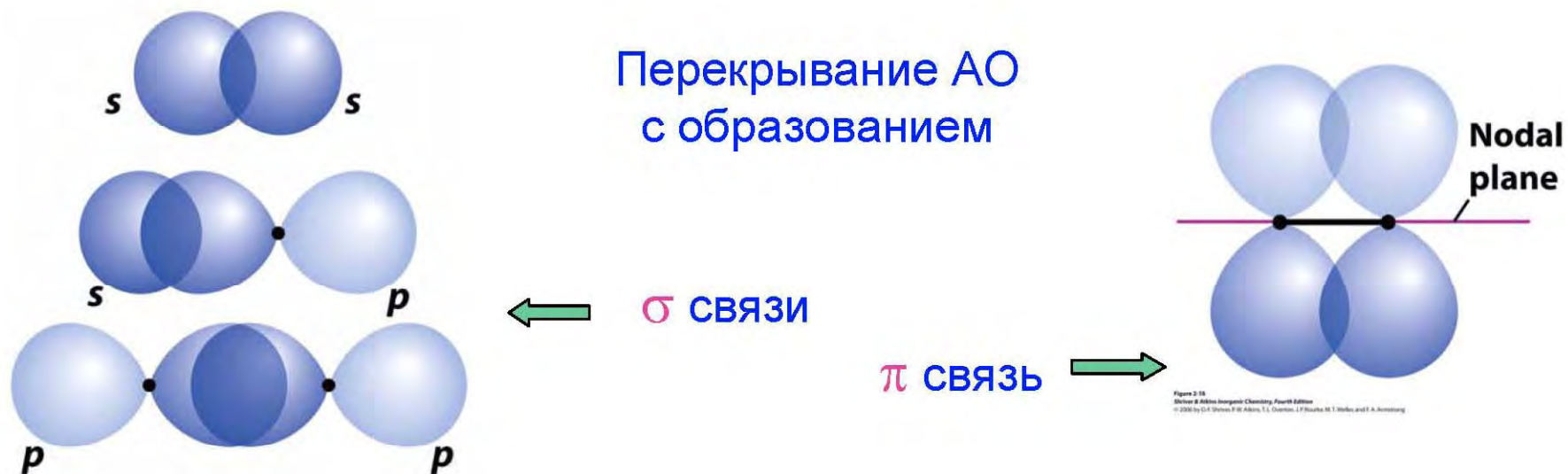
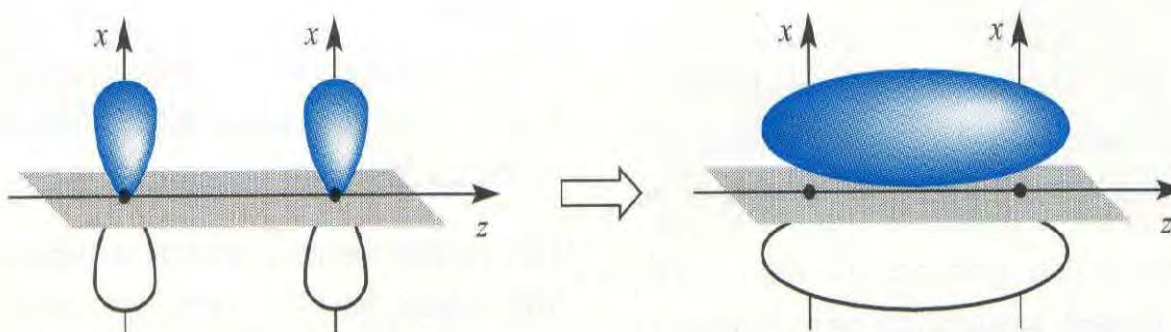


Figure 2-15
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. T. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rouker, M. T. Webber, and F. A. Armstrong

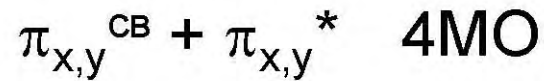
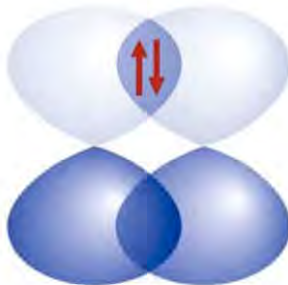
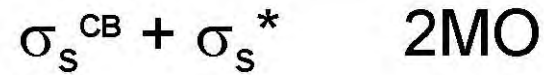
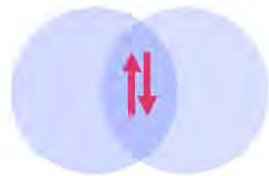
Схема образования
связывающей π МО в
результате перекрывания
двух p АО



МО молекулы F₂

Только валентные орбитали !

F₂ 2 атома F (2s²2p⁵)



Всего 8 МО, 14 e⁻

Figure 2-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by CUP, Pearson Education, Inc. All rights reserved.

Figure 2-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by CUP, Pearson Education, Inc. All rights reserved.

Диаграмма МО молекулы F₂

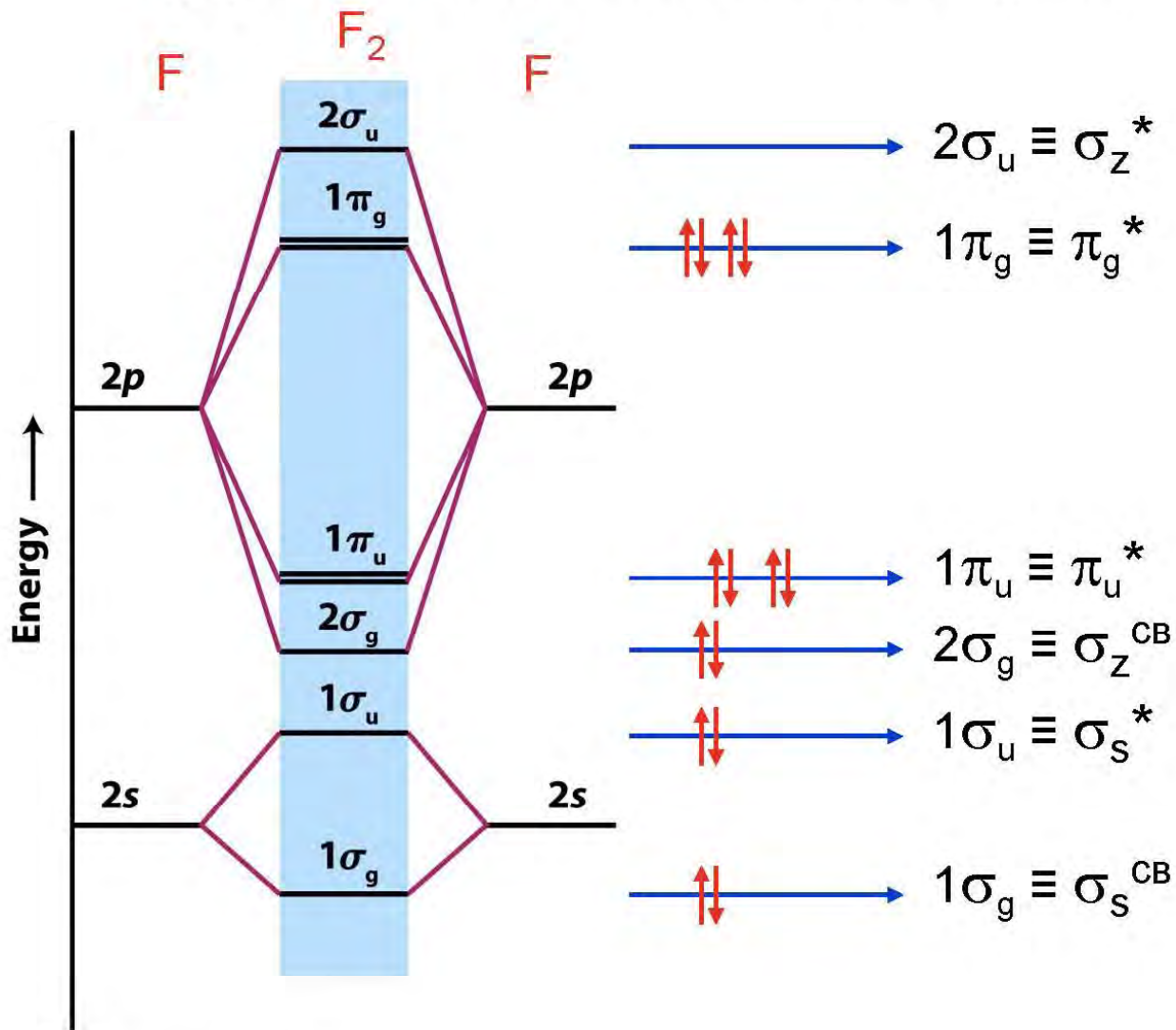


Figure 2-14

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Сравнение диаграмм МО F₂ и N₂

