

Лекція 1.6

Хімічний зв'язок

План

1. Метод молекулярних орбіталей
2. Геометричні форми молекул
3. Вправи

1. Метод молекулярних орбіталей

Метод молекулярних орбіталей (МО) найбільш наочний в його графічній моделі лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО). Метод МО ЛКАО заснований на наступних правилах.

1. При зближенні атомів до відстаней хімічних зв'язків з атомних орбіталей (АО) утворюються молекулярні.
2. Число отриманих молекулярних орбіталей дорівнює числу вихідних атомних.
3. атомні орбіталі, що перекриваються, близькі по енергії. В результаті перекривання двох атомних орбіталей утворюються дві молекулярні. Одна з них має меншу енергію у порівнянні з вихідними атомними і називається зв'язуючою (связывающей), а друга молекулярна орбіталь має більшу енергію, ніж вихідні атомні орбіталі, і називається розпушувальною (разрыхляющей).
4. При перекриванні атомних орбіталей можливе утворення і σ -зв'язків (перекривання по осі хімічного зв'язку), і π -зв'язків (перекривання по обидві сторони від осі хімічного зв'язку).
5. Молекулярна орбіталь, яка не бере участі в утворенні хімічного зв'язку, носить назву незв'язувальної. Її енергія дорівнює енергії вихідної АО.
6. На одній молекулярній орбіталі, (як, втім, і атомної) можливе перебування не більше двох електронів.
7. Електрони займають молекулярну орбіталь з найменшою енергією (принцип найменшої енергії).
8. Заповнення вироджених (з однаковою енергією) орбіталей відбувається послідовно по одному електрону на кожну з них.

Застосуємо метод МО ЛКАО і розберемо будову молекули водню. Зобразимо на двох паралельних діаграмах енергетичні рівні атомних орбіталей вихідних атомів водню (рис. 1.1).

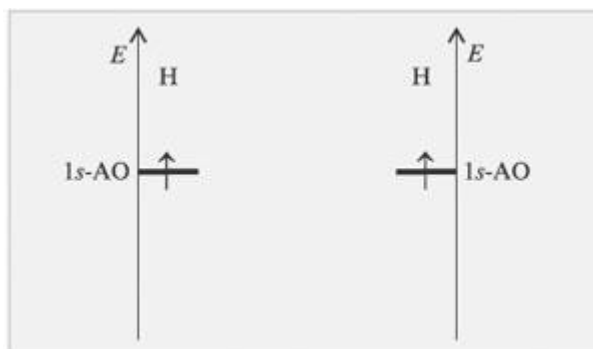


Рис. 1.1. Енергетична діаграма незв'язаних атомів водню

Далі подумки перекриємо дві атомні орбіталі, утворивши дві молекулярні, одна з яких (зв'язуюча) володіє меншою енергією (розташована нижче), а друга (розпушувальна) - більшою енергією (розташована вище) (рис. 1.2.).



Рис. 1.2. Діаграма рівнів енергії АО атомів Н і МО молекули Н₂

Видно, що існує вигреш в енергії в порівнянні з непов'язаними атомами. Свою енергію знизили обидва електрони, що відповідає одиниці валентності в методі валентних зв'язків (зв'язок утворюється парою електронів).

Метод МО ЛКАО дозволяє наочно пояснити утворення іонів Н₂⁺ і Н₂⁻, що викликає труднощі в методі валентних зв'язків. На σ-зв'язуючу молекулярну орбіталь катіона Н₂⁺ переходить один електрон атома Н з вигрешем енергії (рис. 1.3).

