

# Лекция 1

## Химическая связь. Строение молекул

# Зачет с оценкой

1. Результат семестра – зачет с оценкой по 5-балльной системе.
2. Оценка складывается так: **12,5%** – первая лекционная контрольная работа (КР), **12,5%** – вторая лекционная КР, **25%** - оценка преподавателя за работу в семестре (контрольные и домашние задания), **50%** – сам зачет. Сумма четырех чисел округляется до ближайшего целого числа.
3. Лекционных контрольных будет три. Первая – после 6-й лекции, **30 марта**. Вторая – после 12-й лекции, **18 мая**, третья – 25 мая, это – дополнительная КР, возможность улучшить оценку по одной из первых двух КР.
4. Лекционные контрольные – не обязательные, но баллов те, кто не пришел, не получит. Теоретически можно получить положительную оценку, не посещая КР, но не больше 4.
5. Лекционные контрольные будут в тестовой форме в системе **[sdo.chem.msu.ru](http://sdo.chem.msu.ru)**

# План лекции

1. Основные понятия химии.
2. Химические элементы. Периодическая система.
3. Ковалентная связь. Правило октета. Структуры Льюиса.
4. Геометрия молекул. Модель ОЭПВО.
5. Разделение движения ядер и электронов. Адиабатическое приближение. Электронные состояния молекул
6. Молекулярные орбитали. Метод МО-ЛКАО

# Масштабы химии и физики

	Время, с	Расстояние, м	Энергия, эВ
Химия	$10^{-14} - 10^{13}$ (27 порядков)	$10^{-11} - 10^2$ (13 порядков)	$10^{-3} - 10^1$
Физика	$10^{-35} - 10^{18}$ (> 50 порядков)	$10^{-18} - 10^{26}$ (> 40 порядков)	до $10^{20}$

# Основные понятия химии. 1

## 1) Вещество (~ 150 млн.)

**Что надо знать о каждом веществе?**

1. Формула (из чего состоит)
2. Структура (как устроено)
3. Физические свойства (включая спектры)
4. Химические свойства – с чем реагирует и во что превращается
5. Способы получения (лаб. и промышл.)
6. Практическое применение

## Основные понятия химии. 2

### 2) Химическая реакция (> 80 млн.)

**Что надо знать о химической реакции?**

1. **Условия проведения** – температура, давление, агрегатное состояние веществ, растворитель, катализатор.
2. **Кинетические и термодинамические функции** – энергия активации, теплота, энтропия и энергия Гиббса

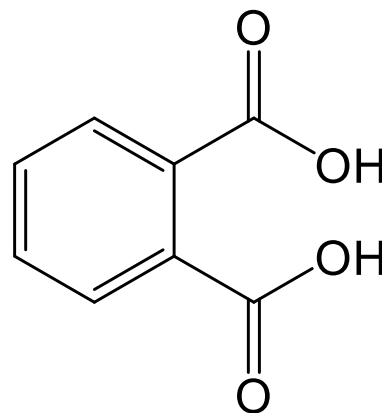
# Язык химии

- **Химические формулы** отражают состав и (или) строение молекул

а) молекулярные –  $C_8H_6O_4$

б) эмпирические (брутто) –  $C_4H_3O_2$

в) структурные –



- **Названия** веществ – фталевая кислота
- **Уравнения и схемы** реакций

# Важнейшие для химии величины и теории

## 1. Структура (геометрия)

квантовая механика, строение вещества

## 2. Энергия

квантовая механика,  
химическая термодинамика

## 3. Время

химическая кинетика и динамика



# Физическая химия

Физическая химия применяет физические теории и методы к химическим явлениям.

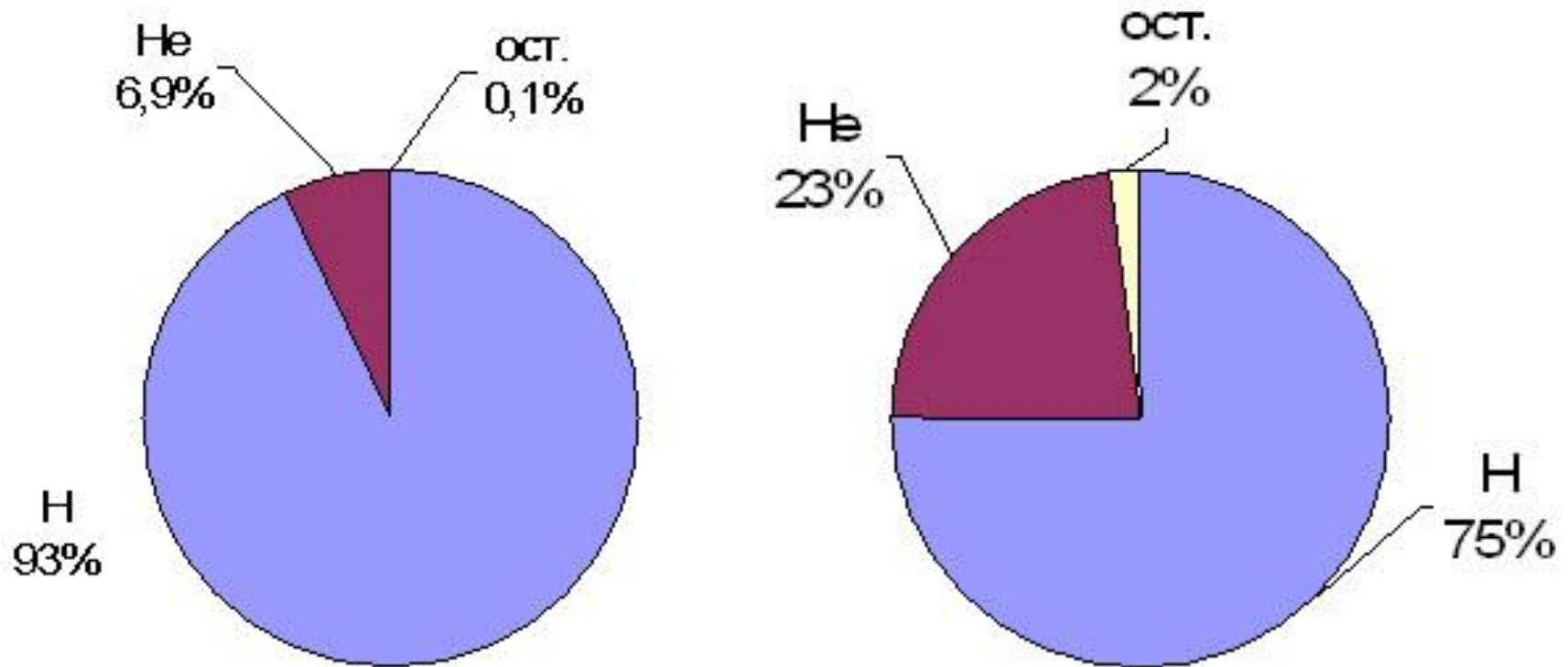
Она объясняет, **ПОЧЕМУ** и **КАК** происходят превращения веществ: **химические реакции и фазовые переходы**.

**ПОЧЕМУ** – химическая термодинамика

**КАК** – химическая кинетика

# Химический элемент

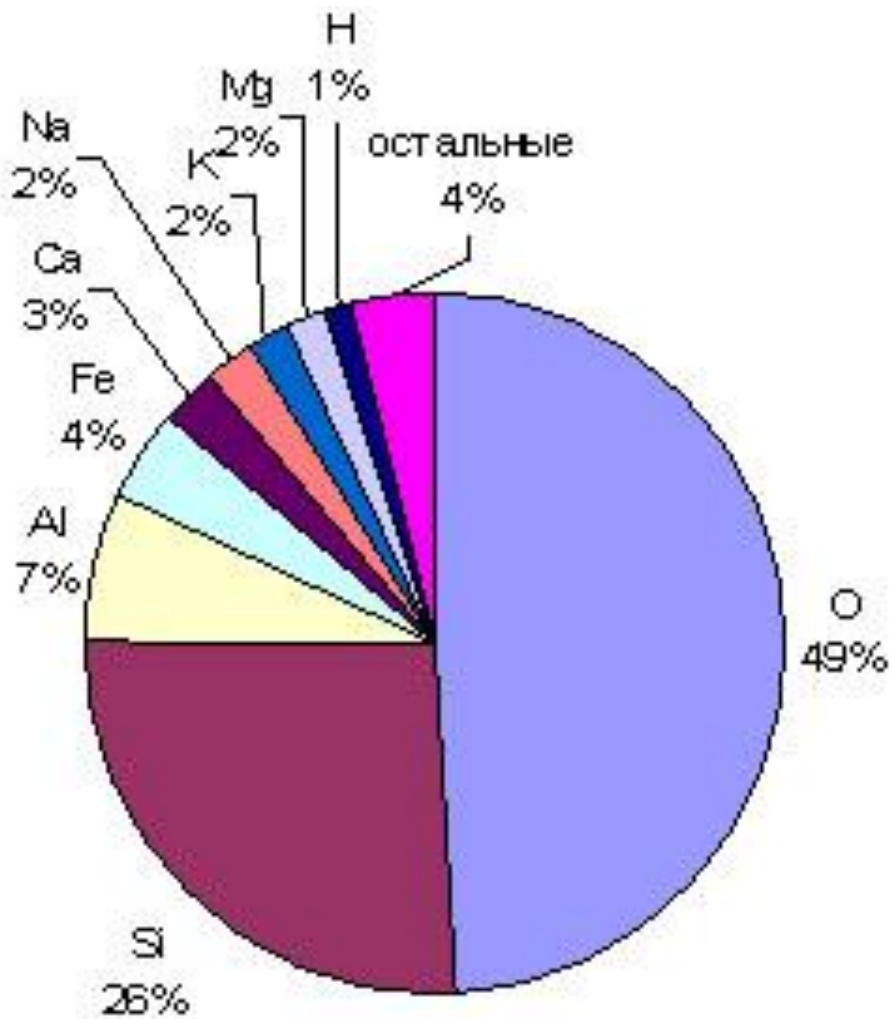
## Вид атомов с одинаковым зарядом ядра



Состав Вселенной – в ат.% и масс.%

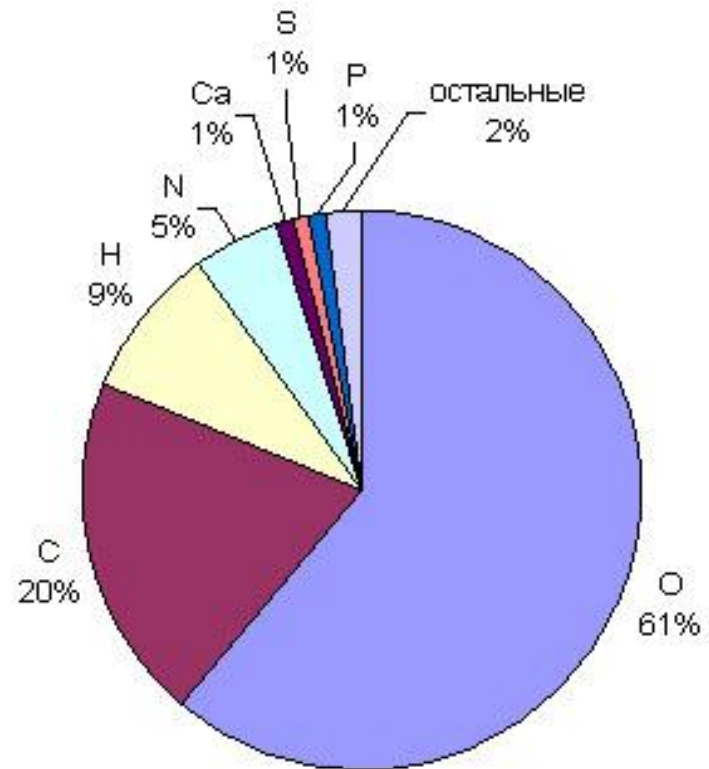
# Состав земной коры (масс.%)