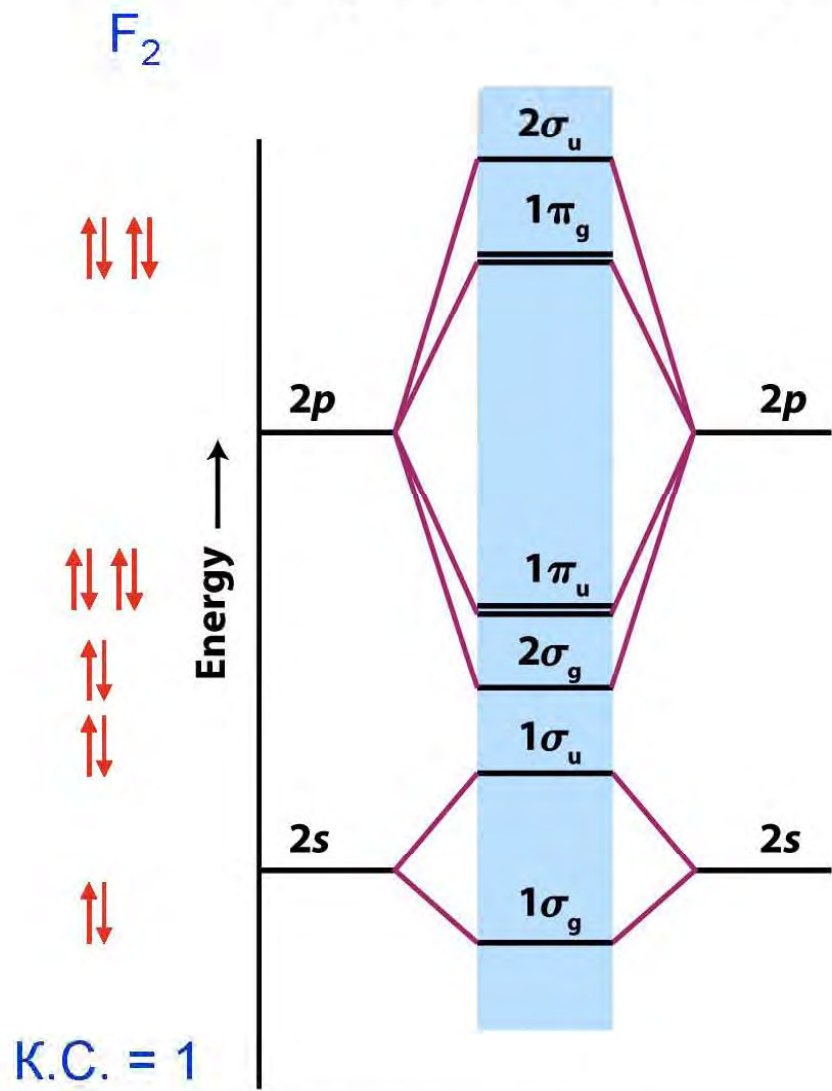


Figure 2-14
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

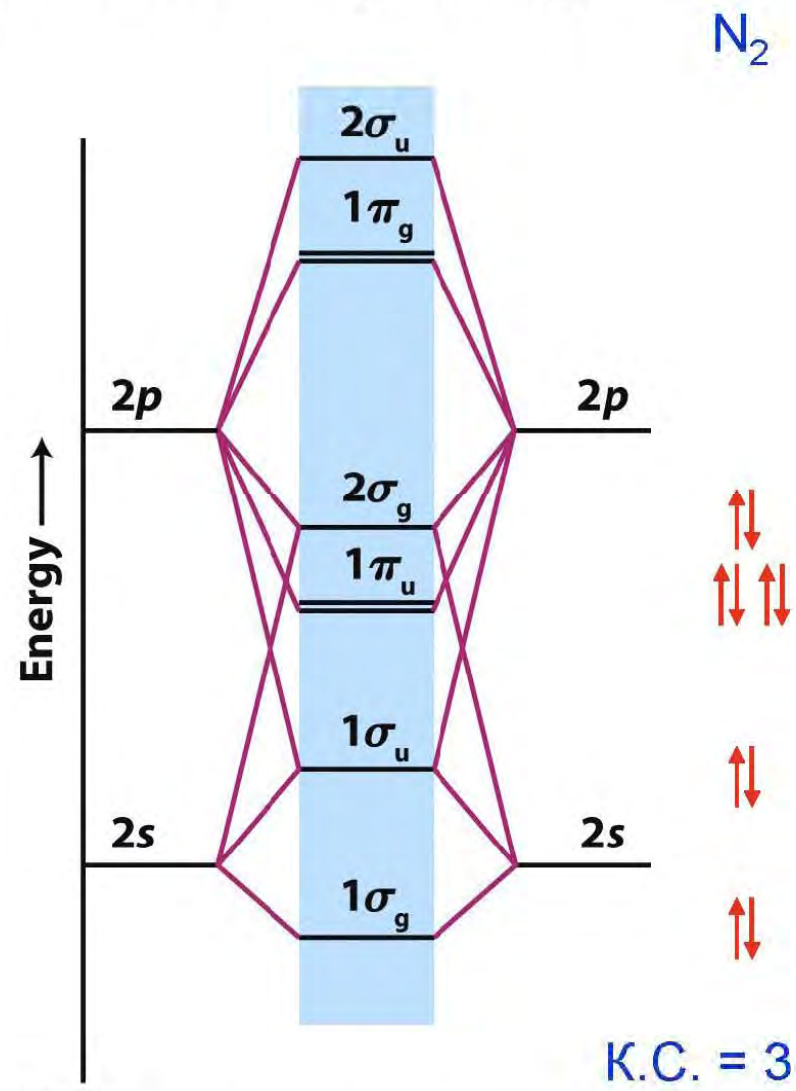


Figure 2-18
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Особенности МО элементов 2го периода

