

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ КНР

КИТАЙСКО-РОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ ХЭЙЛУНЦЗЯНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
И НОВОСИБИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

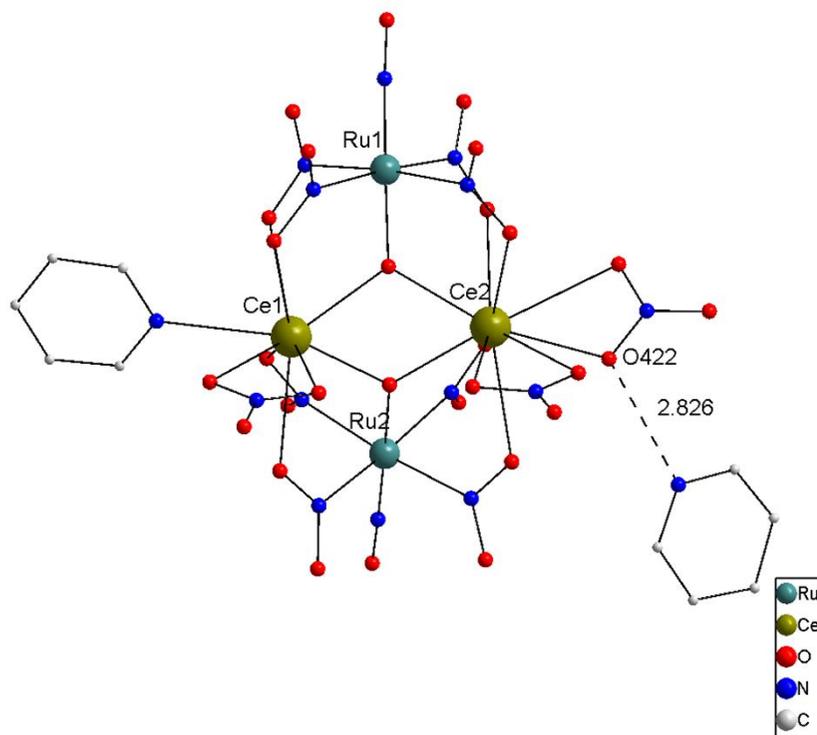
**Иллюстративные материалы к курсу «Физическая химия» для студентов
совместного Российско-Китайского института
(электронно-лекционный курс)**

Костин Г.А., Козлов Д.В., Крылова Л.Ф.

*Подготовлено в рамках реализации Программы развития государственного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Новосибирский государственный университет» на 2009–2018 годы.*

Костин Геннадий Александрович

Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН
Новосибирский государственный университет



Основные области интересов -
гетерометаллические комплексы рутения,
химия платиновых металлов.

A.O.Borodin, G.A. Kostin et al
Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 2298–2304

Что иметь с собой?

1. Тетрадка.
2. Ручка.
3. Инженерный калькулятор – должен уметь считать $\ln(x)$ или e^x

Промежуточный контроль

Контрольные работы в течение курса.

Финальный контроль

Письменный экзамен

Что должен делать студент?

- Внимательно слушать лектора.
- Отвечать на вопросы лектора.
- Не стесняться задавать вопросы, если что-то непонятно.
- Стараться решать задачи

У НАС ВСЕ ПОЛУЧИТСЯ!!!



Основы физической химии

«Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях. Она может быть названа также химической философией, но в совершенно другом смысле, чем та мистическая философия, где не только скрыты объяснения, но и самые операции производятся тайным образом»

М.В. Ломоносов, 1752 год.

Предмет и составные части физической химии.

Ф/х – наука о состоянии и строении вещества, изучающая общие закономерности протекания хим. процессов.

Настоящий курс направлен на то, чтобы студенты получили базовые знания по физической химии, и затем уже на этой основе могли более глубоко изучить предметы

неорганической химии

органической химии

аналитической химии

строения вещества

электрохимии

химической кинетики

химической термодинамики

Структура курса

1. Строение вещества
2. Химическая термодинамика
3. Химическая кинетика

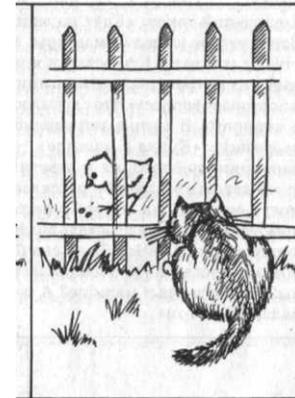
Размерность

Любая физическая величина имеет смысл, только при указании единиц измерения.

Забор длиной в 1000 – это много или мало?

1000 мм – 1 м. Это всего лишь маленький забор.

1000 м – 1 км. Хватит, чтобы оградить корпус университета



1000 км.

Такого забора хватит,
чтобы огородить страну.



Количество вещества

1 моль – $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц. Количество вещества можно измерять числом частиц или числом молей

1 моль O_2 – $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул O_2 .

1 моль O – $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода.

1 моль слонов – $6,02 \cdot 10^{23}$ слонов

Проверьте себя:

Количество вещества O_2 составляет 0,05 моль. Сколько молекул кислорода в штуках?

$3,01 \cdot 10^{21}$ молекул кислорода

Энергия

Единицы измерения - Джоуль, Джоуль/моль, электронвольт

Если энергия указана в джоулях – необходимо всегда уточнять для какого количества вещества (сколько частиц или молей).

Джоуль/моль – энергия одного моля частиц.

$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Несистемная единица.

Энергия в электронвольтах всегда относится к одной частице.