O – 49%  
Si – 26%  
Al – 7%  
Fe – 4%



# Состав человека (ат. и масс.%)

$C + H + O + N > 99 \text{ ат.}\%$



# Свойства элементов

1. Заряд ядра (он же – атомный номер)
2. Электронная конфигурация (атомный терм)
3. Атомная масса:

$$A = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

$$1 \text{ а.е.м} \cdot N_A = 1 \text{ г/моль}$$

Атомная масса рассчитывается с учетом распространенности изотопов элемента в земной коре

$$\begin{aligned} A(\text{Cl}) &= \chi(^{35}\text{Cl})A(^{35}\text{Cl}) + \chi(^{37}\text{Cl})A(^{37}\text{Cl}) = \\ &= 0.7578 \cdot 34.969 + 0.2422 \cdot 36.966 = 35.453 \text{ а.е.м.} \end{aligned}$$



# Фрагмент Периодической таблицы

VI В	A VII В	A	VIII	B
	<b>H</b>	<b>He</b> 4,00260 $1s^2$ Гелий	Относительная атомная масса Символ: <b>H</b> Порядковый (атомный) номер: 1 Конфигурация валентных электронов: $1s^1$ Название: Водород Распределение электронов по уровням: 1	
15,9994 $2s^2 2p^4$ Кислород	<b>F</b> 18,9984 $2s^2 2p^5$ Фтор	<b>Ne</b> 20,179 $2s^2 2p^6$ Неон		
32,06 $3s^2 3p^4$ Сера	<b>Cl</b> 35,453 $3s^2 3p^5$ Хлор	<b>Ar</b> 39,948 $3s^2 3p^6$ Аргон		
996 $4s^1$ OM	<b>Cr</b> 54,938 $3d^5 4s^2$ Марганец	<b>Mn</b> 55,847 $3d^6 4s^2$ Железо	<b>Co</b> 58,9332 $3d^7 4s^2$ Кобальт	<b>Ni</b> 58,69 $3d^8 4s^2$ Никель
<b>Se</b> 78,96 $4s^2 4p^4$ Селен	<b>Br</b> 79,904 $4s^2 4p^5$ Бром	<b>Kr</b> 83,80 $4s^2 4p^6$ Криптон		

# Химическая связь

- **Химическая связь – взаимодействие между атомами или ионами**, приводящее к понижению общей энергии системы.
- **Взаимодействие** имеет преимущественно **электростатический характер** (обобществление электронов, переход электрона, кулоновское притяжение).

# Типы химической связи

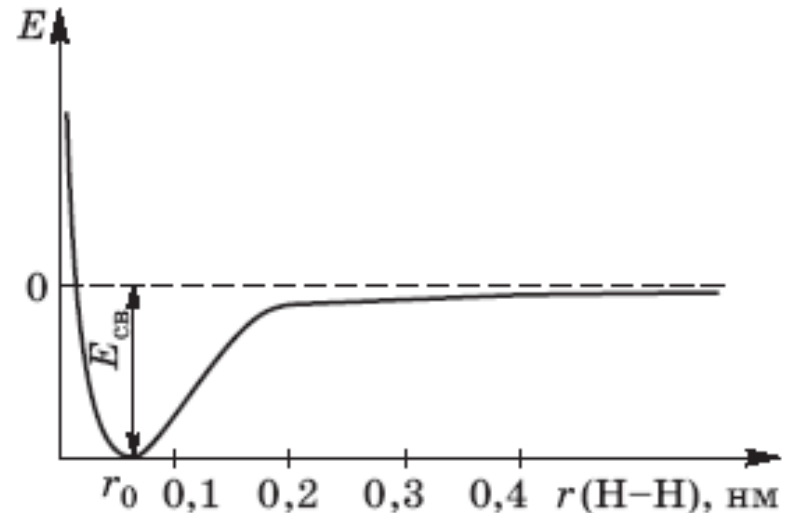
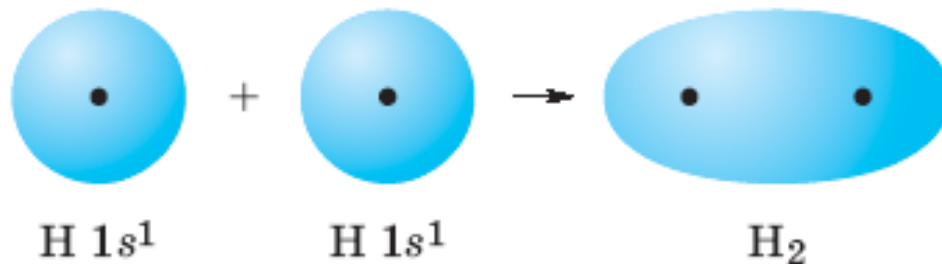
- **Ковалентная** – *внутримолекулярная* связь между атомами, осуществляемая за счет общих пар электронов. Приводит к образованию молекул из атомов
- **Ионная** – связь между ионами, образовавшимися при переходе электрона от одного атома к другому
- **Металлическая** – связь между атомами металлов в твердом веществе
- **Водородная** – *межмолекулярная* связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом неметалла другой молекулы
- **Ван-дер-ваальсова** – *межмолекулярная* связь, притяжение дипольных моментов молекул (постоянных или индуцированных)



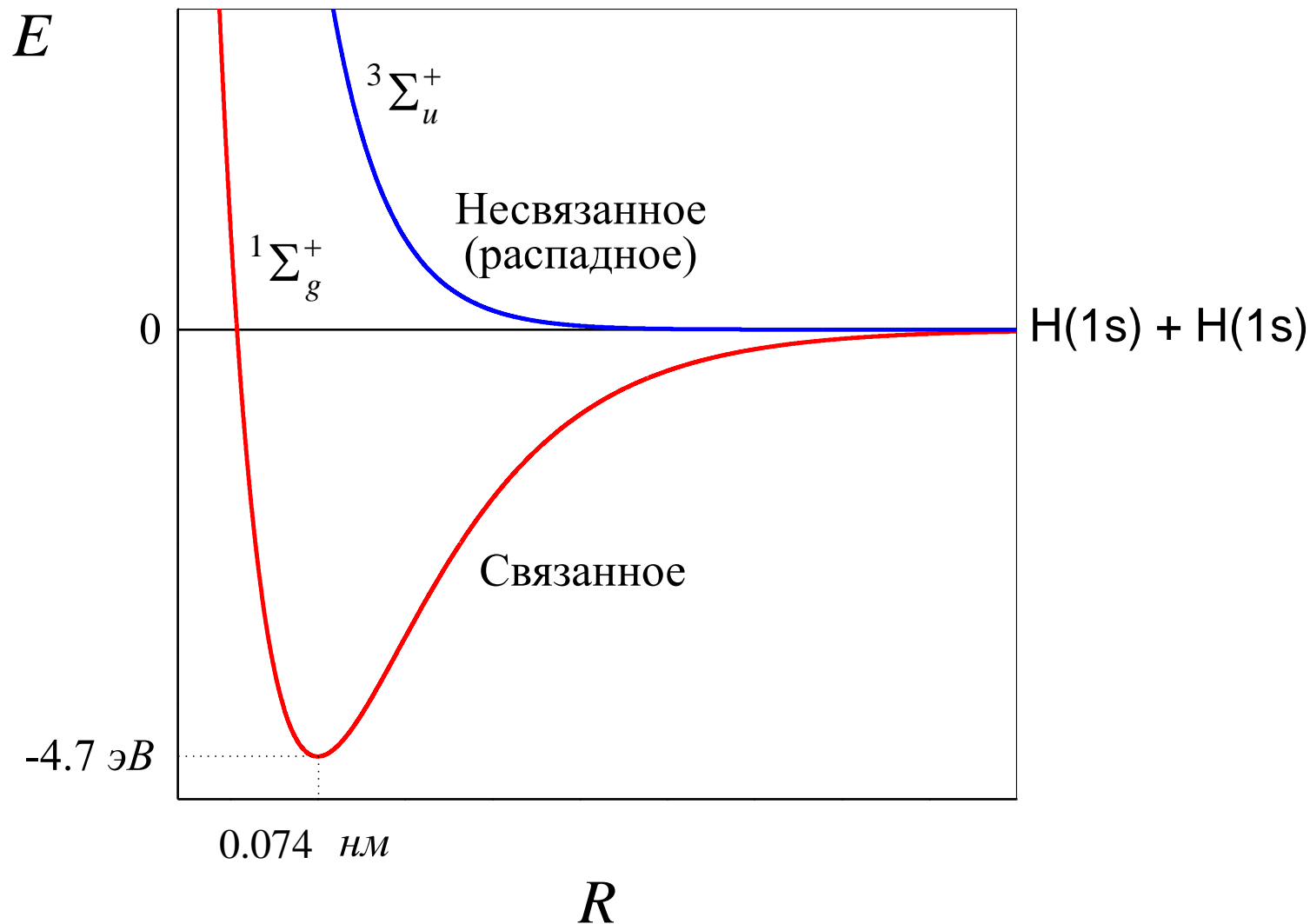
# Молекула

**Молекула** – электронейтральная частица, состоящая из нескольких ( $n > 1$ ) атомов, соединенных между собой ковалентными связями

Образование молекулы сопровождается понижением энергии системы по сравнению с суммой энергий удаленных друг от друга атомов.



# Потенциальные кривые некоторых электронных состояний молекулы $H_2$

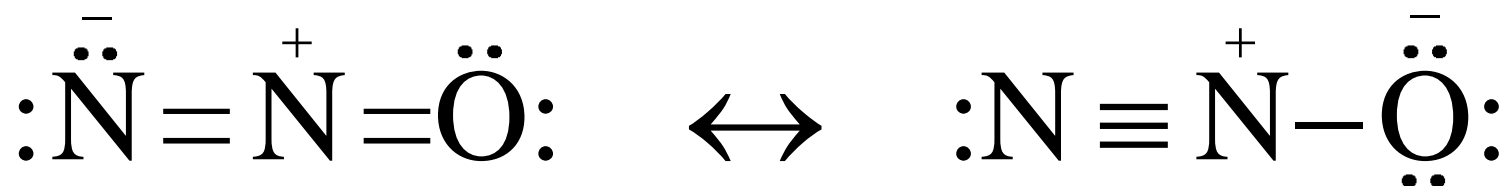




# Валентность – ОДНО ИЗ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ В ХИМИИ

**Валентность** – число ковалентных химических связей (общих электронных пар), которые данный атом образует с другими атомами в молекуле или ионе.