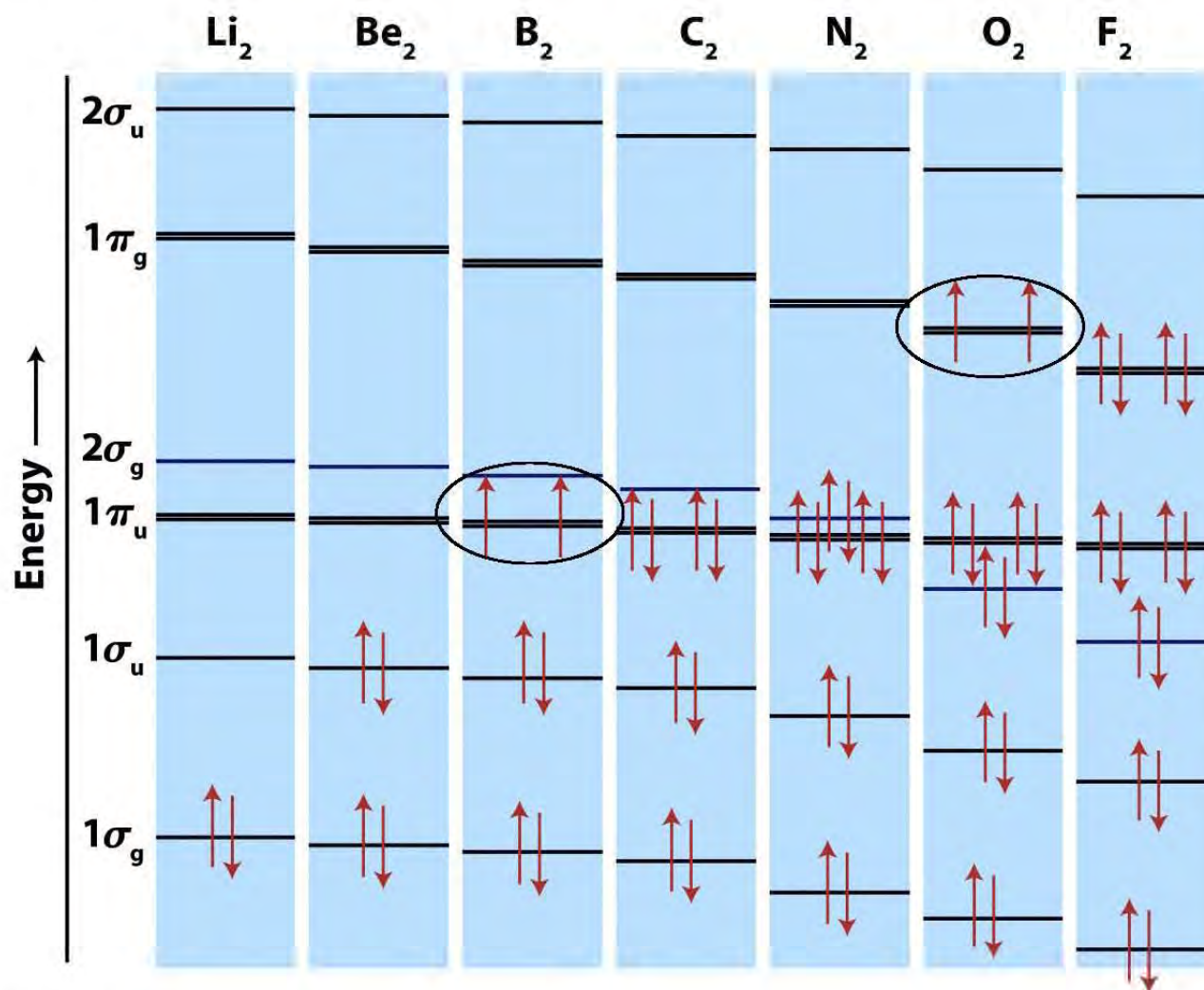


Figure 2-17

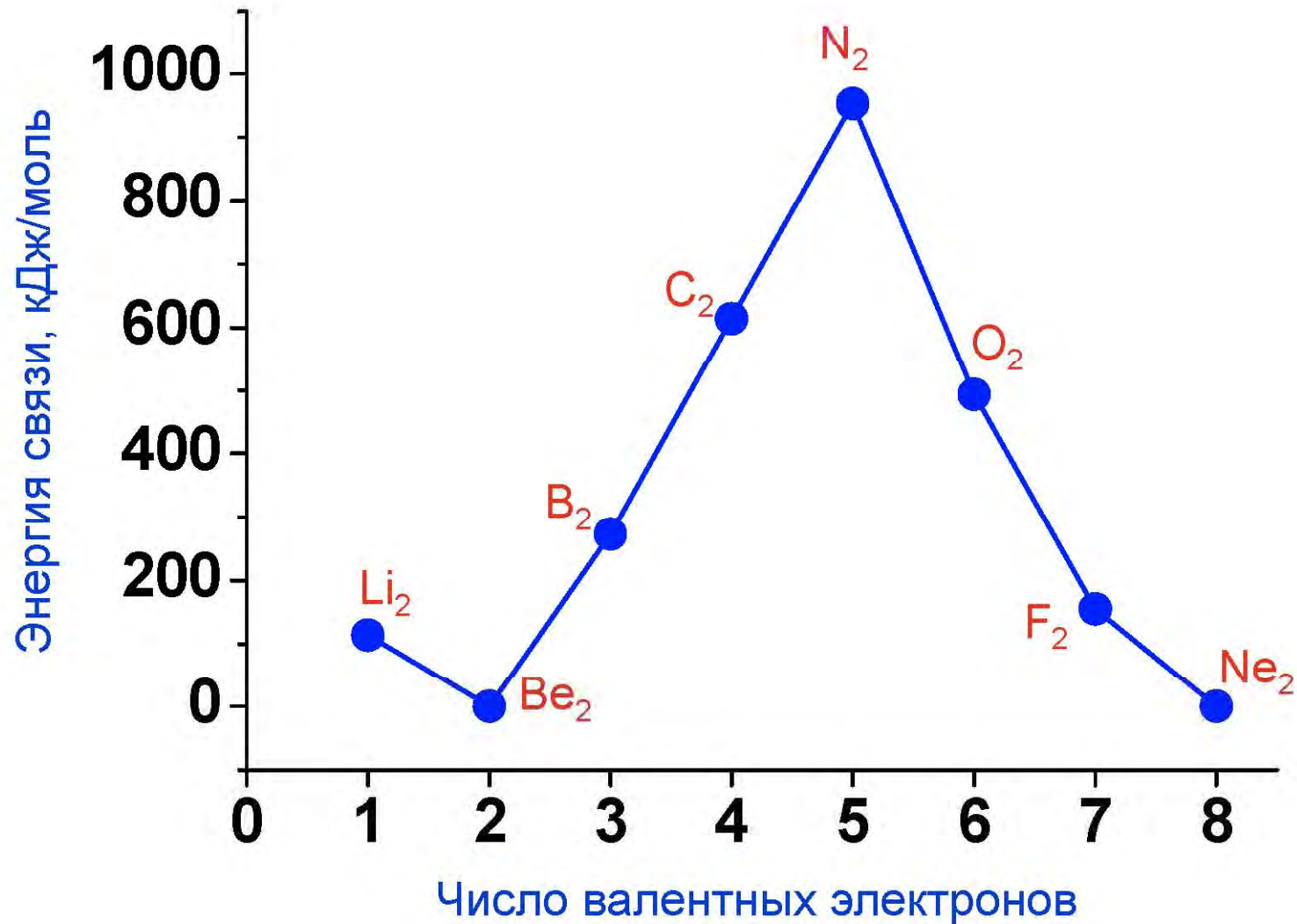
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Особенности МО элементов 2го периода

Молекула	е ⁻ конфигурация	К.С.
Li ₂	1σ _g ²	1
Be ₂	1σ _g ² 1σ _u ²	0
B ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 1π _u ²	1
C ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 1π _u ⁴	2
N ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 1π _u ⁴ 2σ _g ²	3
O ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ²	2
F ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ⁴	1
Ne ₂	1σ _g ² 1σ _u ² 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ⁴ 2σ _u ²	0

Особенности МО элементов 2го периода

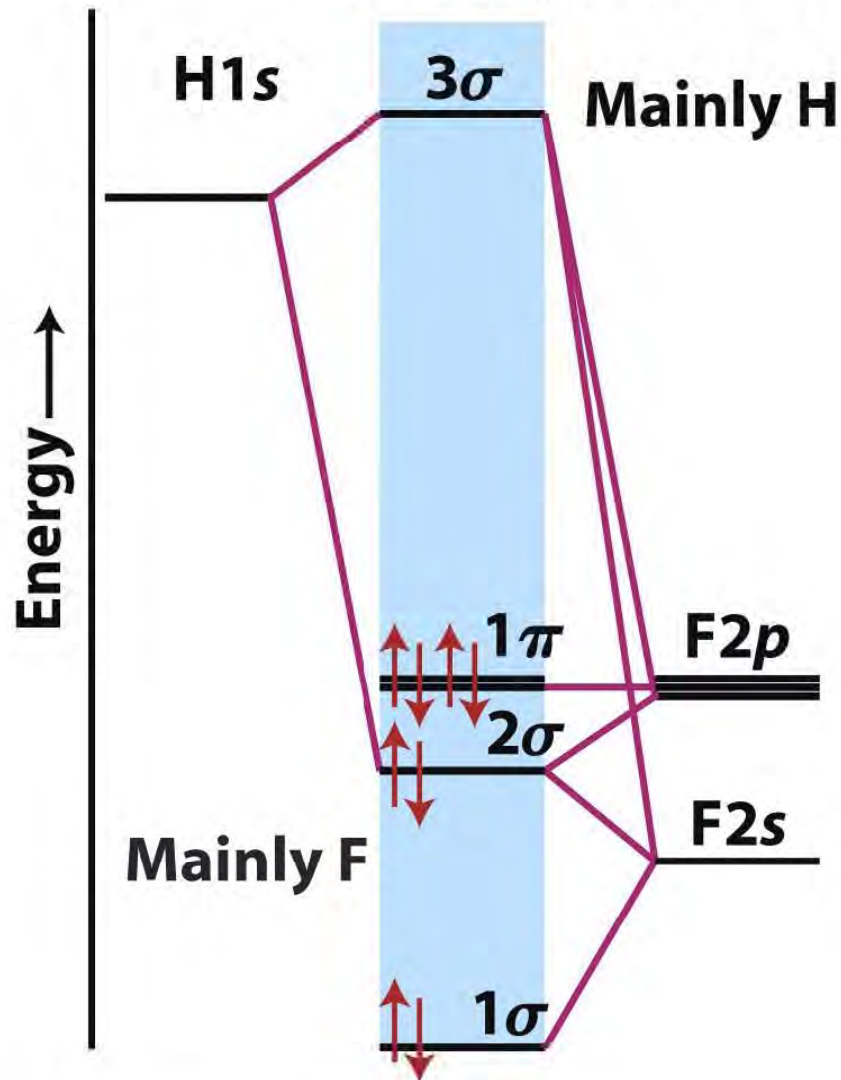


Парамагнитные молекулы и ионы

	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 !