Энергия аддитивна – складывается. Т.е. если энергия одной частицы равна $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, то энергия 10 частиц равна $1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$.

Масса

Систематическая единица измерения – кг.

Внесистемная единица – атомная единица массы (а.е.м.)

1 а.е.м. = 1/12 массы одного атома изотопа углерода ^{12}C

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Атомные единицы массы удобны
для описания масс атомов, молекул

Элементарные частицы

Название	Символ	Масса (кг)	Масса (а.е.м)	Заряд	Спин
Протон	p	$1,672621 \cdot 10^{-27}$	1,00784	+1	$\frac{1}{2}$
Нейтрон	n	$1,674927 \cdot 10^{-27}$	1,00866	0	$\frac{1}{2}$
Электрон	e	$9,109382 \cdot 10^{-31}$	0,000549	-1	$\frac{1}{2}$

Заряд указан в единицах электронного заряда – $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл

Протон и нейтрон – общее название нуклоны. Частицы формирующие атомное ядро (nucleus).

Атомное ядро + электроны = атом.

Атом

Электронейтральная частица, состоящая из ядра и электронов, наименьшая часть химического элемента.

Число протонов в ядре = число электронов в атоме

Размер атомов различных элементов $\approx 10^{-10}$ м

Размер атомных ядер $\approx 10^{-13}$ м

$$M_{\text{атома}} = M_{\text{ядра}} + m_{\text{электронов}}$$

Масса атома \approx масса ядра, поскольку масса электрона $\approx 1/1800$ массы протона или нейтрона

Атомное ядро

Z – атомный номер (зарядовое число).

Число протонов, находящихся в составе ядра.

N – число нейтронов, находящихся в составе ядра.

$A = N + Z$. Массовое число, суммарное число нуклонов.

${}^{16}_8\text{O}$ – атом кислорода.

8 - атомный номер

16 - массовое число

${}^{17}_8\text{O}$ – атом кислорода.

8 - атомный номер

17 - массовое число

Атомы с одинаковым Z , но разным A называются **изотопы**.

Атомы с одинаковым A , но разным Z называются **изобары**

${}^{17}_8\text{O}$ и ${}^{16}_8\text{O}$ – **изотопы**.

${}^{14}_6\text{C}$ и ${}^{14}_7\text{N}$ – **изобары**.

Средняя атомная масса элемента

Химические свойства атома определяются Z – изотопы очень близки по химическим свойствам. Изотопы могут быть устойчивыми и неустойчивыми (радиоактивный распад).

У некоторых элементов имеется несколько устойчивых изотопов, существующих в природе.

$^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$. Природное содержание ^{35}Cl - 75,28 %.

Средняя атомная масса Cl примерно равна
 $0,7528 \cdot 35 \text{ а.е.м} + 0,2472 \cdot 37 \text{ а.е.м} = 35,4 \text{ а.е.м}.$

Почему я написал «примерно»?

$$M_{\text{атома}} = M_{\text{ядра}} + m_{\text{электронов}}$$

Дефект массы

$$M_{\text{ядра}} \neq Z \cdot m_p + N \cdot m_n$$

Например:

$$M_{\text{ядра}}(^4_2\text{He}) = 4,002602 \text{ а.е.м.}$$

$Z = 2$ – два протона.

$$A = 4.$$

$N = A - Z = 2$. Два нейтрона.

$$m_p = 1,00784 \text{ а.е.м.}$$

$$m_n = 1,00866 \text{ а.е.м.}$$

$$2 \cdot 1,00784 + 2 \cdot 1,00866 = 4,03298 \text{ а.е.м.} > 4,002602 \text{ а.е.м.}$$

Образование атомных ядер из элементарных частиц (протонов и нейтронов) **всегда** сопровождается уменьшением массы.

Массы некоторых стабильных изотопов элементов и их природное содержание

Изотоп	Атомная масса, а.е.м.	Распространенность в природе, мол. %
^{14}N	14,003074	99,63
^{27}Al	26,981540	100
^{10}B	10,012937	19,9
^{11}B	11,009305	80,1
^{16}O	15,994915	99,76
^6Li	6,015121	7,5
^7Li	7,016003	92,5
^{24}Mg	23,985042	78,99
^{25}Mg	24,985837	10,00
^{26}Mg	25,982593	11,00
^{19}F	18,998403	100

p - 1,00784 а.е.м.,

n - 1,00866 а.е.м.

Энергия связи атомного ядра

Дефект массы – разница между суммарной массой частиц составляющих ядро и массой ядра.

$$\Delta m = Zm_p + (A-Z)m_n - M_{\text{ядра}}$$

Уравнение Эйнштейна

$$E = mc^2$$

E – энергия связи атомного ядра.

Такая энергия выделится при образовании ядра из нуклонов

Для ${}^4\text{He}$ дефект массы составляет:

$$4,03298 \text{ а.е.м.} - 4,002602 \text{ а.е.м.} = 0,0303 \text{ а.е.м.}$$

Энергия связи ядра $E = 0,0303 * 1,66 * 10^{-27} * (3 * 10^8)^2 = 0,453 * 10^{-11} \text{ Дж}$

Или $28,3 * 10^6 \text{ эВ}$ (28,3 МэВ)