Пример – оксид азота (I)  $N_2O$



Атомы азота: валентность центрального атома – IV,  
крайнего – средняя между II и III

# Степень окисления атома

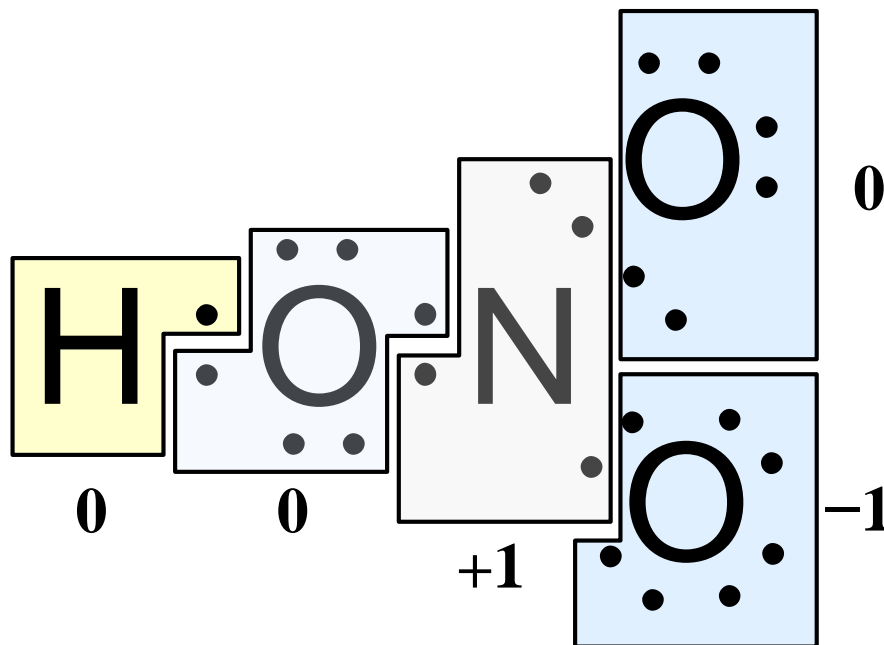
Степень окисления атома – условная величина, рассчитанная в предположении, что все связи – ионные.

## Правила расчета степени окисления

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна 0.
2. Фтор — самый электроотрицательный элемент. Степень окисления фтора во всех соединениях равна  $-1$ .
3. Кислород — самый электроотрицательный после фтора элемент. Степень окисления кислорода во всех соединениях, кроме  $\text{OF}_2$  и перекисных соединений, равна  $-2$ .
4. Степень окисления водорода равна  $+1$ , если в соединении есть другие неметаллы;  $-1$  в соединениях с металлами (гидридах); 0 в  $\text{H}_2$ .
5. Степень окисления металлов всегда положительна (кроме простых веществ). Степень окисления металлов главных подгрупп, как правило, равна номеру группы.
6. Максимальная положительная степень окисления равна номеру группы в коротком варианте периодической системы (исключения —  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Au}^{+3}$ ).
7. Минимальная степень окисления равна: а) 0 для металлов; б) номер группы минус восемь для неметаллов.
8. Сумма степеней окисления атомов в молекуле (ионе) равна 0 (заряду иона).

# Формальный заряд атома

Это – заряд, который имел бы атом при условии, что все связи – ковалентные, а общие электроны поделены между атомами поровну. Неподделенные пары полностью принадлежат атому.



$\text{ФЗ} = \text{число валентных электронов} - 2 \times (\text{число неподделенных эл. пар}) - \text{число ковалентных связей}$

# Молекула CO

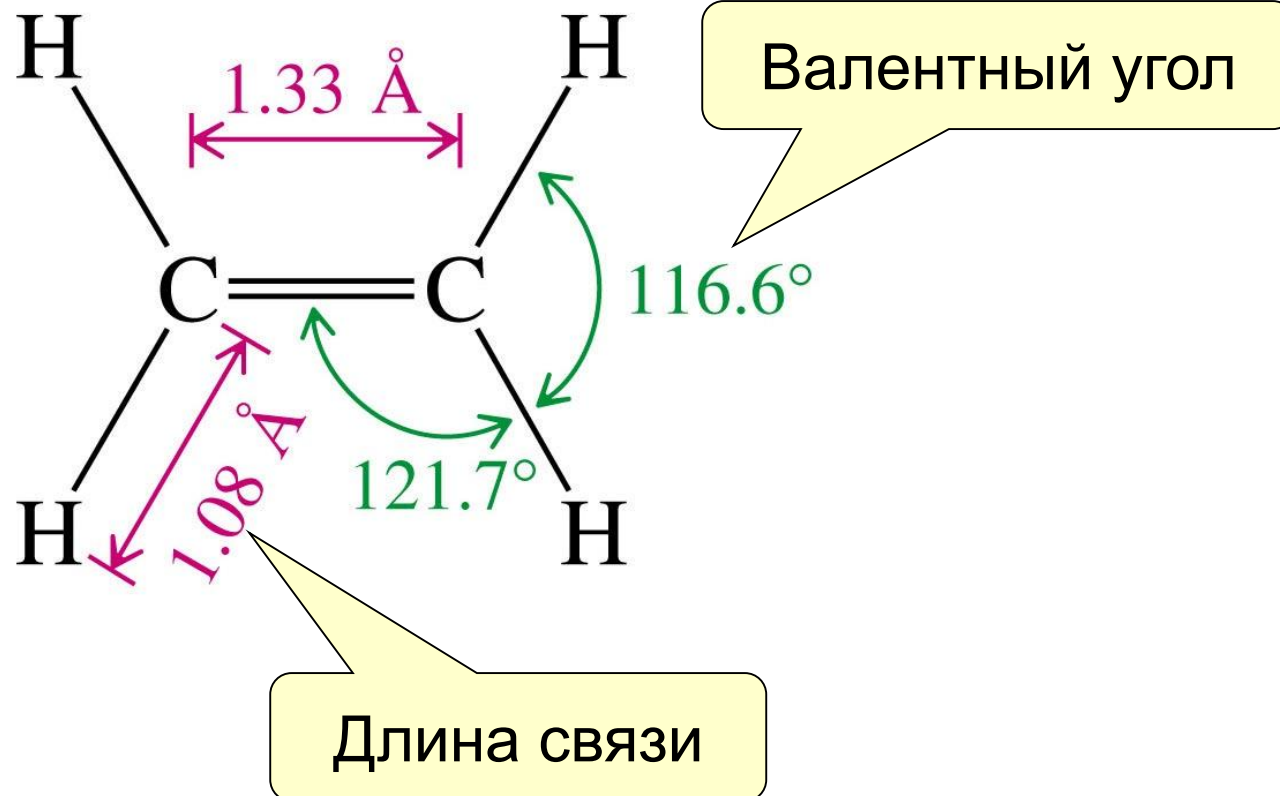
Оксид углерода (II)



	C	O
Валентность	III	III
Формальный заряд	-1	+1
Степень окисления	+2	-2

# Геометрическое строение молекул

Это – взаимное расположение ядер, при котором их потенциальная энергия минимальна, т.е. состояние молекулы – наиболее устойчивое



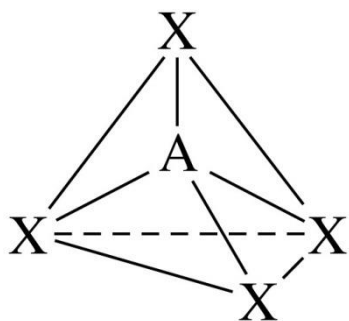


# Геометрия молекул. Модель ОЭПВО

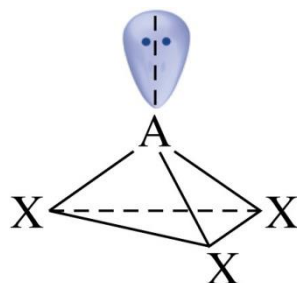
Области повышенной электронной плотности – электронные пары связей (X) и неподеленные пары (E) – располагаются на максимальном удалении друг от друга.



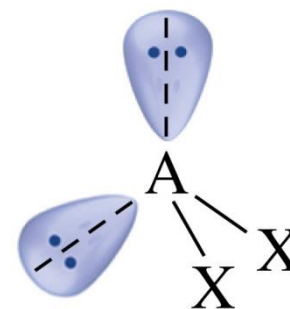
# Геометрия молекул. Модель ОЭПВО



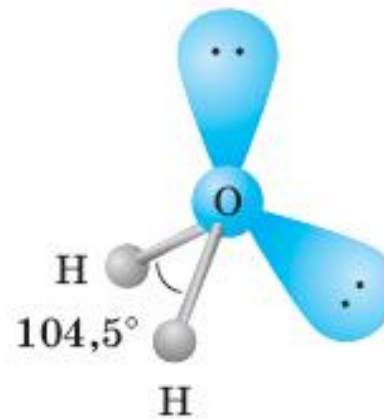
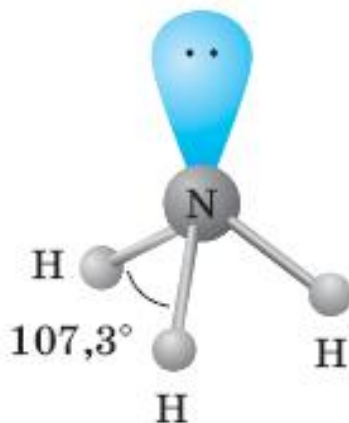
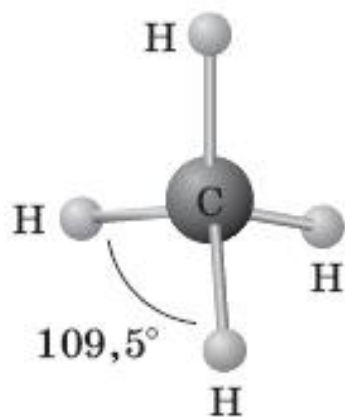
Тетраэдр