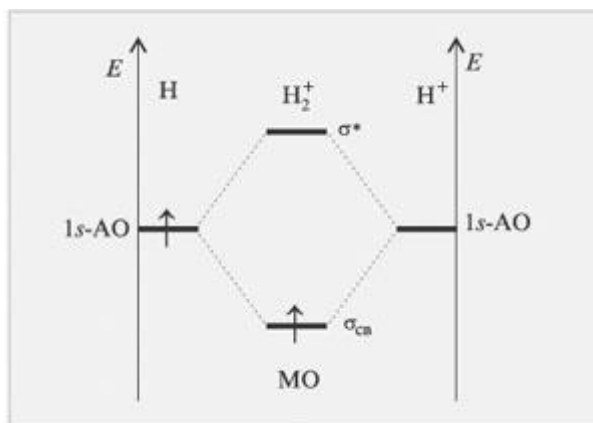


Рис. 1.3. Енергетична діаграма утворення катіона молекули H_2^+ за методом МО ЛКАО

У аніоні H_2^- на двох молекулярних орбіталях необхідно розмістити вже три електрони (рис. 1.4).

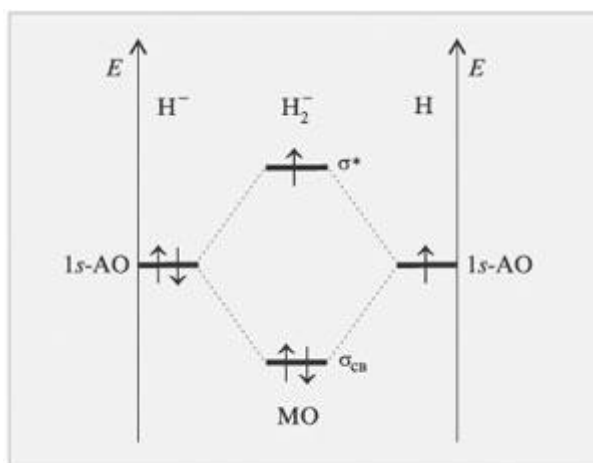


Рис. 1.4. Енергетична діаграма утворення аніону молекули H_2^- за методом МО ЛКАО

Якщо два електрони, опустившись на зв'язуючу орбіталь, дають вигреш в енергії, то третьому електрону доводиться підвищити свою енергію. Проте енергія, виграна двома електронами, більше, ніж програна одним. Така частка може існувати.

Відомо, що лужні метали в газоподібному стані існують у вигляді двохатомних молекул. Спробуємо переконатися в можливості існування двоатомних молекули Li_2 , використовуючи метод МО ЛКАО. Вихідний атом літію містить електрони на двох енергетичних рівнях - першому та другому (1s і 2s) (рис. 1.5).

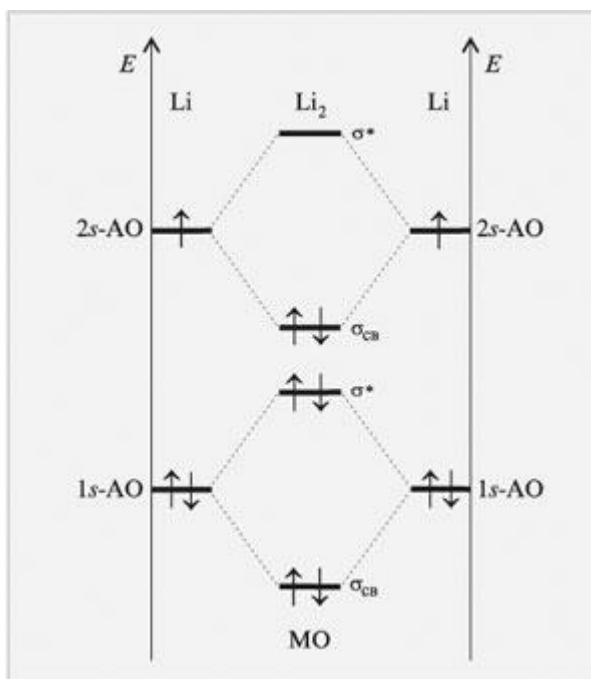


Рис. 1.5. Енергетична діаграма утворення двоатомної молекули Li_2 за методом МО ЛКАО

Перекивання однакових $1s$ -орбіталей атомів літію дасть дві молекулярні орбіталі (зв'язуючу і розпушувальну), які згідно з принципом мінімуму енергії будуть повністю заселені чотирма електронами. Виграш в енергії, що отримується в результаті переходу двох електронів на зв'язуючу молекулярну орбіталь, не здатен компенсувати її втрати при переході двох інших електронів на розпушувальну молекулярну орбіталь. Ось чому внесок в утворення хімічного зв'язку між атомами літію вносять лише електрони зовнішнього (валентного) електронного шару.