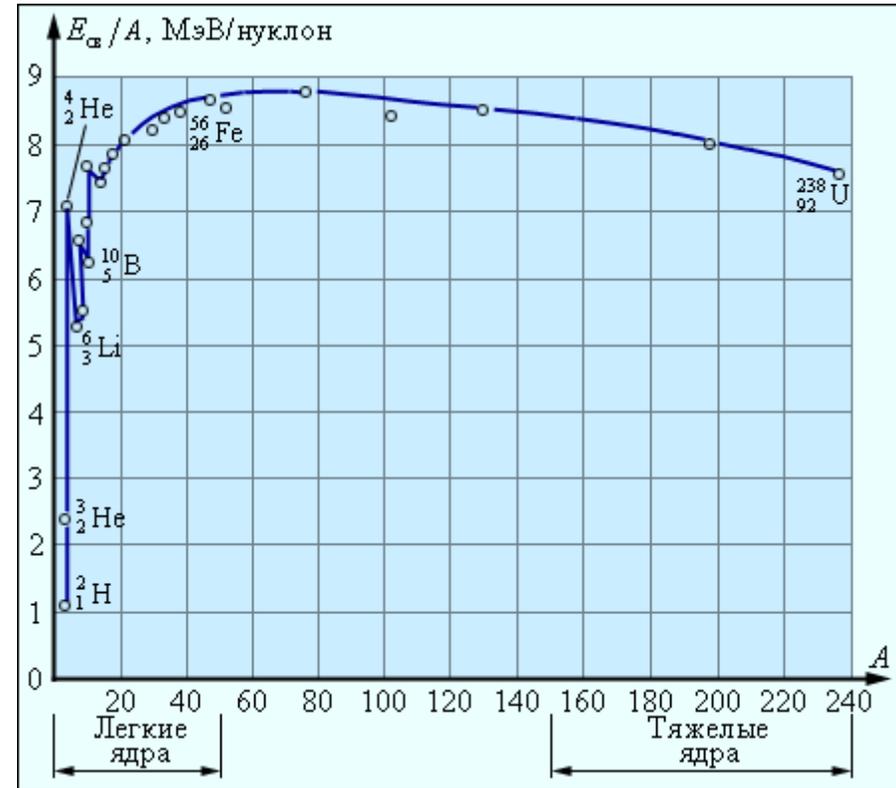
Удельная энергия связи атомного ядра

$$E_{\text{ядра}}(^4\text{He}) = 28,3 \text{ МэВ}$$

На 4 нуклона (2 + 2)

$$28,3/4 = 7,07 \text{ МэВ на нуклон}$$

Максимальная удельная энергия связи у атомов с $A = 50-60$ при $Z = 26-30$



28,3 МэВ ($0,453 \cdot 10^{-11}$ Дж) на один атом гелия.

Сколько это будет в джоулях в расчете на 1 моль гелия?

$$0,453 \cdot 10^{-11} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,72 \cdot 10^{12} \text{ Дж/моль.}$$

Энергия связи атомного ядра

$2,72 \cdot 10^{12}$ Дж/моль – это много или мало?

1 моль He – 4 гр. При его образовании из нуклонов и электронов
Выделится $2,72 \cdot 10^{12}$ Дж. Дефект массы примерно 0,03 гр.

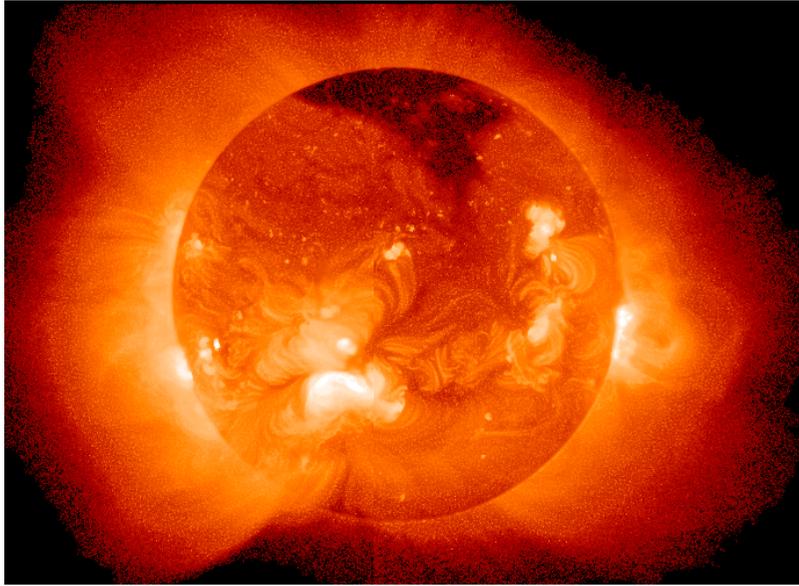
Средняя теплота сгорания бензина – $41,5 \cdot 10^6$ Дж/кг
Необходимо сжечь $6,5 \cdot 10^4$ кг бензина или 65 тонн.

4 гр He = 65 тонн бензина

http://cdfе.sinp.msu.ru/services/calc_thr/calc_thr_ru.html

Калькулятор расчета энергии связи атомных ядер

Термоядерный синтез

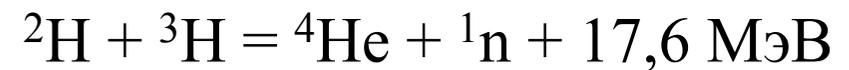


В природе

Дефект массы за одну секунду -
около 4 млн. тонн.



Реактор EAST, Хэфэй, КНР



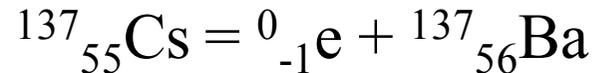
Радиоактивный распад

У элементов с $Z > 82$ нет стабильных изотопов, некоторые легкие элементы (прометий, технеций) не имеют стабильных изотопов.