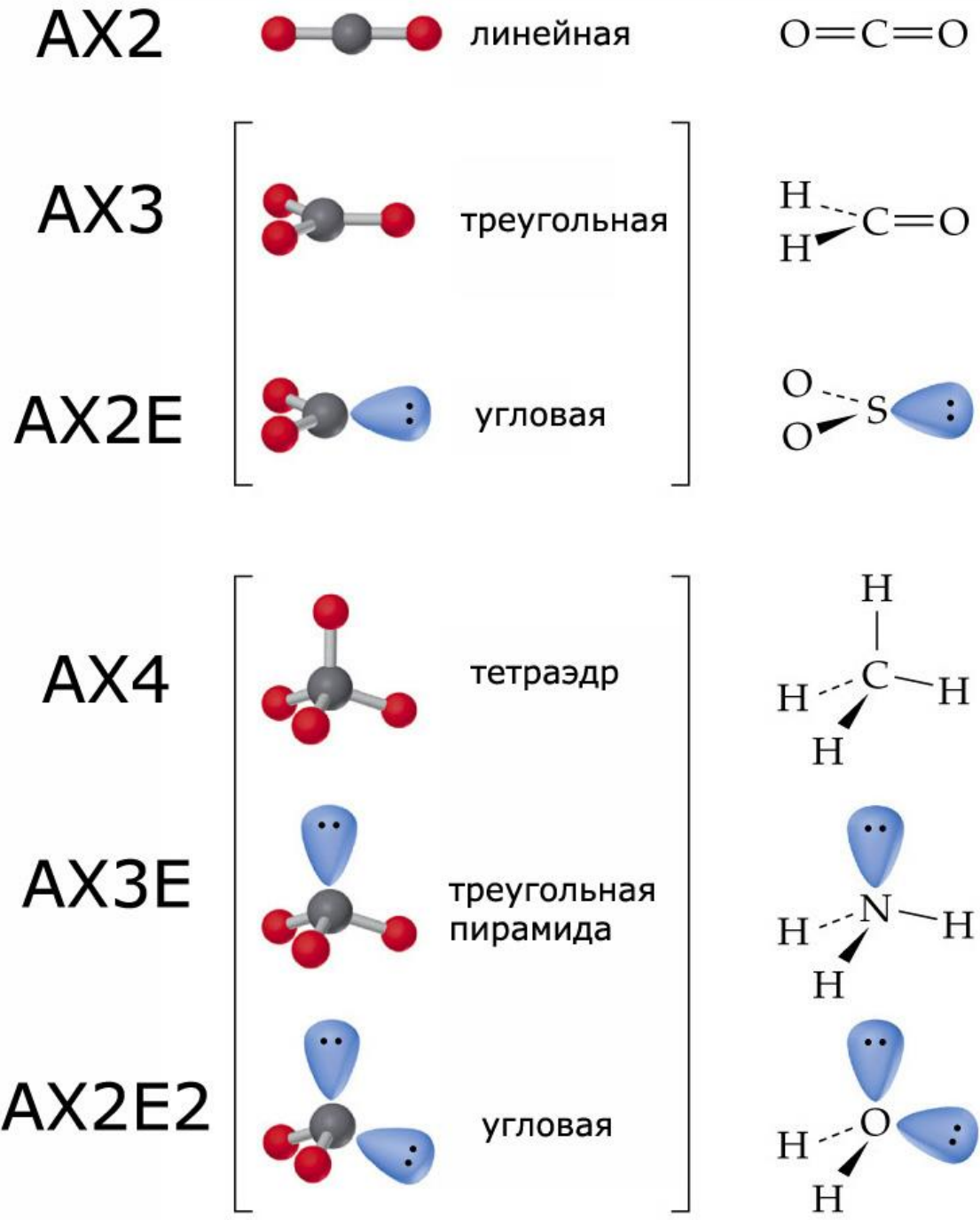


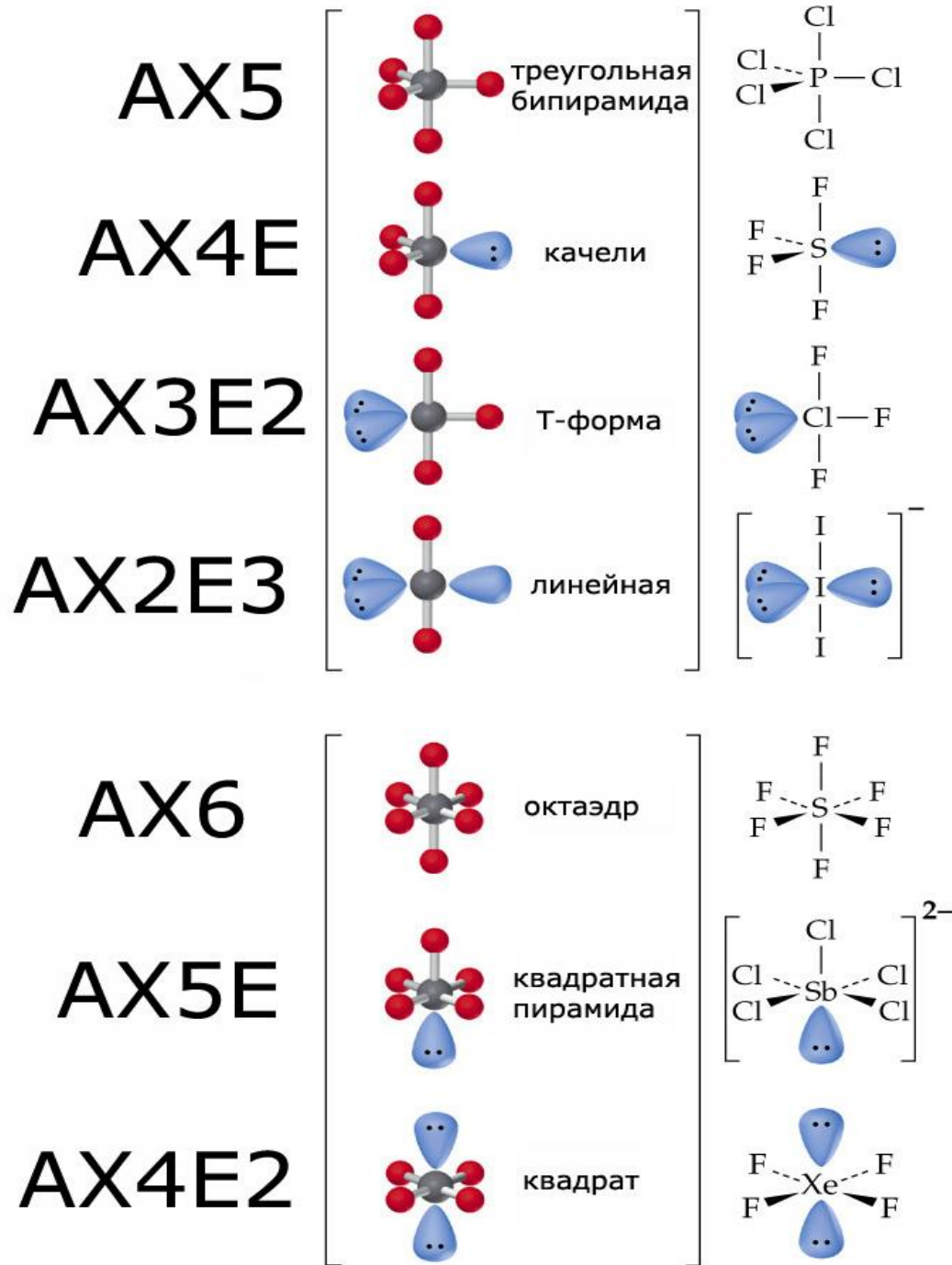
Треугольная пирамида



Угловая







# Что может квантовая механика

1. Рассчитать **уровни энергии** и **волновые функции** молекулы.
2. Определить **геометрию молекулы** – расстояния между ядрами, при которых потенциальная энергия ядер имеет глобальный минимум.
3. Рассчитать **свойства молекулы**: заряды на атомах, дипольный момент, порядки связей

Квантовая механика в состоянии адекватно объяснить:

- ✓ Спектры молекул.
- ✓ Соединение атомов в молекулу, ее устойчивость или неустойчивость.
- ✓ Порядок образования и свойства химических связей.

# Молекулы. Адиабатическое приближение

Полный **электронно-ядерный** гамильтониан

$$\mathbf{H} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} = T_n + \mathbf{H}_{el}$$

Разделение электронного и ядерного движений

$$\Psi(r, R) = \Psi_n(R) \Psi_{el}(r, R)$$

$r$  – координаты электронов,  
 $R$  – координаты ядер

Электронное УШ

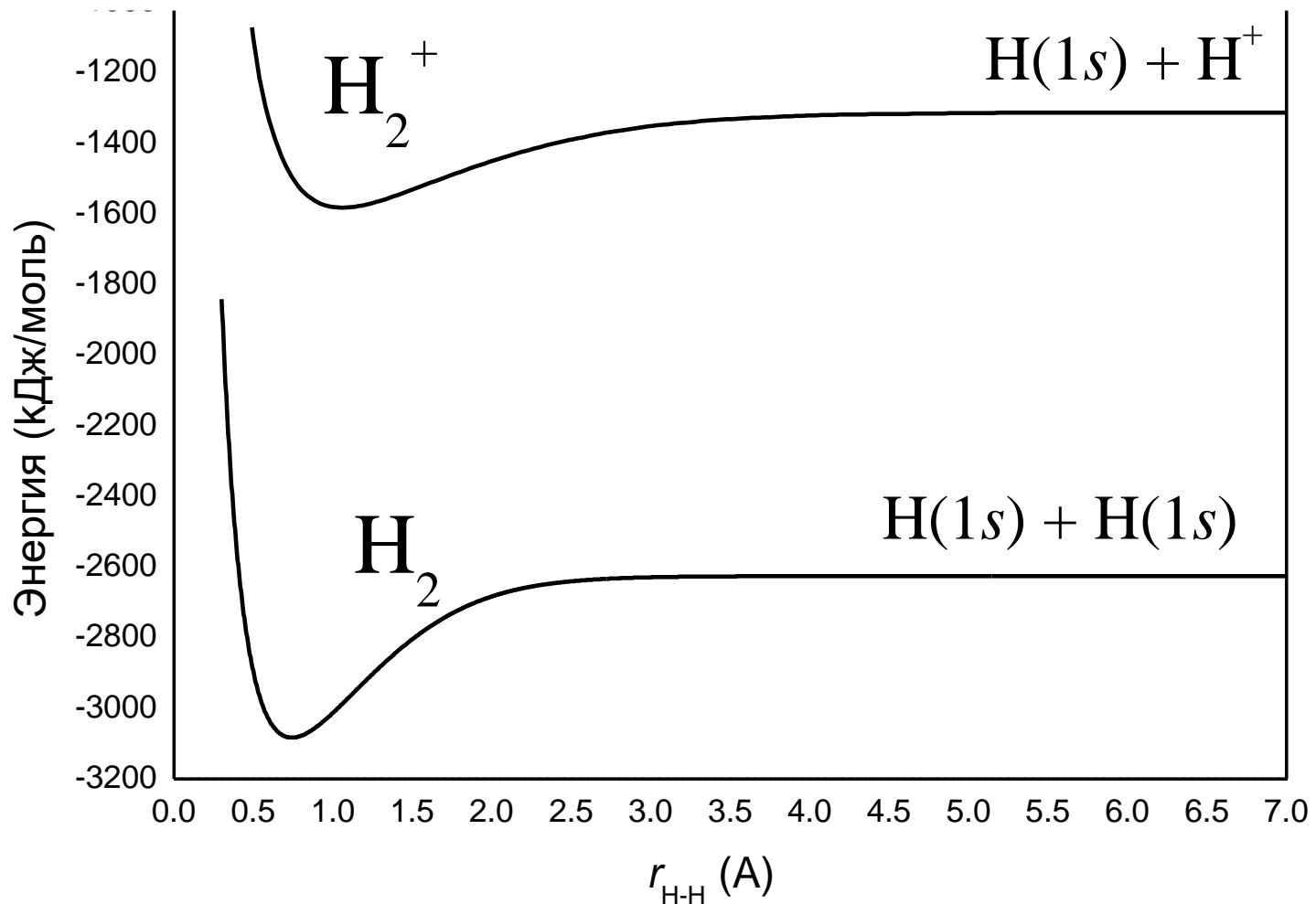
$$\mathbf{H}_{el}(r, R) \Psi_{el}(r, R) = E_{el}(R) \Psi_{el}(r, R)$$