Перекивання валентних $2s$ -орбіталей атомів літію призведе також до утворення однієї σ -зв'язуючої і однієї розпушувальної молекулярних орбіталей. Два зовнішніх електрона займуть зв'язуючу орбіталь, забезпечуючи загальний виграш в енергії (кратність зв'язку дорівнює 1).

Використовуючи метод МО ЛКАО, розглянемо можливість утворення молекули He_2 (рис. 1.6).

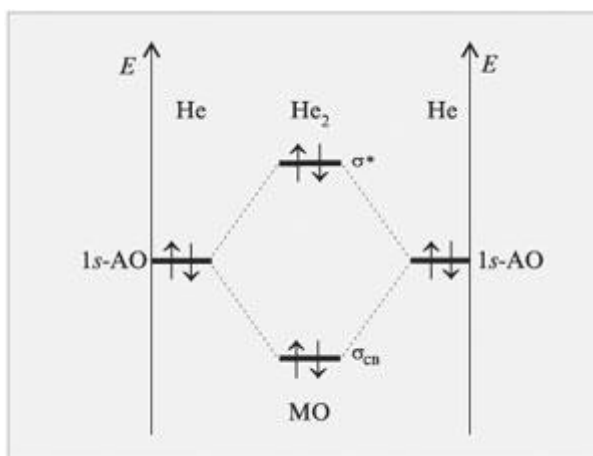


Рис. 1.6. Енергетична діаграма, що ілюструє за допомогою методу МО ЛКАО неможливість утворення хімічного зв'язку між атомами He

У цьому випадку два електрони займуть зв'язуючу молекулярну орбіталь, а два інших - розпушувальну. Виграшу в енергії таке заселення двох орбіталей електронами не принесе. Отже, молекули He₂ не існує.

Методом МО ЛКАО легко продемонструвати парамагнітні властивості молекули кисню. З тим щоб не захарашувати малюнок, не будемо розглядати перекривання 1s-орбіталей атомів кисню першого (внутрішнього) електронного шару. Врахуємо, що p-орбіталі другого (зовнішнього) електронного шару можуть перекриватися двома способами. Одна з них перекриється з аналогічною з утворенням σ-зв'язку (рис. 3.11).

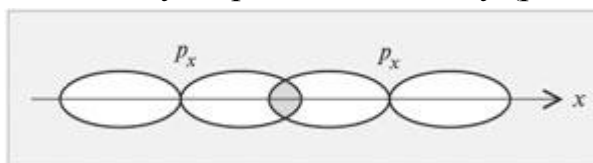


Рис. 1.7. Перекривання p-АО, спрямованих уздовж осі x σ-зв'язку

Дві інших p-АО перекриваються по обидві сторони від осі x з утворенням двох π-зв'язків (рис. 1.8).

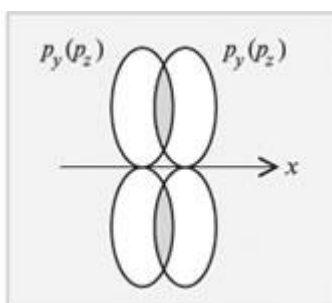


Рис. 1.8. Перекривання p-АО, спрямованих вздовж осі y (z), з утворенням π-зв'язку

Енергії сконструйованих молекулярних орбіталей можуть бути визначені за даними спектрів поглинання речовин в ультрафіолетовій області. Так, серед молекулярних орбіталей молекули кисню, що утворилися в результаті перекривання р-АО, дві π -зв'язуючі вироджені (з однаковою енергією) орбіталі мають меншою енергією, ніж σ -зв'язуюча, втім, як і π^* -розпушувальна орбіталі мають меншою енергією в порівнянні з σ^* -розпушувальною орбіталлю (рис. 1.9).