Гетероатомные молекулы



Молекула **HF**

АО: $1s$ (H), $2s$ (F), $2p$ (H)

Всего 8 валентных e^-

Перекрывание орбиталей:

$1s + 2s + 2p_z$ (σ тип)

Не участвуют в перекрывании:

$2p_x + 2p_y$ (π тип)

$2s(F)$, $2p(F)$ ниже по E , чем $1s(H)$

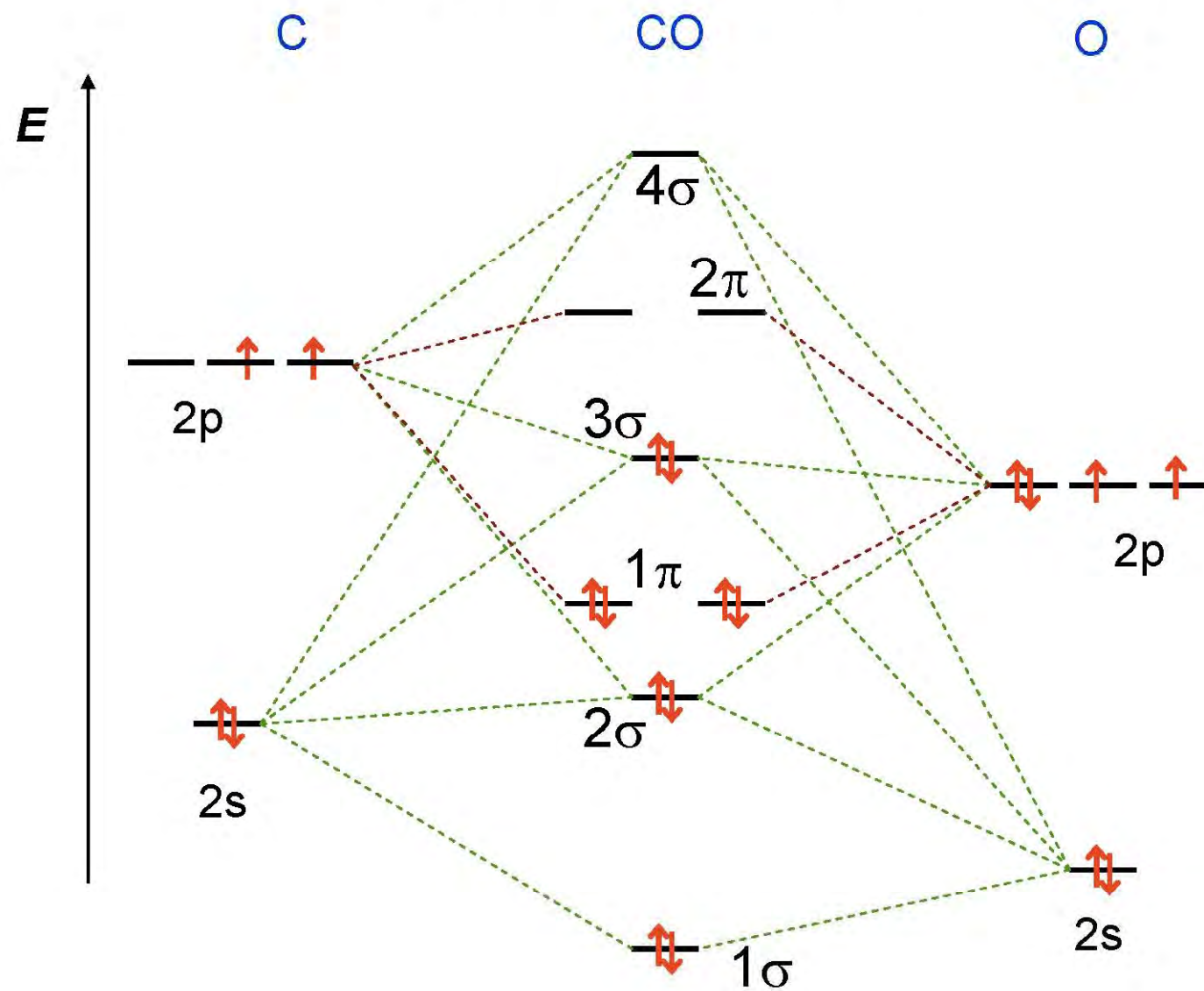
e^- плотность смещена к атому F

Figure 2-21

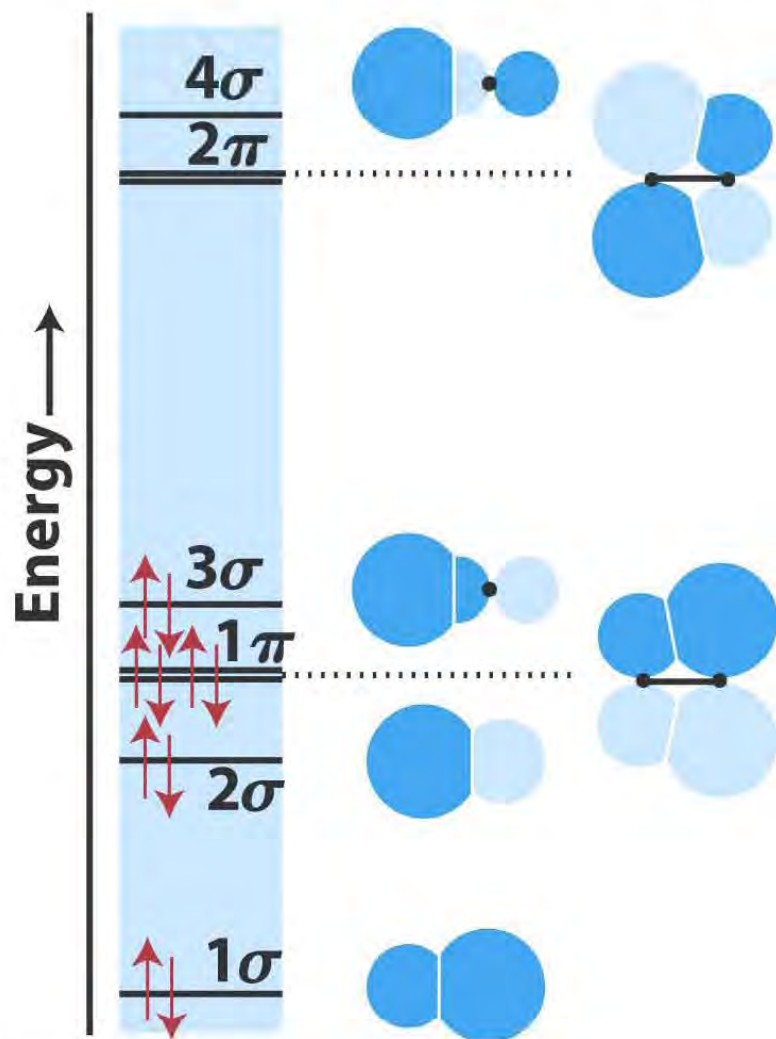
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Гетероатомные молекулы



Изоэлектронность молекул



Молекулы, имеющие одинаковое число электронов на одинаковых орбиталях, называются **изоэлектронными**

Для К.С. = 3 E = (кДж/моль)

CN ⁻	CO	NO ⁺	N ₂	C ₂ ²⁻
896	1069	1046	946	811

К.С. = 2

C ₂ ⁴⁻	N ₂ ²⁻	C ₂	O ₂
598	409	627	494

К.С. = 1

O ₂ ²⁻	N ₂ ⁴⁻	B ₂	F ₂
210	163	287	159

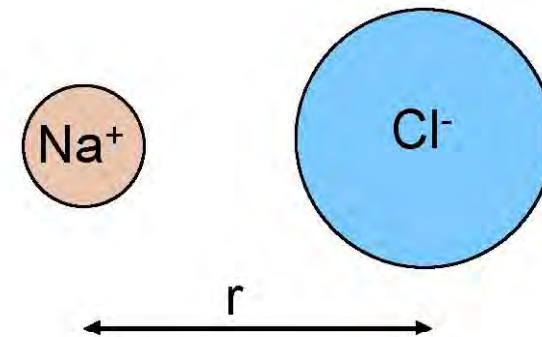
Figure 2-23

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Ионная связь

Ионная связь это взаимодействие противоположных зарядов



Характеристики ионной связи:

- 1) Ненаправленность
- 2) Недеформируемость электронных оболочек
- 3) Значимость кристаллического строения:

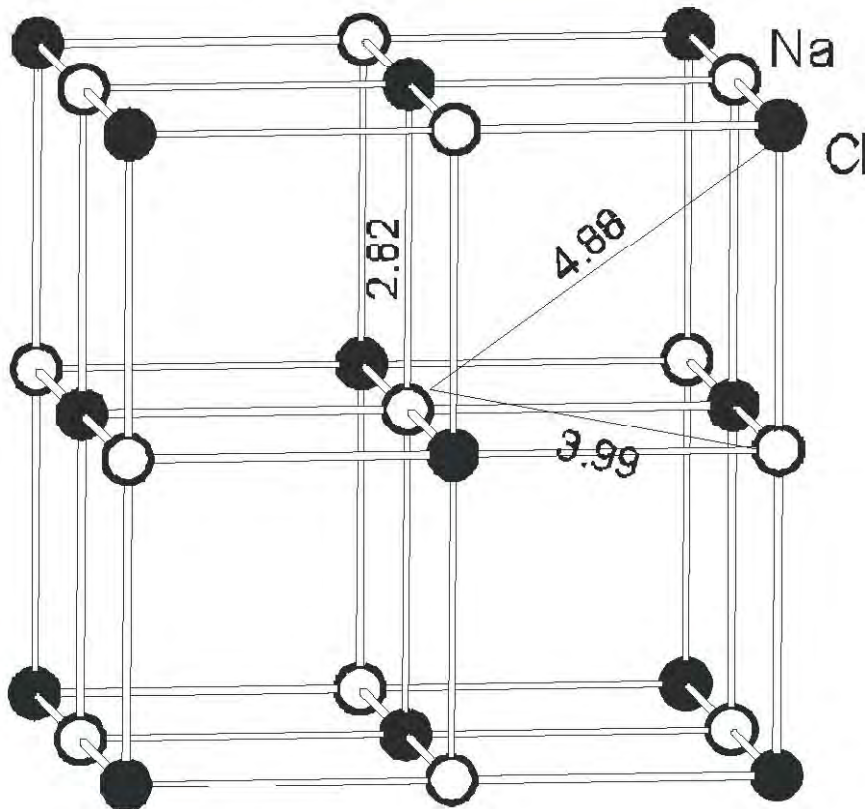
$$E_{\text{крист}} = A \cdot (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

A – константа Маделунга

$$E = (|Z_+| \cdot |Z_-| \cdot e^2) / r$$

Константа Маделунга

Кристаллическая
структура NaCl

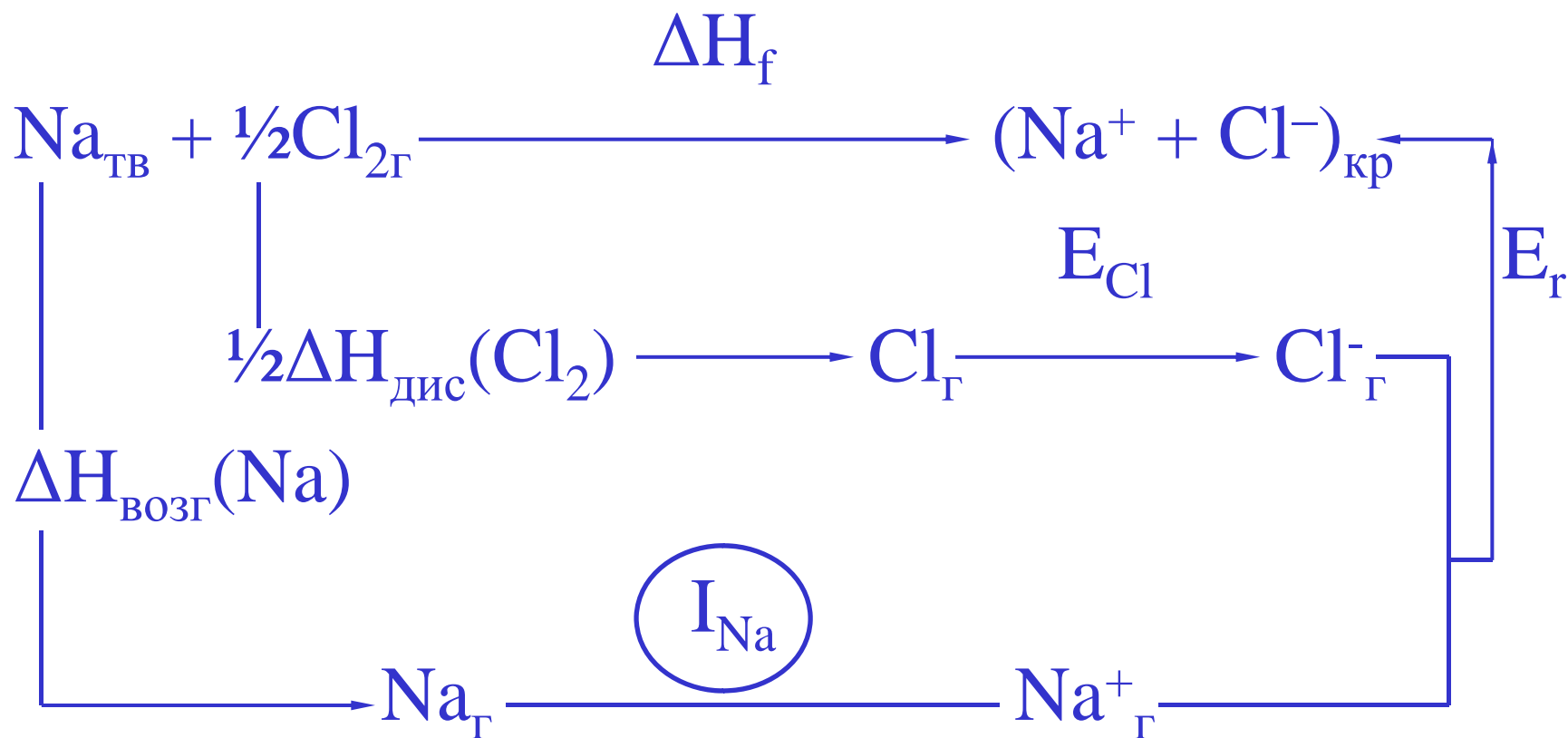
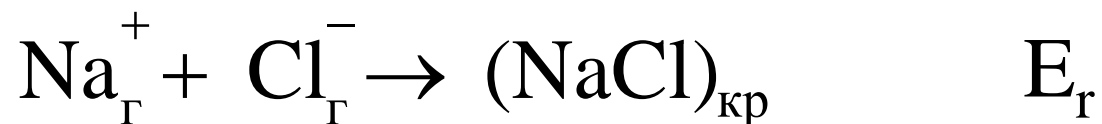


Константа Маделунга зависит только от взаимного расположения атомов в кристаллической структуре

Величины константы Маделунга

Состав	A	К.Ч.
CsCl	1.763	8:8
CaF ₂	2.519	8:4
NaCl	1.748	6:6
TiO ₂	2.408	6:3
ZnS(s)	1.638	4:4
ZnS(w)	1.641	4:4

Энергия кристаллической решетки



$$\Delta H_{\text{возг}}(\text{Na}) + I_1(\text{Na}) + \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{\text{дисс}}(\text{Cl}_2) + \\ + E(\text{Cl}^-) + E_r = \Delta H_f^\circ$$

$$E_r = 769 \text{ кДж/моль}$$

Ненаправленность ионной связи, высокие

$t_{\text{пл}}$ и $t_{\text{кип}}$, диэлектрики, твердость

$t > t_{\text{пл}}$ — проводники

$t < t_{\text{пл}}$ — твердые электролиты

Ван-дер-ваальсовы силы

Ван-дер-ваальсовы силы существуют всегда между атомами и молекулами, но могут быть пренебрежимо малы при наличии ионных или ковалентных взаимодействий

Три типа ван-дер-ваальсовых сил:

- 1) **Диполь-дипольное притяжение**
взаимодействие постоянных диполей
- 2) **Индукционное притяжение**
взаимодействие постоянного и наведенного диполей
- 3) **Дисперсионное притяжение**
взаимодействие мгновенных диполей

	Дипольн. момент Кл · м	α (поляризуе- мость)	E_0	E_U	E_g	$T_{\text{кип}}$
H_2	0	0.20	0	0	0.17	20.2
He	0	4.0	0	0	18	167
HCl	3.4	2.6	3.3	1.0	17	188
NH_3	5	2.2	13.2	1.6	15	240
H_2O	6	1.5	36	2	9	373