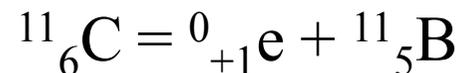
Альфа распад – ядро распадается с выделением альфа частицы (${}^4_2\text{He} = \alpha$):



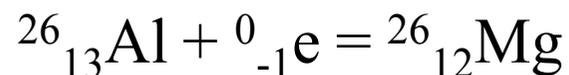
Бета-распад – ядро распадается с выделением электрона ($e = \beta$):



Позитронный распад - ядро распадается с выделением позитрона (e^+ - античастица электрона):



К-захват – ядро захватывает электрон с ближайшей оболочки



Закон радиоактивного распада

Активность чистого радиоактивного вещества уменьшается со временем в геометрической прогрессии – Резерфорд, Содди (1903)

$$N = N_0 e^{-kt}$$

или

$$N = N_0 2^{-t/\tau}$$

N_0 – количество атомов радиоактивного вещества в начальный момент времени.

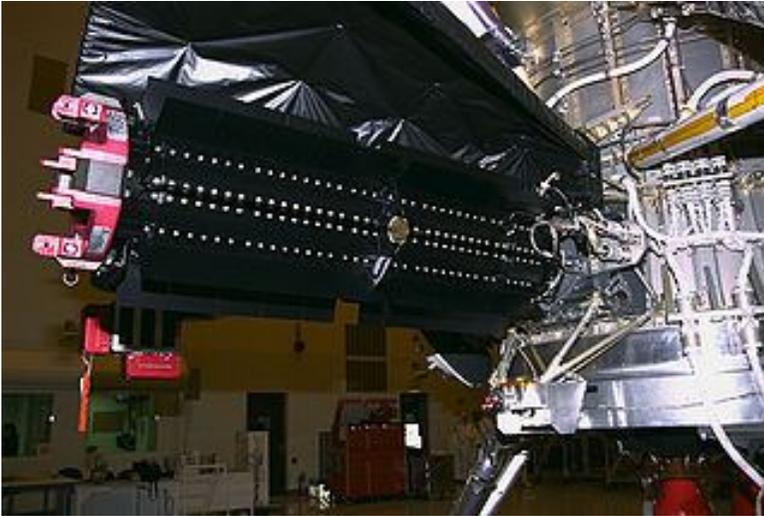
k - константа скорости распада, τ - время полураспада, время за которое количество атомов радиоактивного вещества уменьшается вдвое.

$${}^{238}\text{U} \tau = 4,5 \cdot 10^9 \text{ лет.} \quad {}^{137}\text{Cs} \tau = 30,17 \text{ лет}$$

$${}^{131}\text{I} \tau = 8 \text{ дней} \quad {}^{60}\text{Co} \tau = 5,3 \text{ года}$$

Применение изотопов

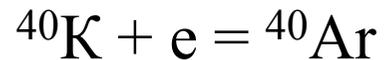
Энергетика - источники энергии



Медицина – лечение рака



Геология



определение возраста горных пород по соотношению изотопов

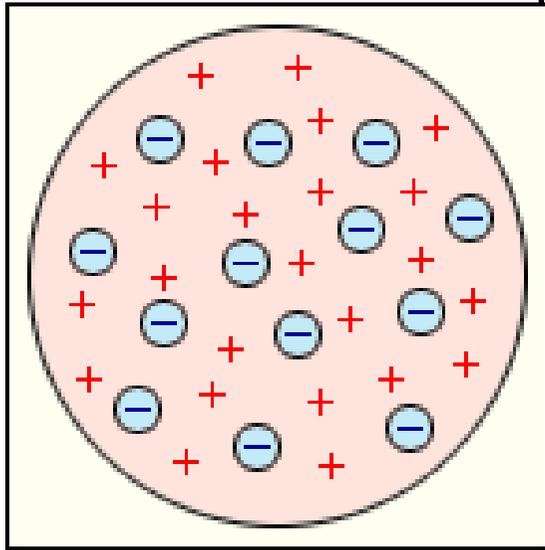
Химия

Использование соединений, содержащих изотопы в качестве «метки».

Строение атома

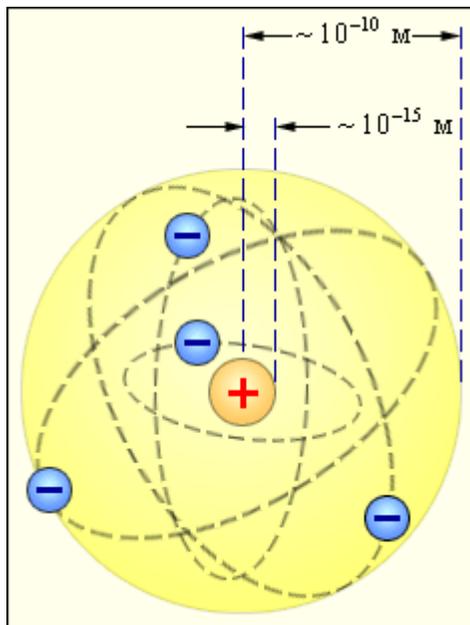
1. Квантовые числа - 量子數
2. Атомные орбитали - 原子軌道
3. Энергия атомных орбиталей
в водородоподобном атоме.
類氫原子 能量的原子軌道