Ядерное УШ

$$(T_n + E_{el}(R)) \Psi_n(R) = E_n \Psi_n(R) \quad (\text{приближенное})$$

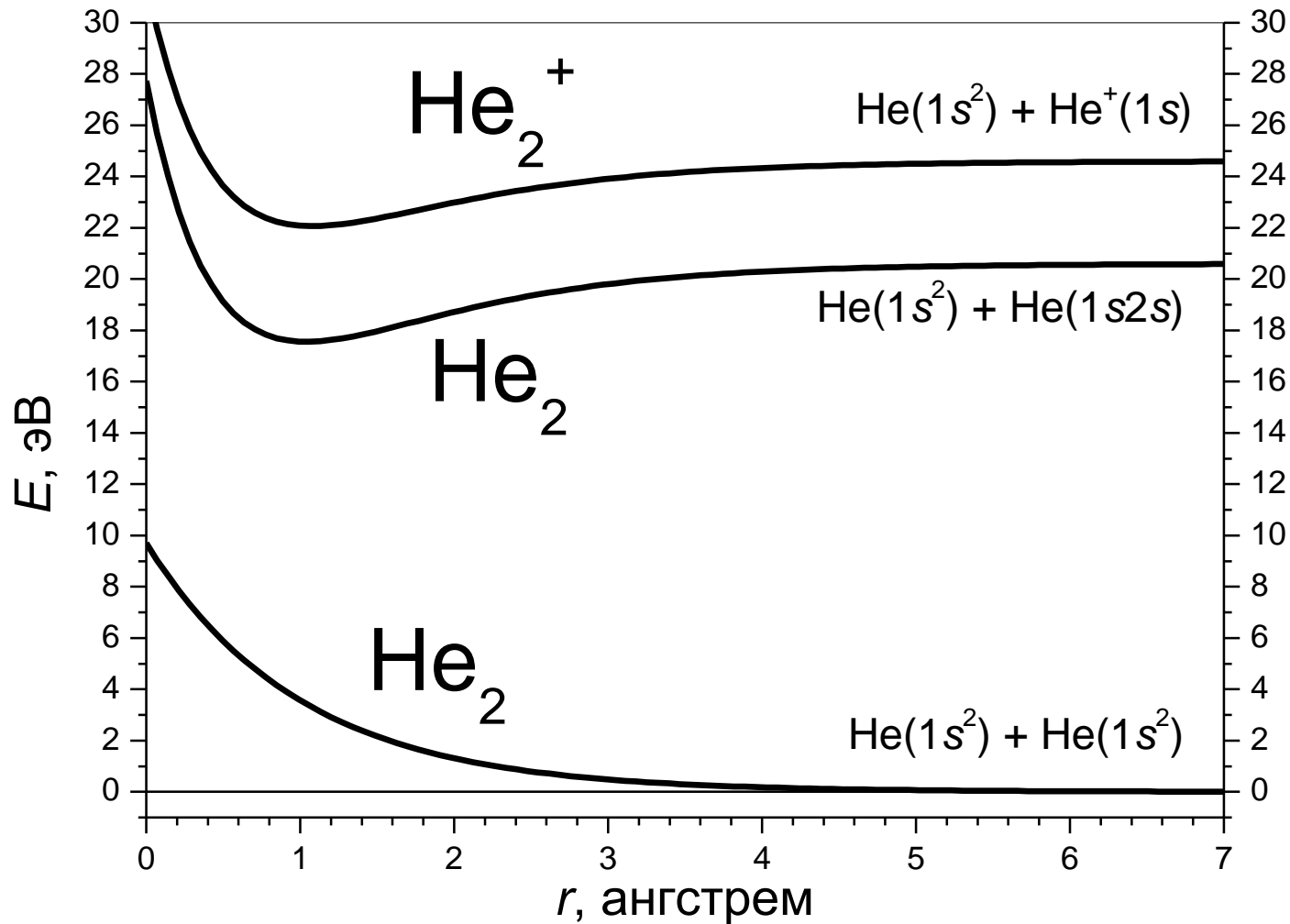
Медленное движение ядер в потенциальном поле, создаваемом электронами

# Основные состояния $\text{H}_2$ и $\text{H}_2^+$



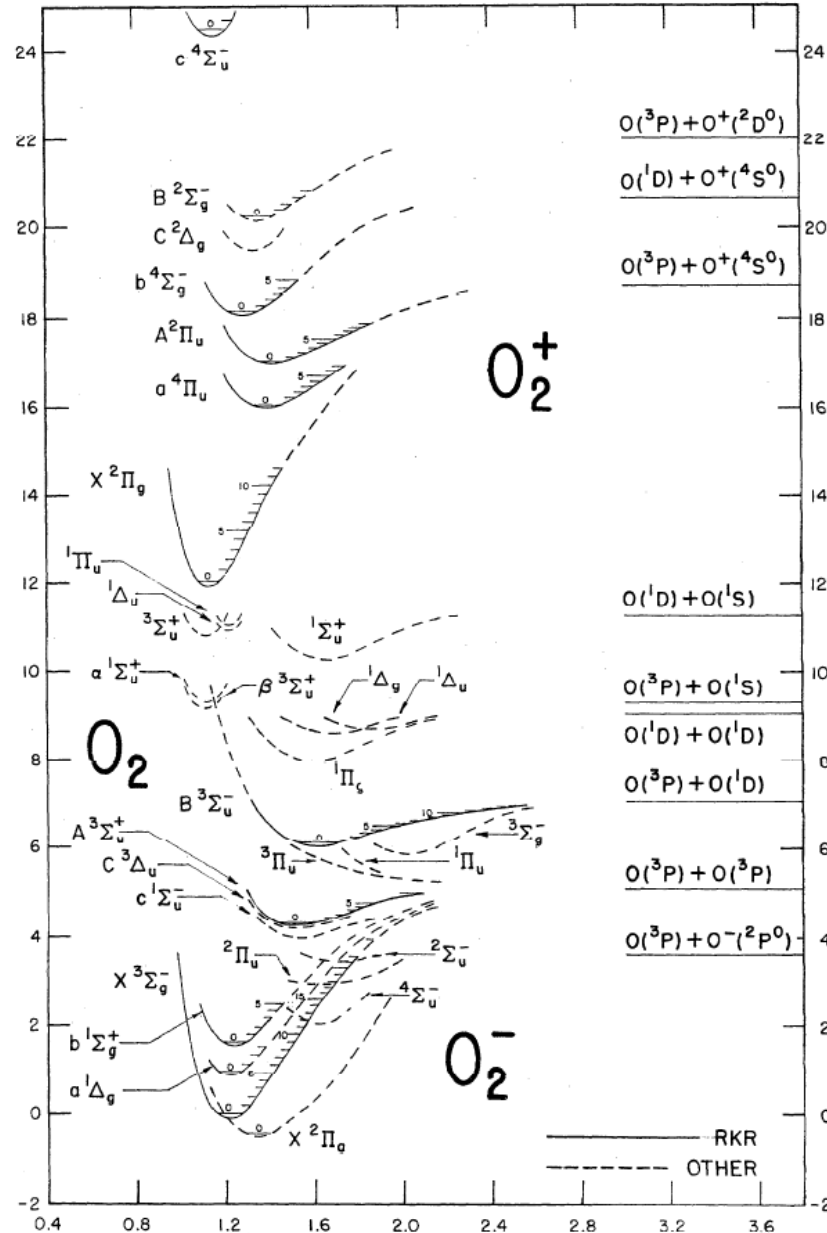
Электронная энергия – ФУНКЦИЯ межъядерных расстояний

# Электронные состояния $\text{He}_2$ и $\text{He}_2^+$

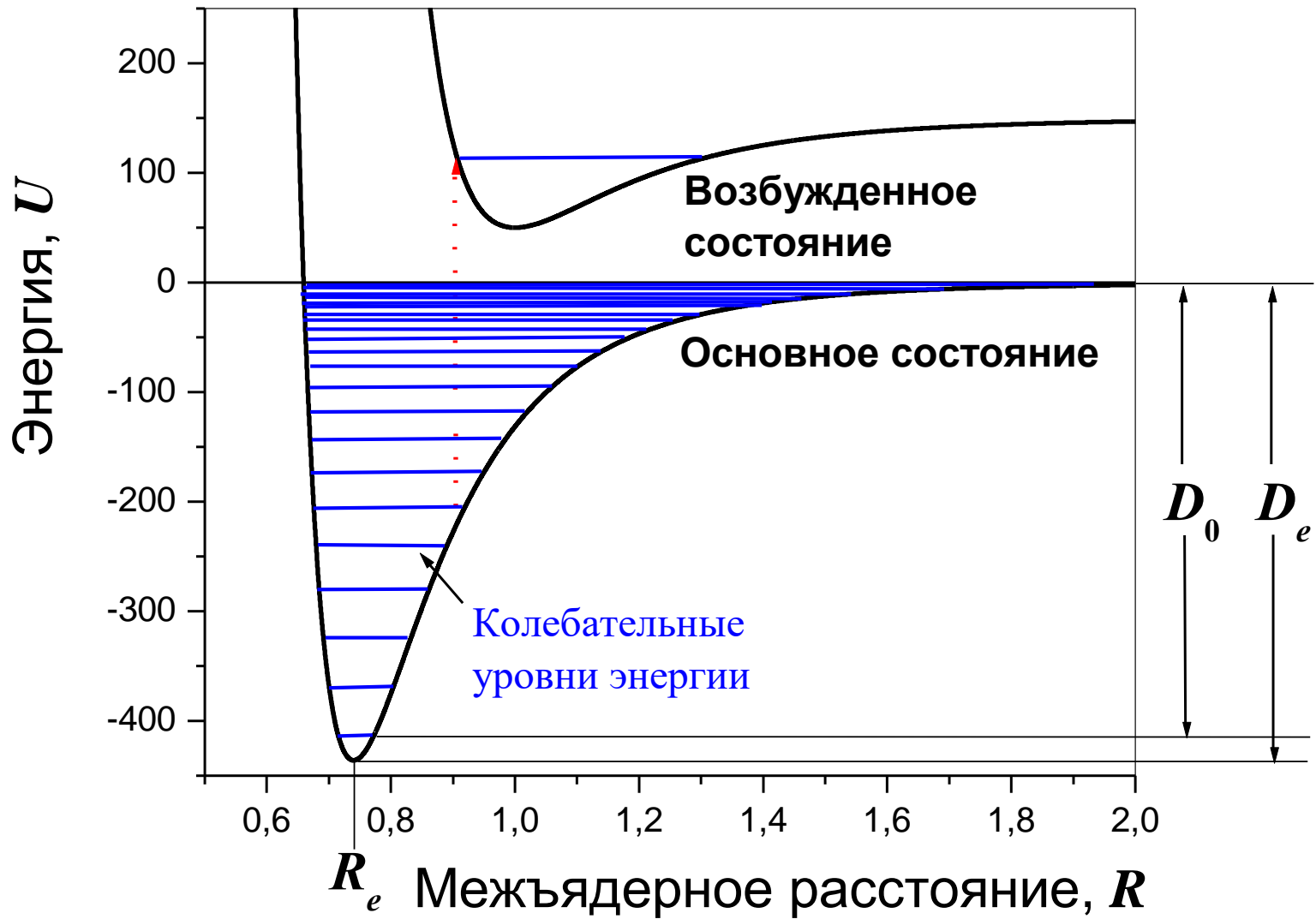




# Электронные состояния $O_2$ , $O_2^+$ и $O_2^-$



# Колебания ядер



$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$$

# Теория МО

## Основные идеи:

- **Орбитальное приближение**: электронная волновая функция молекулы составляется из **одноэлектронных** волновых функций (**МО**)