Атомные и молекулярные кристаллы

Строение лап геккона ([K. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124])

МАКРО



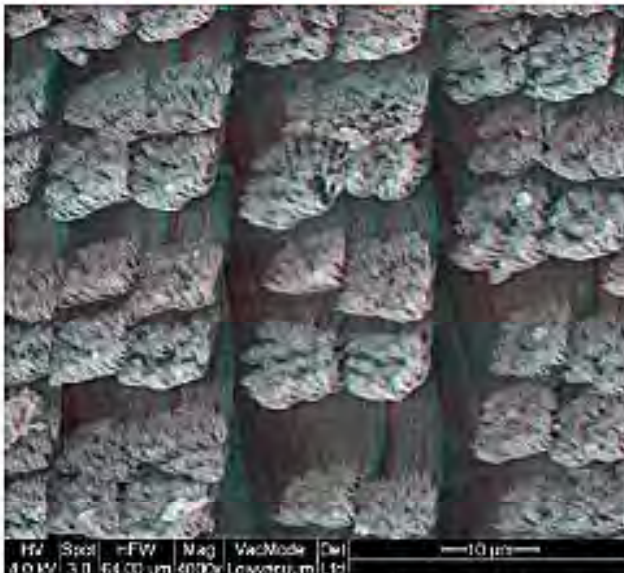
МЕЗО



МИКРО



СУБ-МИКРО



НАНО



НАНО



Сканирующая туннельная микроскопия

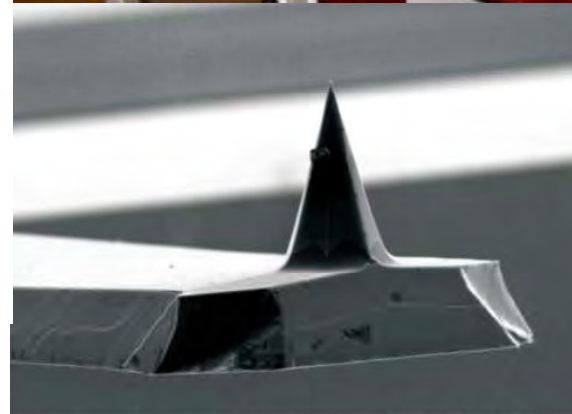
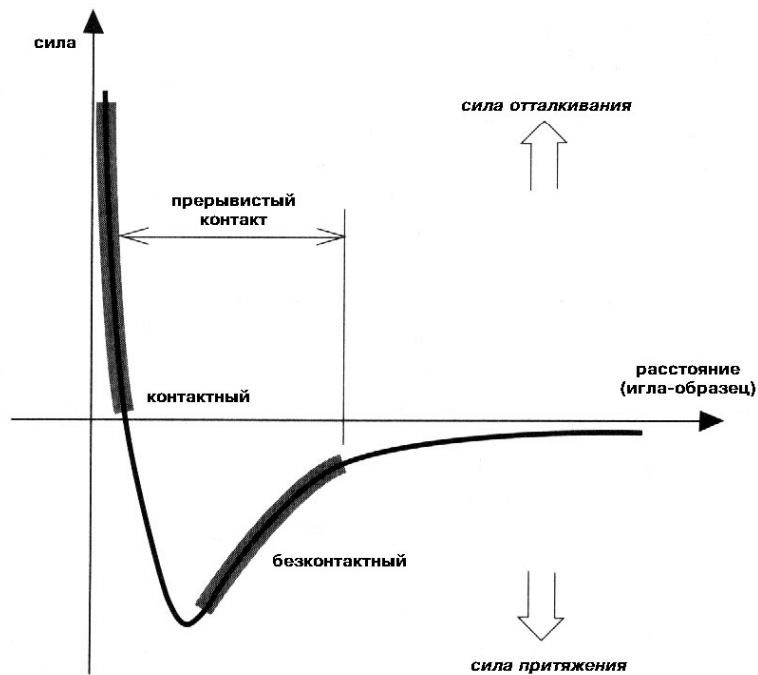


Gerd Binnig



Heinrich Rohrer

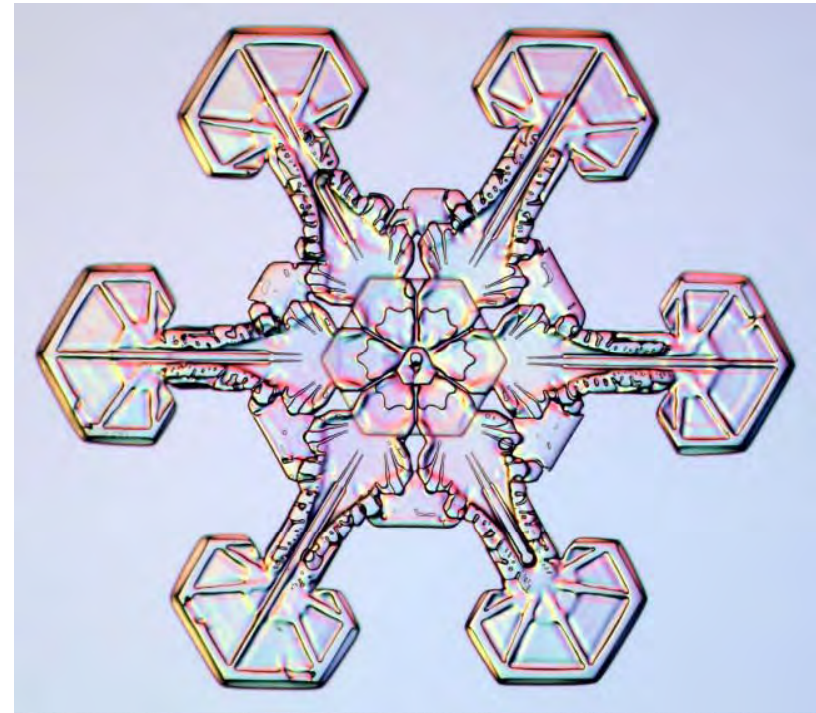
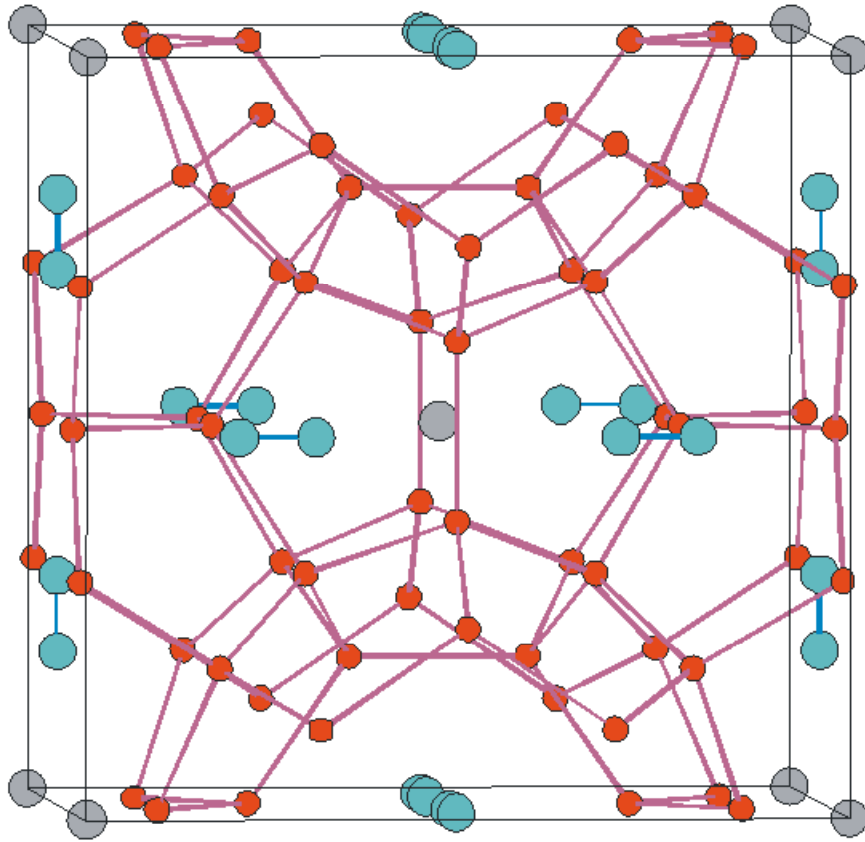
1981 создание первого СТМ, получение атомарного разрешения (IBM, Цюрих) - 1986 (Нобелевская премия)