Модели атомов 原子模型



По Томсону

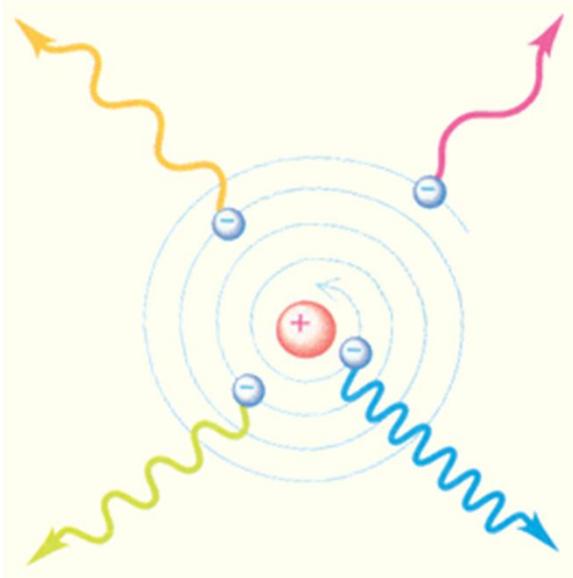
А. – электронейтральная система шарообразной формы $R \sim 10^{-10}$ м. «+» заряд распределен равномерно по всему объему, а «-» электроны находятся внутри. **Была опровергнута опытами Резерфорда по рассеянию α -частиц.**



По Резерфорду (1911)

В центре А. находится «+» ядро $R \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ м, содержащее 99,95% массы ($\rho \sim 10^{15}$ г/см³). Вокруг ядра как планеты вращаются электроны. $N_e = Z_{\text{я}}$.

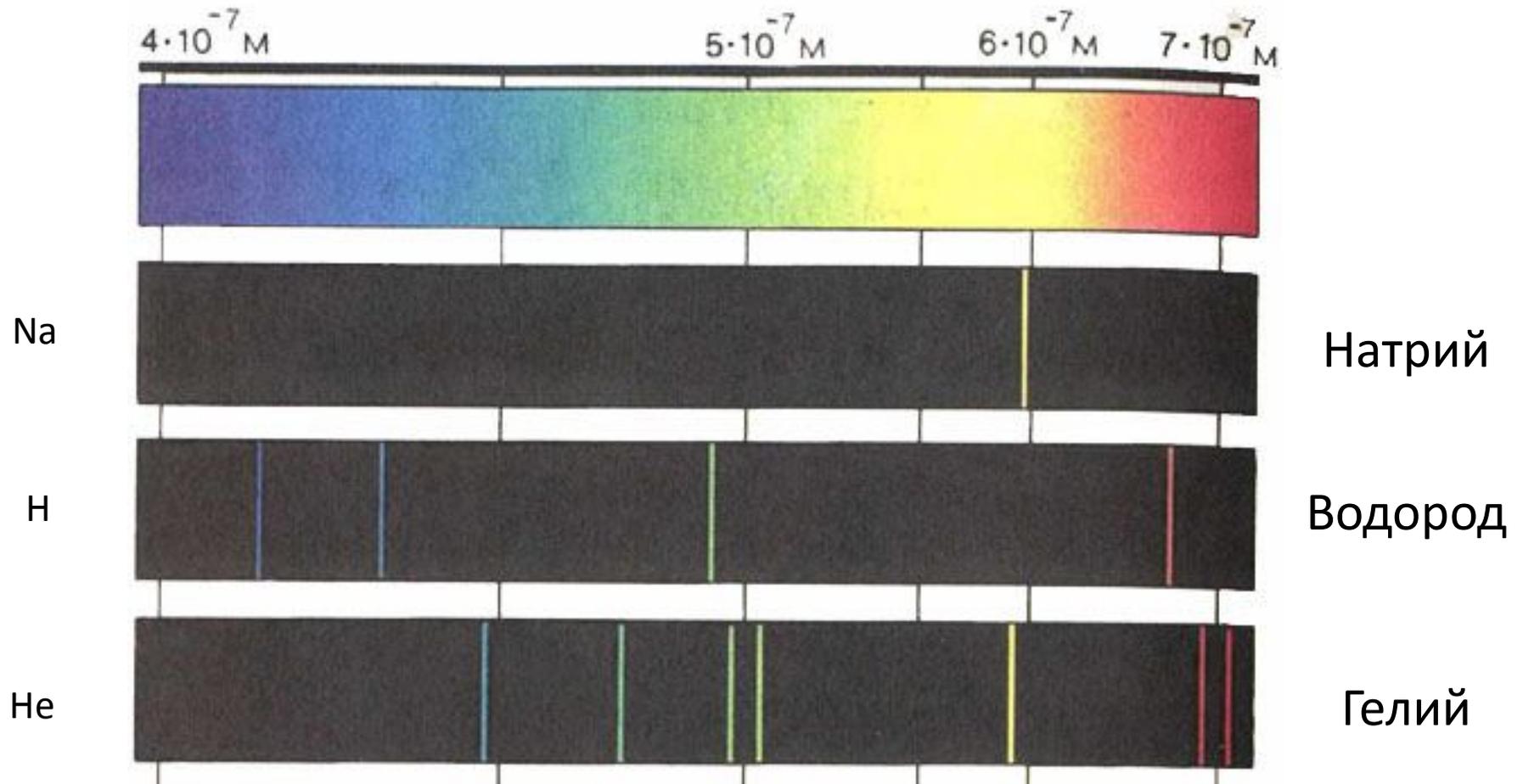
Проблемы атома Резерфорда



1. Неустойчивость –
вращающийся электрон по
законам электродинамики
должен непрерывно излучать
энергию. Все электроны упадут
на ядро через 10^{-8} с

2. Как объяснить линейчатый характер атомных спектров?