- МО – **линейная комбинация** АО:

$$\Psi_{AB} = c_A \Phi_A + c_B \Phi_B$$

- Вклад в МО дают **перекрывающиеся АО с близкой энергией**

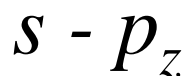
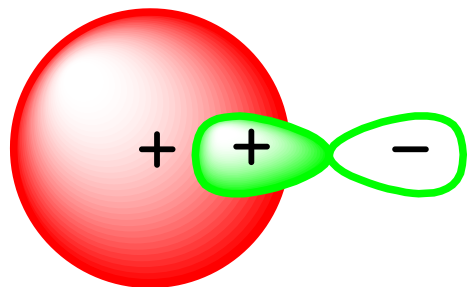
# Простейшие понятия

- Связывающая МО – энергия меньше, чем у АО  
Разрыхляющая МО – энергия больше, чем у АО  
Несвязывающая МО – энергия такая же, как у АО
- Порядок связи =  $\frac{1}{2}$  (число электронов на связывающих МО – число электронов на разрыхляющих МО)

# Какие АО следует комбинировать?

## Правила:

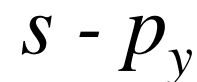
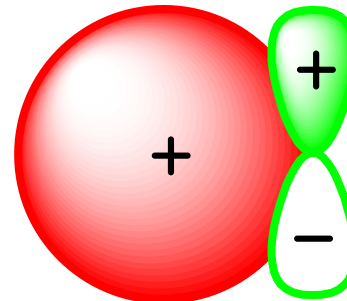
- Энергии объединяющихся АО не должны слишком сильно различаться
- Объединяющиеся АО должны иметь одинаковую симметрию



Сильное перекрывание

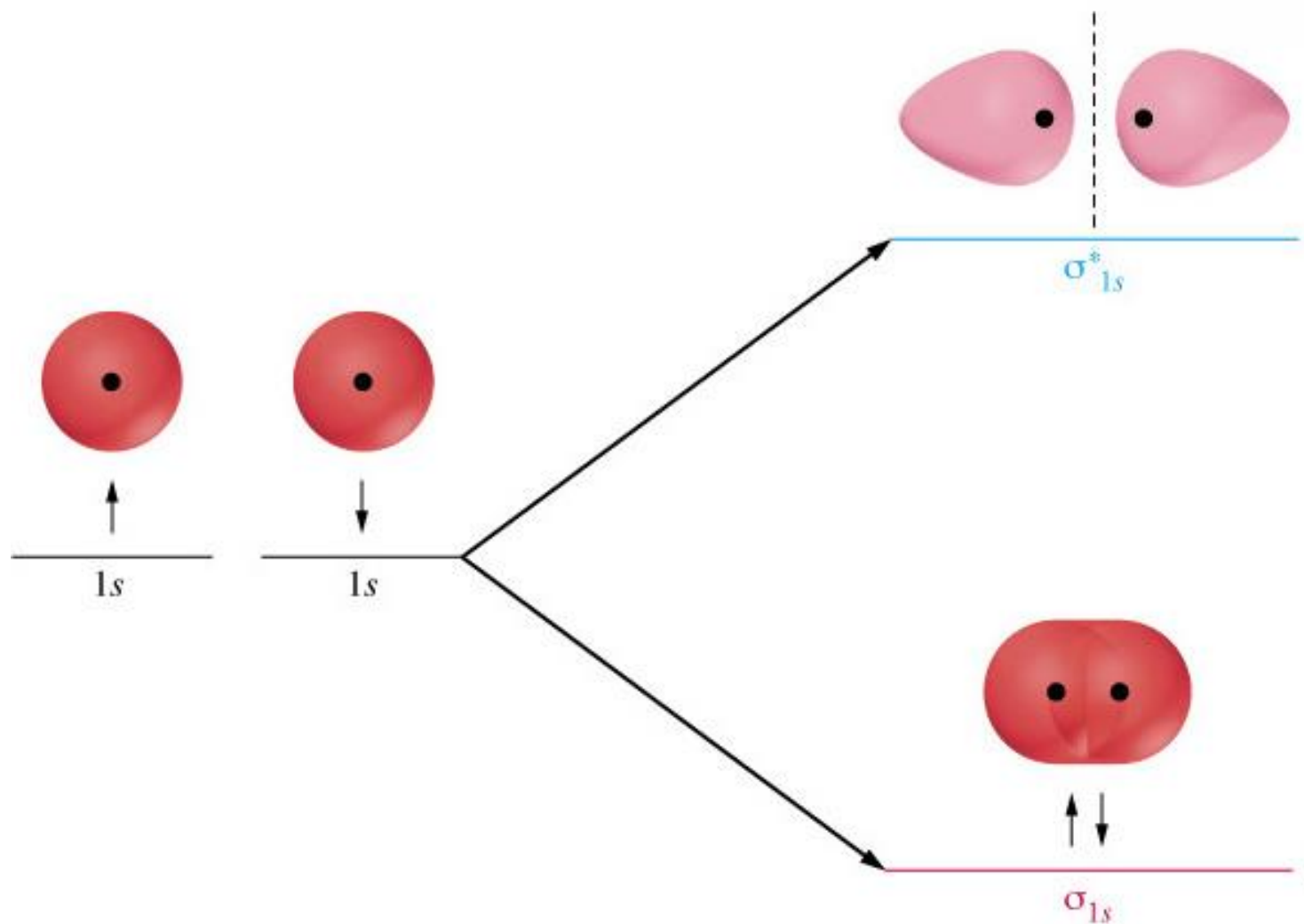
## Физическая причина:

- Расщепление тем сильнее, чем ближе АО по энергии
- Сильное перекрывание имеет место у АО одинаковой симметрии

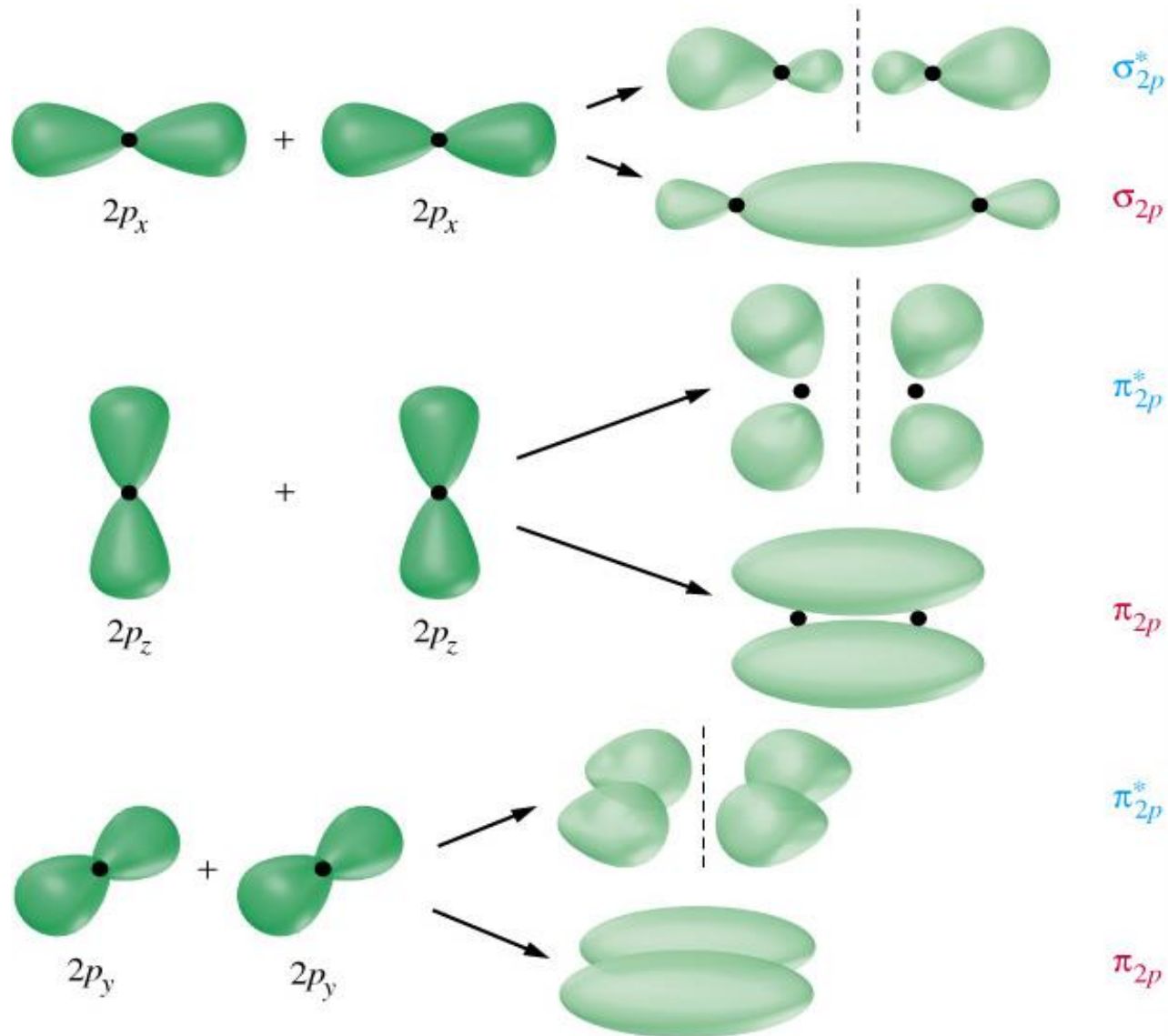


Нулевое перекрывание

# Граничные поверхности МО



# Граничные поверхности МО



# Молекула H<sub>2</sub>

АО  $|1s\rangle = \Psi_{1s}(\vec{r}) = 2e^{-r/a_0}$

МО  $|\sigma_{1s}\rangle = c_1|1s_a\rangle + c_1|1s_b\rangle$

$|\sigma_{1s}^*\rangle = c_2|1s_a\rangle - c_2|1s_b\rangle$

$$\Psi_{\sigma_{1s}}(\vec{r}) = 2c_1 e^{-(\vec{r}-\vec{r}_a)/a_0} + 2c_1 e^{-(\vec{r}-\vec{r}_b)/a_0}$$

**Полная электронная ВФ молекулы**  
(детерминант Слэтера):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \Psi_{\sigma_{1s}}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \Psi_{\sigma_{1s}}(\vec{r}_2)\alpha(2) \\ \Psi_{\sigma_{1s}}(\vec{r}_1)\beta(1) & \Psi_{\sigma_{1s}}(\vec{r}_2)\beta(2) \end{pmatrix}$$