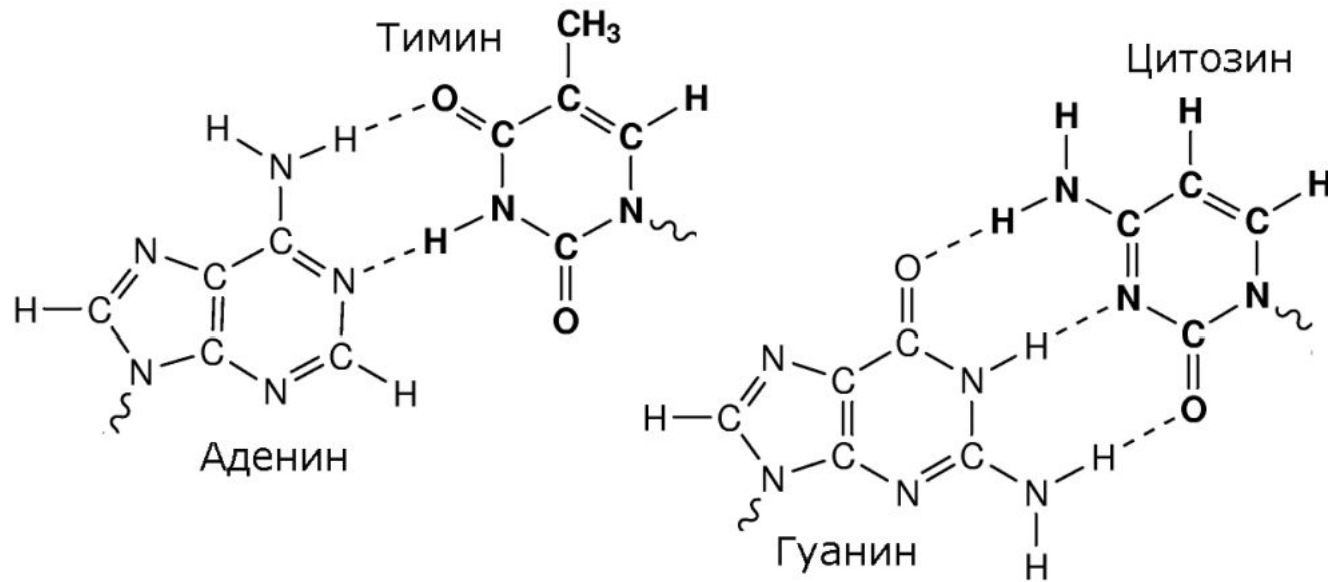


Mag = 5.00 K X 10µm EHT = 5.00 KV WD = 15 mm Signal A = SE2 MSU HSMS Photo No. = 9862 Date : 5 Jul 2005



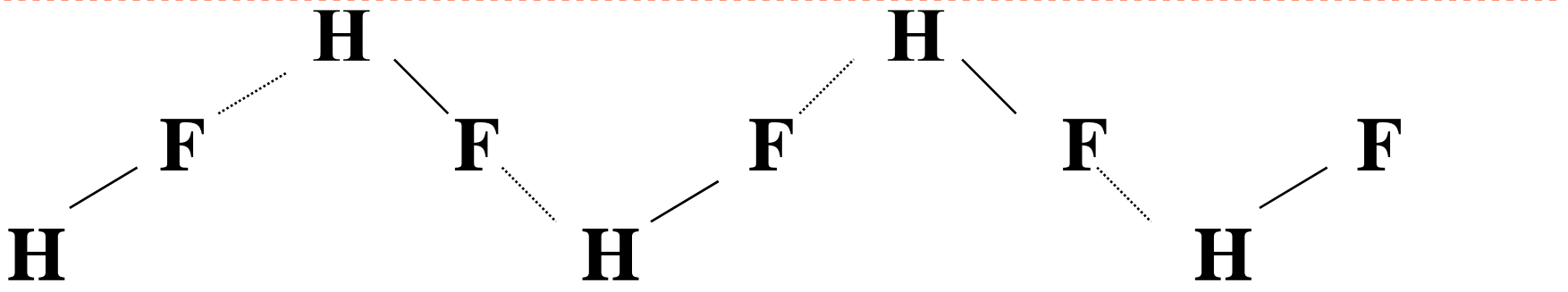
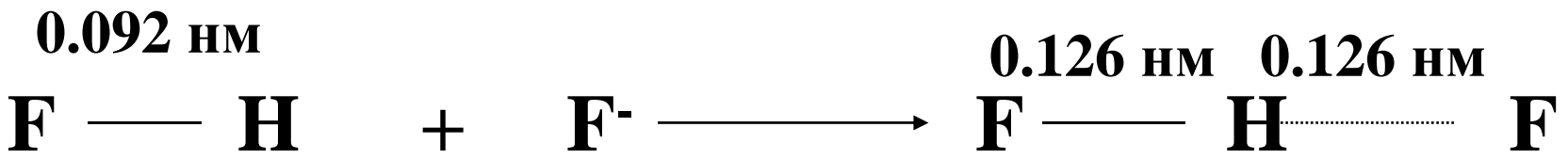
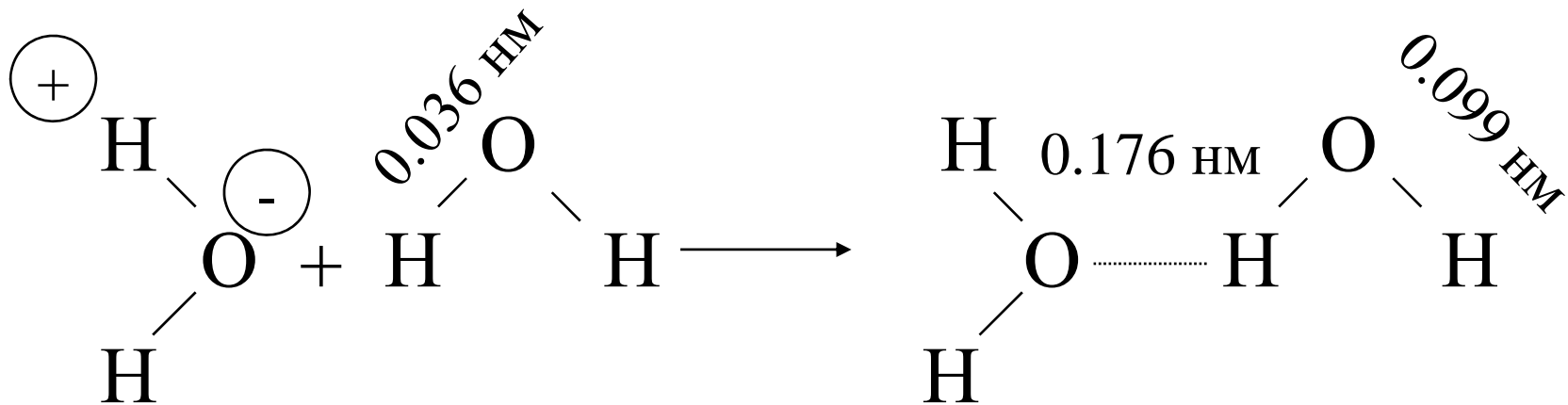
Клатраты