Атомные спектры 原子光譜

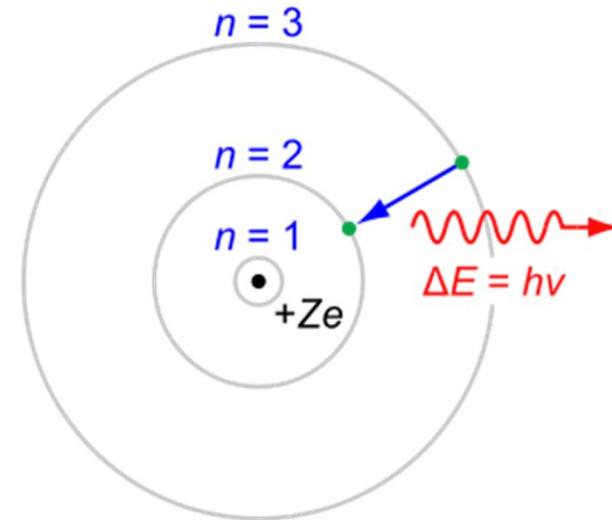


Модель Бора (1913).

1. Электрон в атоме может находиться только на определённых - так называемых *стационарных уровнях*, или *оболочках*, где излучения не происходит. Условие стационарности – момент движения электрона на орбите равен *целому числу* постоянных Планка.

Квантование момента импульса.

$$m_e v r = n h.$$



2. Но при переходе электрона с орбиты, на которой он имеет высокую энергию, на другую, с более низкой энергией, излучается фотон.

$$h\nu = E_m - E_n$$

Энергия электрона и радиус Боровских орбит

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8 \epsilon_0 h^2} \frac{1}{n^2} \quad R_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi Z m_e e^2} n^2$$

Z – заряд ядра. Формулы применимы к любому одноэлектронному атому или соответствующему иону.

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ эВ}$$

$$1 \text{ электронвольт} = 1,6 * 10^{-19} \text{ Дж}$$

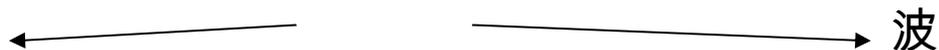
n - квантовое число

Плюсы и минусы модели Бора.

- | | |
|--|--|
| 1. Введено понятие квантования энергии и состояния электрона в атоме | 1. Квантование и наличие стационарных безизлучательных орбит постулируется |
| 2. Хорошее согласие экспериментального и теоретического спектра атома водорода | 2. Не объясняет многоэлектронных атомов. |
| | 3. Не объясняет природу химической связи. |

Корпускулярно-волновая двойственность

粒子波二象性



Электрон - волна

Электрон - частица

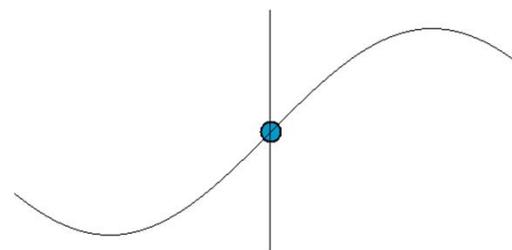
波



«Да»

1897 год. Джозеф Томсон
Измерение массы и заряда.

1911 год. Роберт Милликен
Измерение заряда.



«Да»

1927 год. Клинтон Дэвисон и
Лестер Джермер. Отражение
электронов от монокристалла
никеля. Обнаружена
диффракция электронов. Чисто
волновое явление.

Корпускулярно-волновая двойственность

粒子波二象性

1924 год. Луи Де Бройль (Нобелевская премия 1929)

«À toute particule matérielle de masse m et de vitesse v doit être « associée » une onde réelle»

С любой материальной частицей с массой m и скоростью v должна быть "связана" реальная волна

$$\lambda = h/mv$$

重量

速度

波长

Оценка длины волны

网球



1. Теннисный мяч, 0,1 кг, 250 км/ч.

$$\lambda = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с}}{0,1 \text{ кг} \cdot 70 \text{ м/с}} \approx 10^{-34} \text{ м}$$

Очень малая длина волны по сравнению с размером мяча или составляющих его атомов.

2. Электрон, 10^{-30} кг, энергия 100 эВ соответствует скорости $6,6 \cdot 10^6$ м/с.

$$\lambda = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с}}{10^{-30} \text{ кг} \cdot 6.6 \cdot 10^6 \text{ м/с}} \approx 10^{-10} \text{ м}$$

10^{-10} м = 1 Ангстрем. Примерно соответствует размерам атомов.



Энди Роддик

Принцип неопределенности Гейзенберга

不确定性原理



Вернер Гейзенберг

1925-1927

Невозможно в любой заданный момент времени определить одновременно и положение в пространстве и импульс электрона

$$\Delta p * \Delta x \geq h/4\pi$$

的粒子的势头 坐标

Если точно определены координаты ($\Delta x = 0$), то $\Delta p \rightarrow \infty$

Принцип неопределенности примеры

В классической механике: теннисный мяч.

Пусть скорость определена с погрешностью 0,01 %, тогда

$$\Delta p = 0,1 \text{ кг} \cdot 0,007 \text{ м/с} = 0,0007 \text{ кг} \cdot \text{м/с}$$

$$\Delta x = 6.62 \cdot 10^{-34} / (4 \cdot 3,14 \cdot 0,0007) \approx 10^{-32} \text{ м.}$$

Δx много меньше любых размеров.

Вывод? В классической механике принцип неопределенности не играет роли.

В микромире: электрон. 10^{-30} кг, скорость $6,6 \cdot 10^6$ м/с.