↑  
спин-орбиталь



# Нормировка МО

$$|\sigma_{1s}\rangle = c_1|1s_a\rangle + c_1|1s_b\rangle$$

$$|\sigma_{1s}^*\rangle = c_2|1s_a\rangle - c_2|1s_b\rangle$$

$$\begin{aligned}\langle\sigma_{1s}|\sigma_{1s}\rangle &= 1 = |c_1|^2 \left( \langle 1s_a|1s_a\rangle + 2\langle 1s_a|1s_b\rangle + \langle 1s_b|1s_b\rangle \right) = \\ &= |c_1|^2 (2 + 2S)\end{aligned}$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

$S$  – интеграл  
перекрывания АО

Аналогично,

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$$

# Расщепление МО по энергии

$$|\sigma_{1s}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (|1s_a\rangle + |1s_b\rangle)$$

$$|\sigma_{1s}^*\rangle = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (|1s_a\rangle - |1s_b\rangle)$$

$$E_{\sigma_{1s}} = \langle \sigma_{1s} | H_{el} | \sigma_{1s} \rangle =$$

$$= \frac{1}{2+2S} \left( \langle 1s_a | H_{el} | 1s_a \rangle + \langle 1s_b | H_{el} | 1s_b \rangle + \langle 1s_a | H_{el} | 1s_b \rangle + \langle 1s_b | H_{el} | 1s_a \rangle \right) =$$
$$= \frac{q + \beta}{1 + S}$$

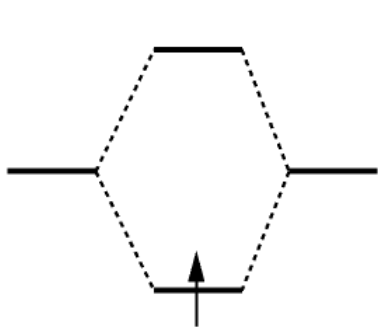
$q$  – кулоновский  
интеграл

Аналогично,

$\beta$  – обменный  
интеграл ( $\beta < 0$ )

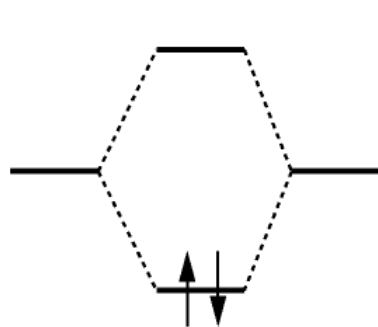
$$E_{\sigma_{1s}^*} = \frac{q - \beta}{1 - S}$$

# Молекулы и ионы водорода и гелия



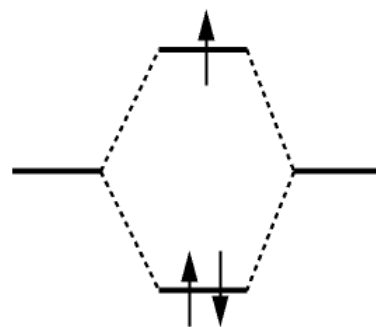
ПС =  $\frac{1}{2}$

$r_e = 106$  пм,  
 $E_{\text{св}} = 2.79$  эВ



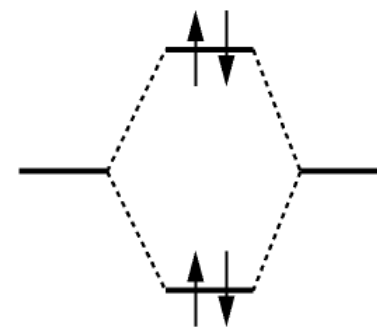
ПС = 1

$r_e = 74$  пм,  
 $E_{\text{св}} = 4.52$  эВ



ПС =  $\frac{1}{2}$

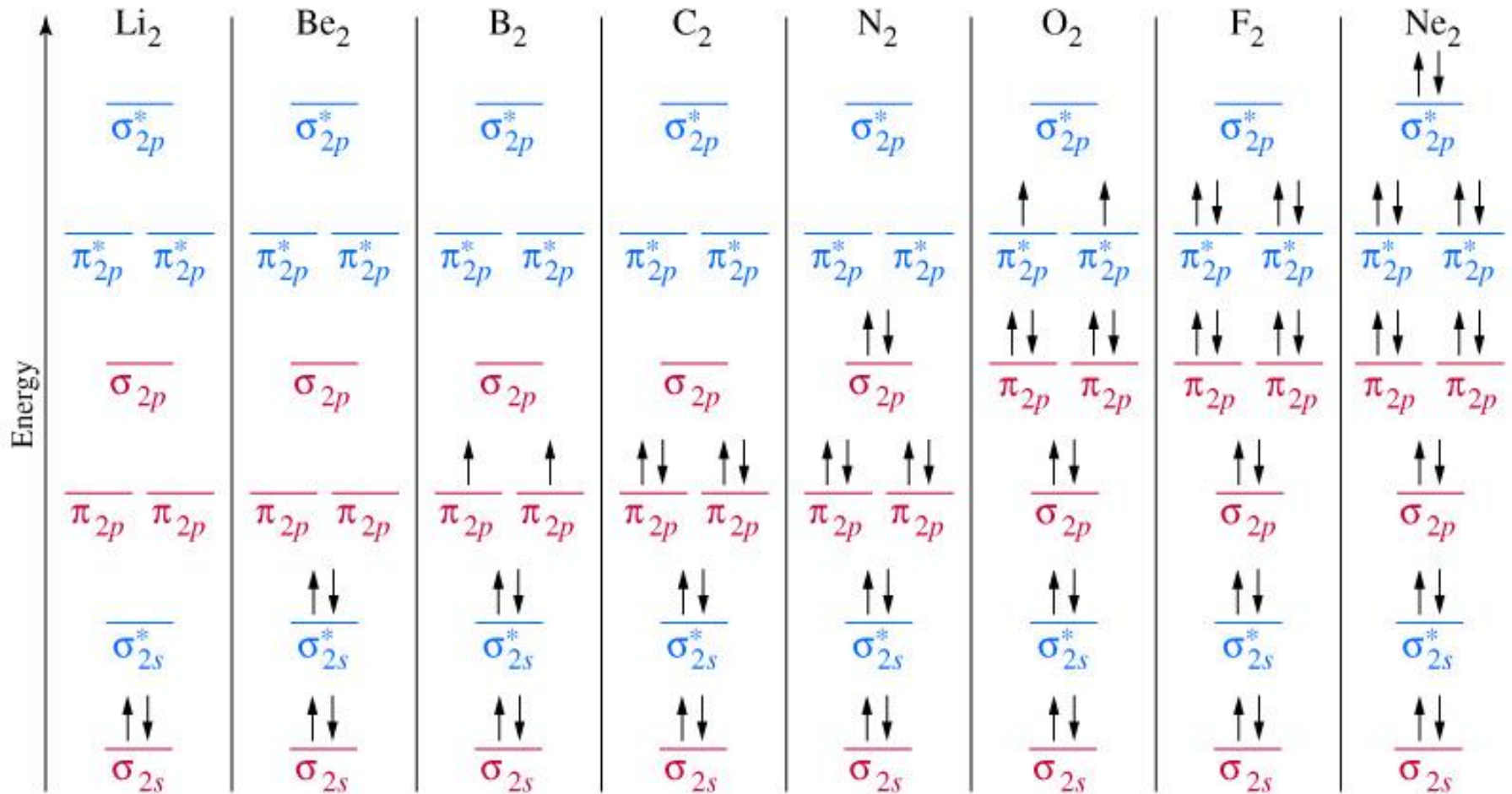
$r_e = 108$  пм,  
 $E_{\text{св}} = 2.60$  эВ



ПС = 0

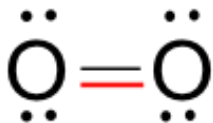
$r_e -$   
 $E_{\text{св}} = 0$

# Молекулы 2-го периода



# Электронные свойства молекулы O<sub>2</sub>

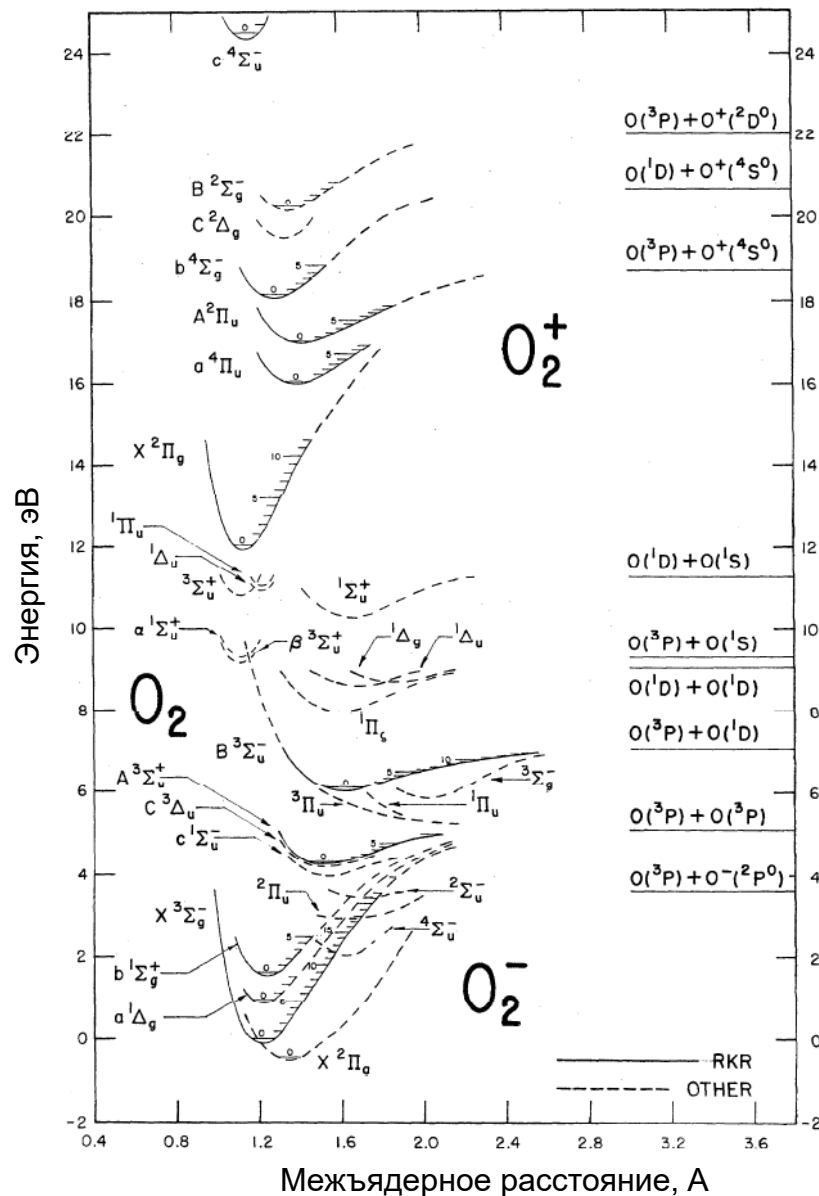
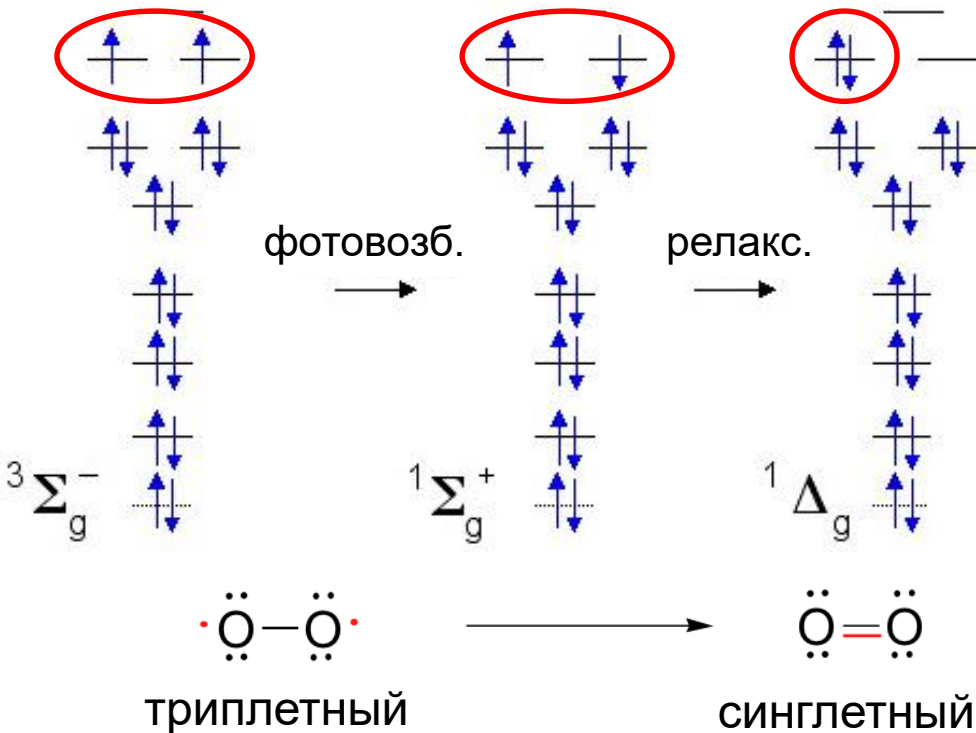
Всего – 16 электронов,  
из них 4 внутренних