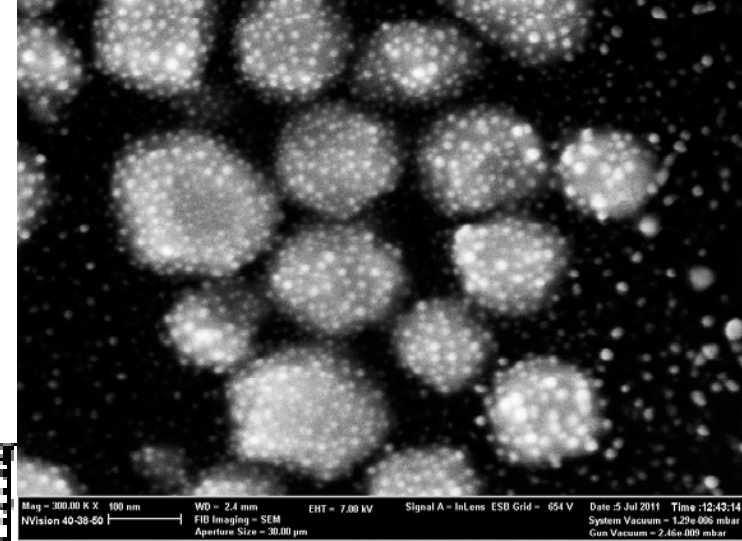
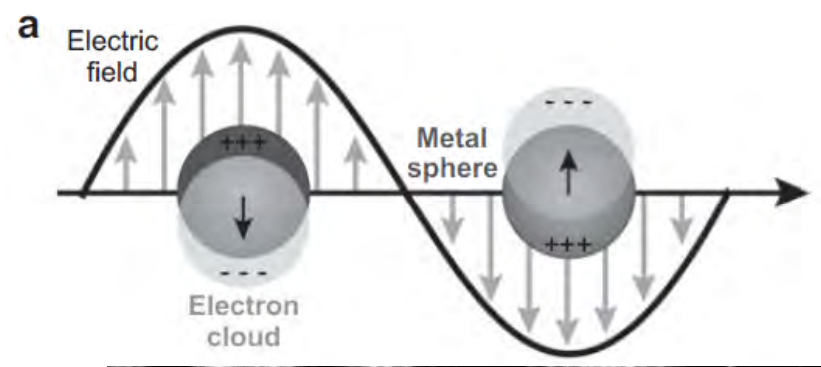
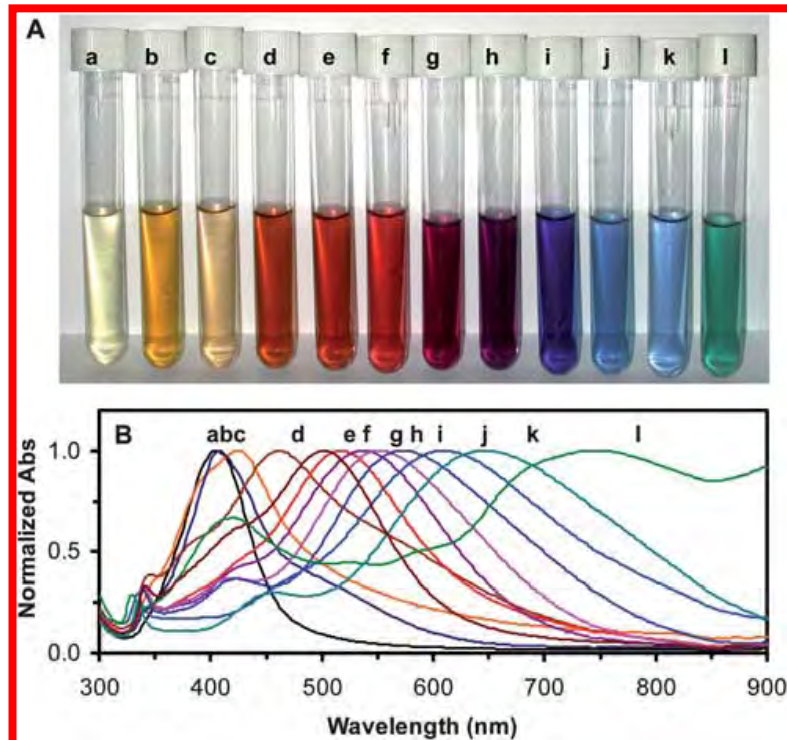


Для водородной связи необходимо наличие двух полярных ковалентных связей, в образовании одной из которых участвует атом водорода, а другой - электроотрицательный атом (кислород, азот, галоген). Водородная связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Она определяет структуру белков, двойной спирали ДНК, воды и льда, супрамолекулярных ансамблей, полимеров, оказывает влияние на свойства многих растворов.

Энергия меняется в широких пределах - от 5 до 100 кДж/моль, однако обычно водородная связь намного слабее ковалентных связей. В зависимости от энергии, водородная связь имеет различный характер - от чисто электростатического (слабые связи) до преимущественно ковалентного (сильные связи).



Металлическая связь

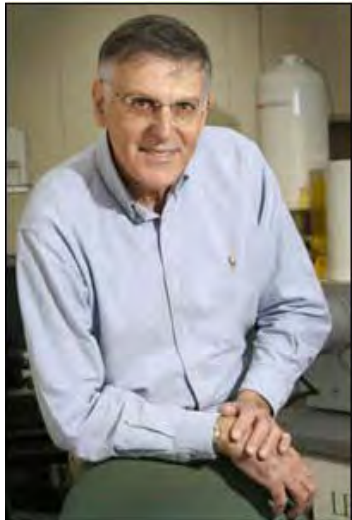


I A																			
H	II A																		
Li	Be																		
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII		IB										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

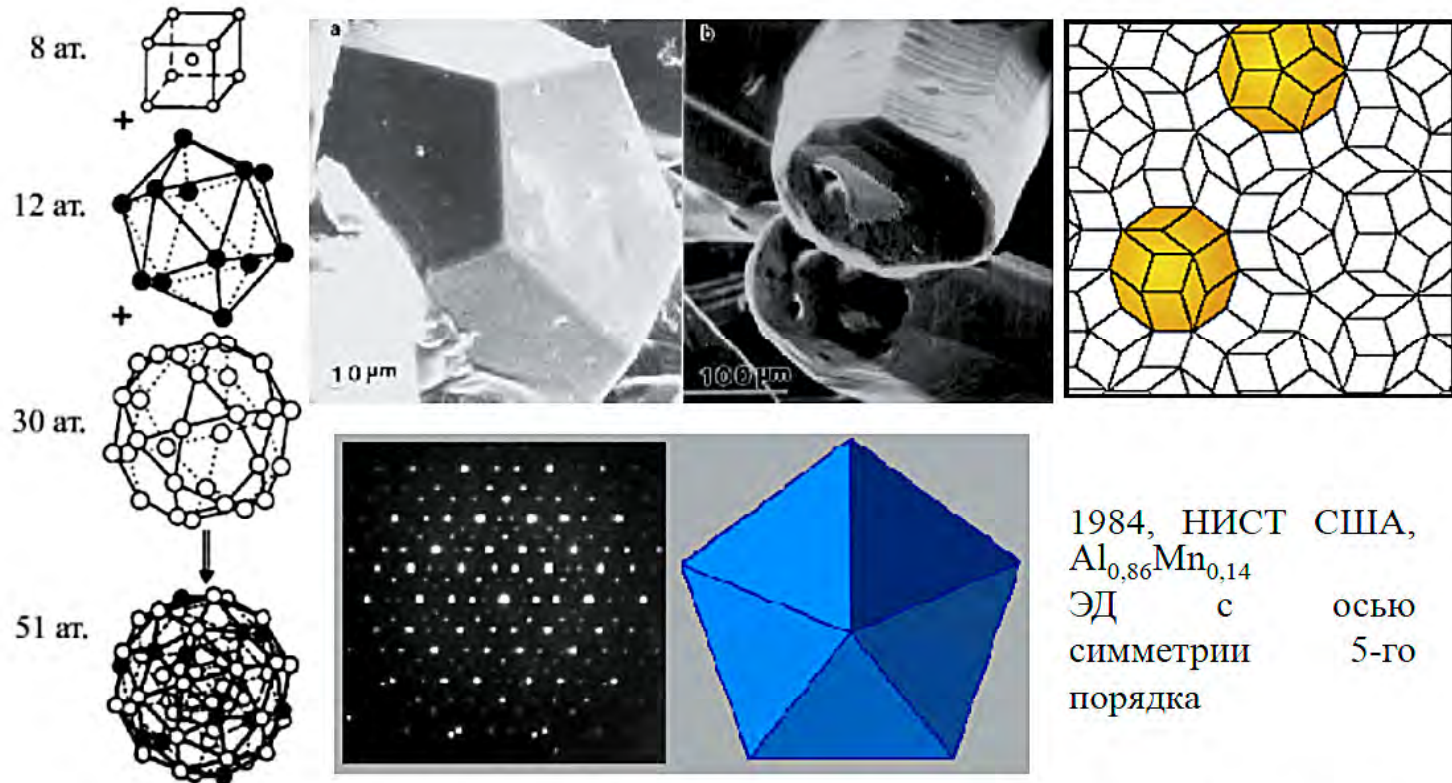
R. Dornhaus. Festkörperprobleme. 1982. XXII. 201–228.
 R. Alvarez-Puebla, et al. Small. 2010. 6 (5). 604–610.

T. Huang, et al. J. Mater. Chem. 2010. 20. 9867–9876.

Нобелевская премия 2011 г.



Prof. Dan Shechtman
(Израиль)



В квазикристаллах состава Al-Pd-Mn структура состоит из трех вставленных друг в друга оболочек, содержащих в общей сложности 51 атом.

Интерметаллиды – Квазикристаллы