Пусть скорость определена с погрешностью 0,01 %, тогда

$$\Delta p = 10^{-30} \text{ кг} \cdot 660 \text{ м/с} = 6.6 \cdot 10^{-28} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$$

$$\Delta x = 6.62 \cdot 10^{-34} / (4 \cdot 3,14 \cdot 6.6 \cdot 10^{-28}) \approx 10^{-7} \text{ м.}$$

10^{-7} м – 1000 Ангстрем. Или примерно в 1000 раз больше размера атома.

Вывод? Если определить импульс электрона с достаточной точностью, то его положение в пространстве абсолютно не ясно.

Квантовая механика 量子力学

Координаты и траектория электрона бессмысленны, но можно говорить о вероятности его нахождения в определенном объеме пространства.

$$dW = \rho(x,y,z) * dV$$

$\rho(x,y,z)$ – плотность вероятности, можно рассчитать зная Ψ - функцию, **волновую** функцию, однозначно определяющую состояние электрона.

概率密度 $\rho(x,y,z) = | \Psi |^2$

Где больше плотность, там больше вероятность нахождения электрона. Если определить область пространства, где интегральная вероятность нахождения электрона близка к 100 %, можно говорить о локализации электрона в этой области.

~~的粒子的势头~~

~~坐标~~

或然率

Уравнение Шредингера



Эрвин Шредингер

1926 год – волновое уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi$$

Оператор Гамильтониан - H

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U = H$$

В операторной форме

$$H\Psi = E\Psi$$

Ψ - волновая функция

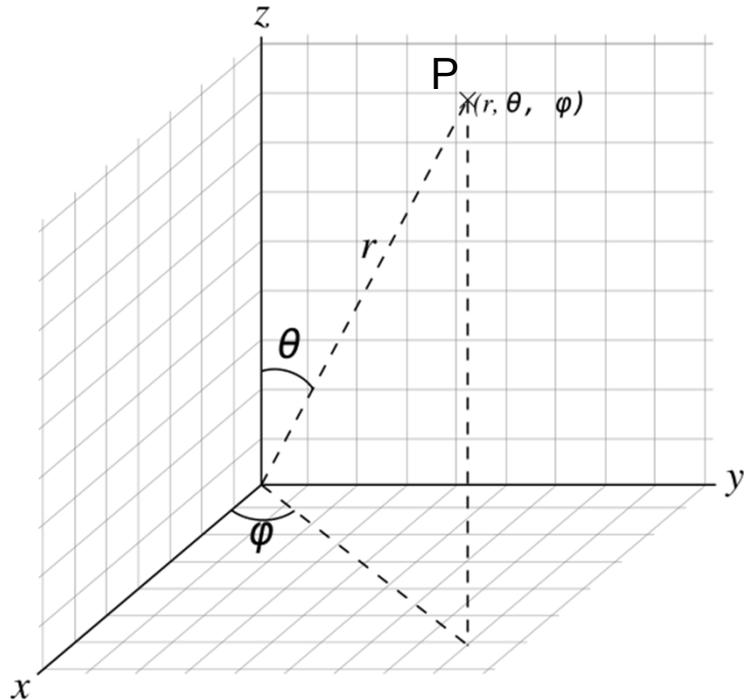
波函数

Волновая функция. Необходимые условия

1. Конечна. Т.е. не является бесконечно большой в любой точке пространства.
2. Однозначна. Вероятность нахождения электрона в любой точке однозначна.
3. Непрерывна. Вероятность можно определить в любой точке.
4. Граничные условия. На бесконечном удалении от ядра волновая функция должна быть равна 0.

$$5. \int_V |\Psi|^2 dV = 1. \text{ Вероятность найти электрон в пространстве равна } 100 \%.$$

Сферическая система координат



$r \geq 0$ расстояние от начала координат до заданной точки P ;

$0 \leq \theta \leq 180$ — угол между осью Z и отрезком, соединяющим начало координат и точку P .

$0 \leq \varphi \leq 360$ — угол между осью X и проекцией отрезка, соединяющего начало координат с точкой P , на плоскость XY

Вид УШ в сферических координатах

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) + \left(E + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

$\Psi = R(r) * Y(\theta, \varphi)$ — радиальная и угловая части Ψ

Квантование в уравнении Шредингера

Наличие граничных условий жестко задает дискретный набор волновых функций.

Не постулируется, как у Бора, а следует!!!

原子軌道

Атомная орбиталь – волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме.

Однозначно определяется набором из трех квантовых чисел.

主量子数 n – главное квантовое число. $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

角量子数 l – орбитальное (азимутальное) квантовое число. $l = 0, 1, 2 \dots n-1$

磁量子数 m – магнитное квантовое число. $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$