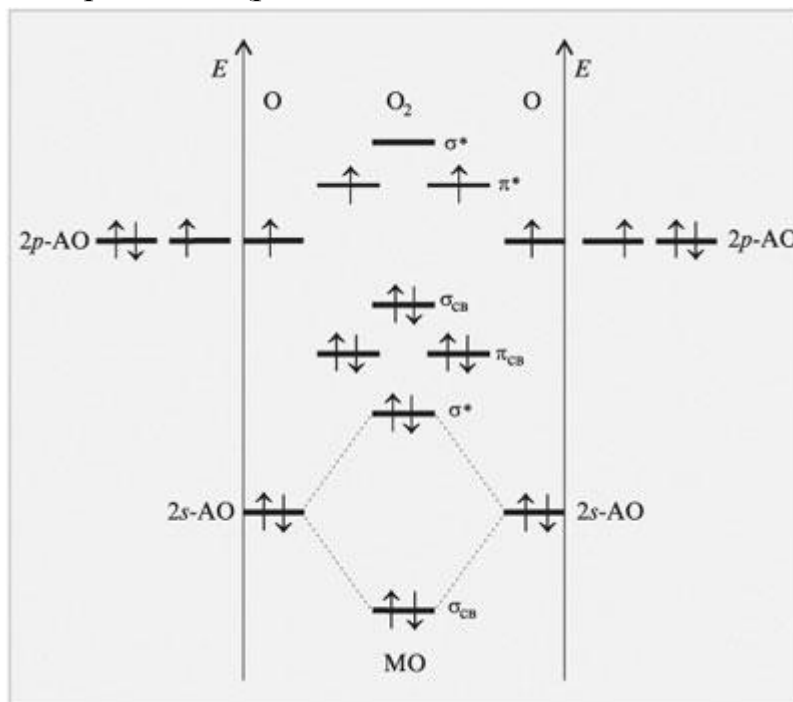


Рис. 1.9. Енергетична діаграма, що ілюструє за допомогою методу МО ЛКАО парамагнітні властивості молекули O_2

У молекулі O_2 два електрони з паралельними спінами опинилися на двох вироджених (з однаковою енергією) π^* -розпушуючих молекулярних орбіталях. Саме наявністю неспарених електронів і обумовлені парамагнітні властивості молекули кисню, які стануть помітними, якщо охолодити кисень до рідкого стану.

Серед двохатомних молекул однією з найміцніших є молекула CO. Метод МО ЛКАО легко дозволяє пояснити цей факт (рис. 1.10).