**Триплетный**  
кислород,  
основное  
состояние

**Синглетный**  
кислород,  
возбужденное  
состояние

**Синглетный**  
кислород,  
основное  
состояние



# Гетероядерная молекула: HF

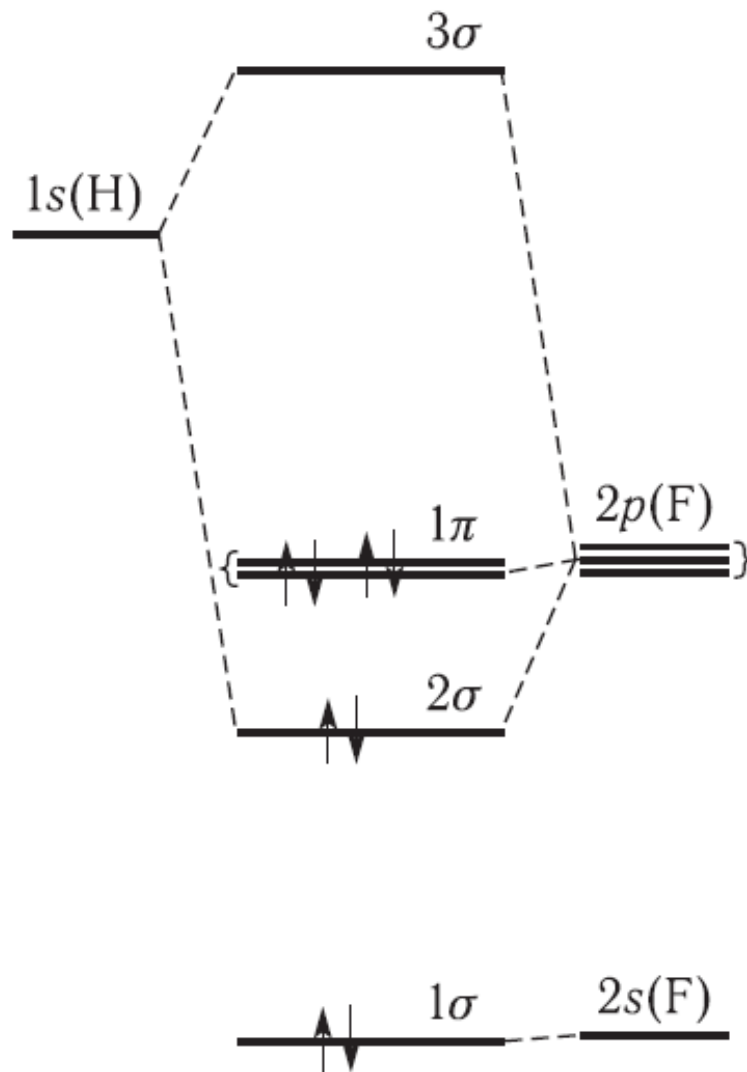
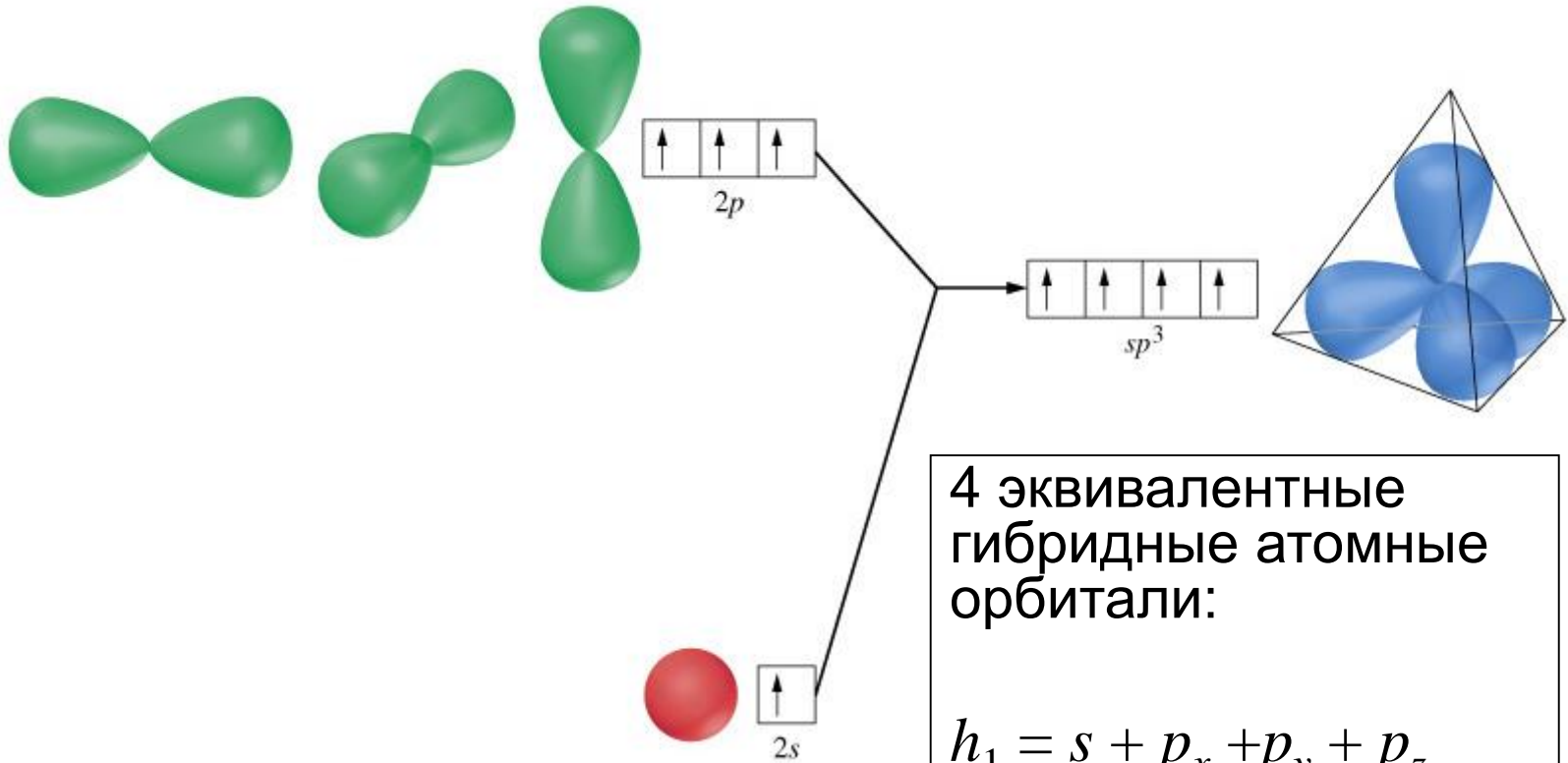


Рис. 13.24. Энергетическая диаграмма МО молекулы HF

# Гибридизация АО



4 эквивалентные гибридные атомные орбитали:

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

# Коротко о главном

1. **Молекула** – устойчивая система из ядер и электронов. Энергия молекулы меньше суммы энергий удаленных друг от друга атомов. Молекулы образуются из атомов посредством **ковалентных химических связей**.
2. **Геометрия молекул** определяется отталкиванием электронных пар химических связей и неподеленных электронных пар.
3. Благодаря разной массе ядер и электронов возможно разделить электронное и ядерное движения (**adiaбатическое приближение**). Ядра молекулы движутся в поле, создаваемом электронами.
4. **Электронная энергия молекулы** – функция межъядерных расстояний. В связанном электронном состоянии двухатомных молекул эта функция имеет минимум, в несвязанном – монотонно убывает.
5. В теории молекулярных орбиталей (**МО**) **одноэлектронная волновая функция** составляется из атомных орбиталей (АО). Полная электронная волновая функция молекулы – детерминант из произведения одноэлектронных функций.



# Основные понятия

- Химический элемент. Атомная масса
- Молекула
- Химическая связь
- Валентность, степень окисления
- Правило октета. Структура Льюиса
- Геометрия молекул: длины связей, валентные углы
- Модель отталкивания электронных пар
- Адиабатическое приближение
- Молекулярные орбитали
  - связывающие
  - разрыхляющие
  - несвязывающие
- Электронные состояния (термы) молекул

# Литература

1. Еремин, Борщевский. Основы общей и физической химии. Гл. 13.
2. Ахметов. Общая и неорганическая химия. Раздел 2, гл. 3.
3. Шрайвер, Эткинс. Неорганическая химия, т. 1. Гл. 3.
4. Г.Грей. Электроны и химическая связь. – М.: Мир, 1967, гл. 2.

## Классические книги о химической связи

5. Полинг. Природа химической связи. – М.:, 1947.
6. Эйринг, Уолтер, Кимбалл. Квантовая химия. – М.:, 1948.