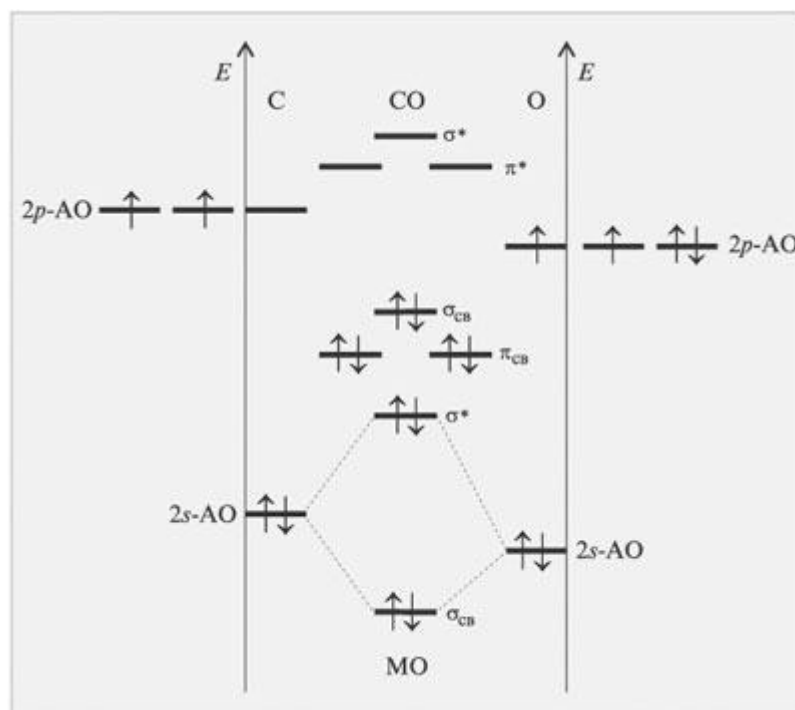


Рис. 1.10. Енергетична діаграма, що ілюструє за допомогою методу МО ЛКАО особливу міцність хімічного зв'язку в молекулі CO

Результатом перекривання p-орбіталей атомів O і C є утворення двох вироджених π-зв'язуючих і однієї σ-зв'язуючої орбіталі. Ці молекулярні орбіталі займуть шість електронів. Отже, кратність зв'язку дорівнює трьом. Метод МО ЛКАО можна використовувати не тільки для двохатомних молекул, але й для багатоатомних. Розберемо як приклад в рамках даного методу будову молекули аміаку (рис. 1.11).

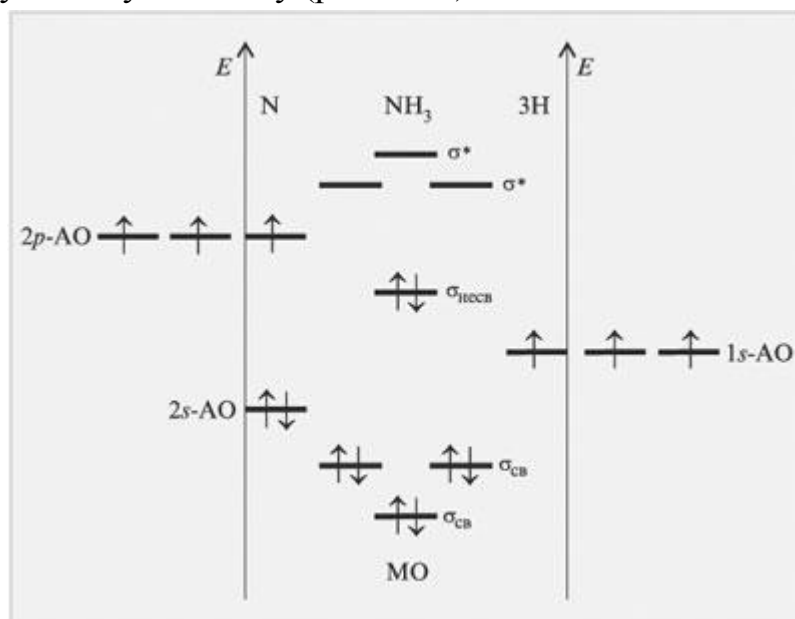


Рис. 1.11. Енергетична діаграма утворення молекули NH₃ за методом МО ЛКАО

Оскільки три атоми водню мають тільки три 1s-орбіталі, то сумарне число утворених молекулярних орбіталей буде дорівнює шести (три зв'язуючих і три розпушувальних). Два електрона атома азоту опиняться на незв'язувальній молекулярній орбіталі (неподілена електронна пара).

2. Геометричні форми молекул

Коли говорять про форми молекул, перш за все мають на увазі взаємне розташування в просторі ядер атомів. Про форму молекули має сенс говорити, коли молекула складається з трьох і більше атомів (два ядра завжди знаходяться на одній прямій). Форма молекул визначається на основі теорії відштовхування валентних (зовнішніх) електронних пар. Відповідно до цієї теорії молекула завжди буде приймати форму, при якій відштовхування зовнішніх електронних пар мінімальне (принцип мінімуму енергії). При цьому необхідно мати на увазі наступні твердження теорії відштовхування.

1. Найбільше відштовхування зазнають неподілені електронні пари.
2. Дещо менше відштовхування між неподіленою парою і парою, що бере участь в утворенні зв'язку.
3. Найменше відштовхування між електронними парами, які беруть участь в утворенні зв'язку. Але і цього буває недостатньо, щоб розвести ядра атомів, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, на максимальний кут.

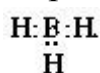
В якості прикладу розглянемо форми водневих сполук елементів другого періоду: BeH_2 , BH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , NH_3 , H_2O .

Почнемо з визначення форми молекули BeH_2 . Зобразимо її електронну формулу:

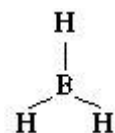


з якої ясно, що в молекулі відсутні неподілені електронні пари. Отже, для електронних пар, що пов'язують атоми, є можливість відштовхнутися на максимальну відстань, при якому всі три атоми знаходяться на одній прямій, тобто кут HBeH становить 180° .

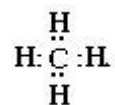
Молекула BH_3 складається з чотирьох атомів. Згідно з її електронною формулою в ній відсутні неподілені пари електронів:



Молекула отримує таку форму, при якій відстань між усіма зв'язками максимальна, а кут між ними дорівнює 120° . Всі чотири атома опиняться в одній площині - молекула плоска:

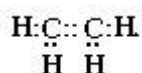


Електронна формула молекули метану виглядає наступним чином:



Всі атоми даної молекули не можуть опинитися в одній площині. У такому випадку кут між зв'язками дорівнював би 90° . Є більш оптимальне (з енергетичної точки зору) розміщення атомів - тетраедричне. Кут між зв'язками в цьому випадку дорівнює $109^\circ 28'$.

Електронна формула етена має вигляд:

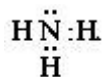


Звісно, всі кути між хімічними зв'язками приймають максимальне значення - 120° .

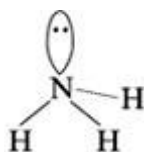
Очевидно, що в молекулі ацетилену всі атоми повинні перебувати на одній прямій:



Відмінність молекули аміаку NH_3 від усіх попередніх полягає в наявності в ній неподіленої пари електронів у атома азоту:

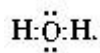


Як вже вказувалося, від неподіленої електронної пари більш сильно відштовхуються електронні пари, що беруть участь в утворенні зв'язку. Неподілена пара розташовується симетрично щодо атомів водню в молекулі аміаку:

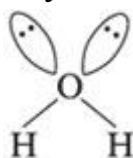


Кут HNN менше, ніж кут HCH в молекулі метану (внаслідок більш сильного електронного відштовхування).

У молекулі води неподілених пар вже дві:



Цим обумовлена кутова форма молекули:



Як наслідок більш сильного відштовхування неподілених електронних пар, кут HOH ще менше, ніж кут HNN в молекулі аміаку.

Наведені приклади досить наочно демонструють можливості теорії відштовхування валентних електронних пар. Вона дозволяє порівняно легко передбачати форми багатьох як неорганічних, так і органічних молекул.

3. Вправи

1. Якими правилами необхідно керуватися при розгляді будови молекул методом МО ЛКАО?
2. Використовуючи метод валентних зв'язків, поясніть будову водневих сполук елементів 2-го періоду.
3. Енергія дисоціації в ряду молекул Cl_2 , Br_2 , I_2 зменшується (239 кДж / моль, 192 кДж / моль, 149 кДж / моль відповідно), однак енергія дисоціації молекули F_2 (151 кДж / моль) значно менше, ніж енергія дисоціації молекули Cl_2 , і випадає із загальної закономірності. Поясніть наведені факти.
4. Чому при звичайних умовах CO_2 - газ, а SiO_2 - тверда речовина, H_2O - рідина, а H_2S - газ? Спробуйте пояснити агрегатний стан речовин.
5. Використовуючи метод МО ЛКАО, поясніть виникнення і особливості хімічного зв'язку в молекулах B_2 , C_2 , N_2 , F_2 , LiH , CH_4 .
6. Використовуючи теорію відштовхування валентних електронних пар, визначте форми молекул кисневих сполук елементів 2-го періоду.