$$\Psi = R(r) * Y(\theta, \varphi).$$

$R(r)$ - определяется n и l

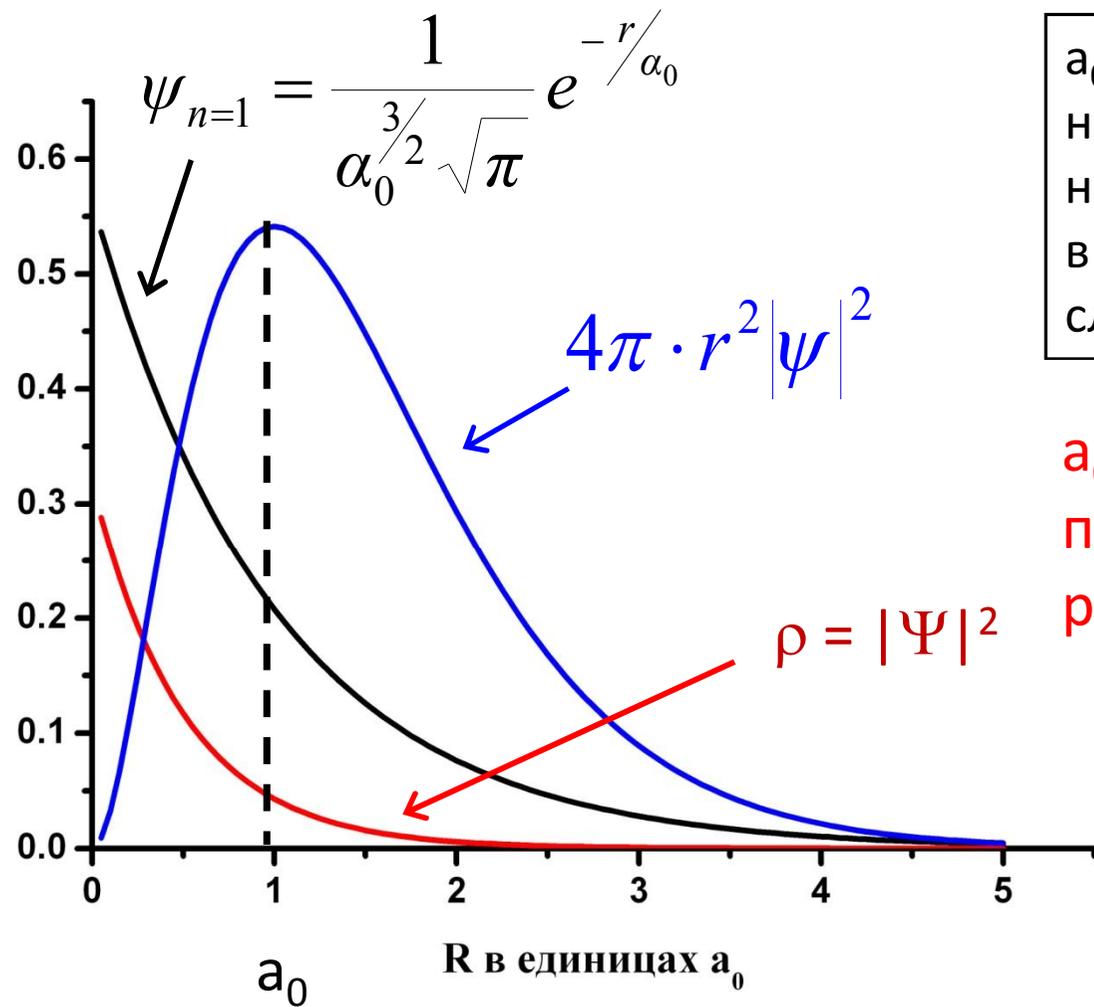
$F(\theta, \varphi)$ – определяется l и m

Каждой атомной орбитали
соответствует своя энергия!!!

Схема энергетических уровней атома водорода

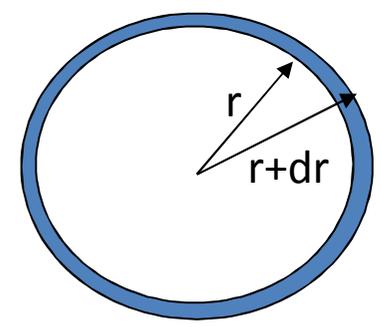


Графики ψ -функции, плотности вероятности ρ и радиального распределения вероятности для электрона в основном состоянии атома водорода ($n=1$)



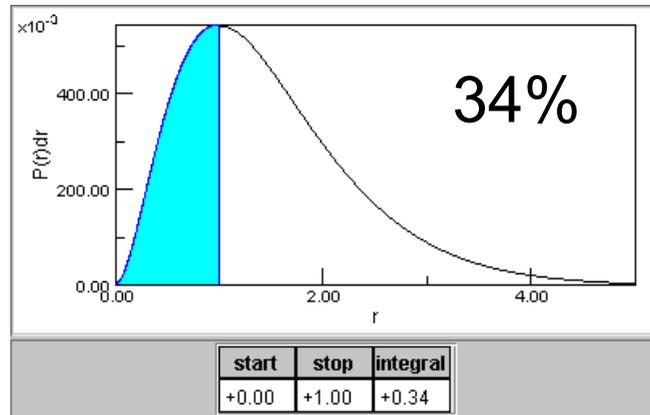
a_0 – расстояние от ядра на котором вероятность нахождения электрона в тонком сферическом слое максимальна

a_0 точно совпадает с первым боровским радиусом!

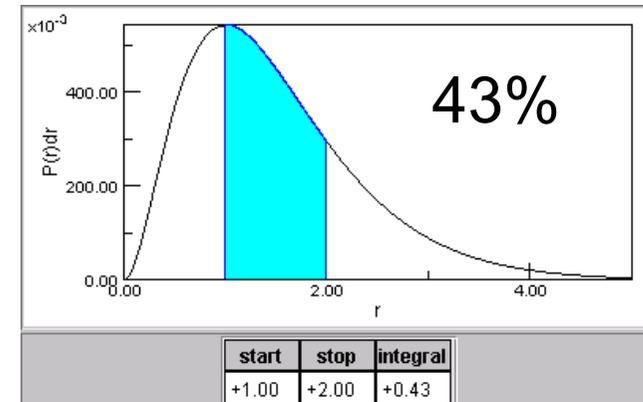


$dV = 4\pi r^2 dr$

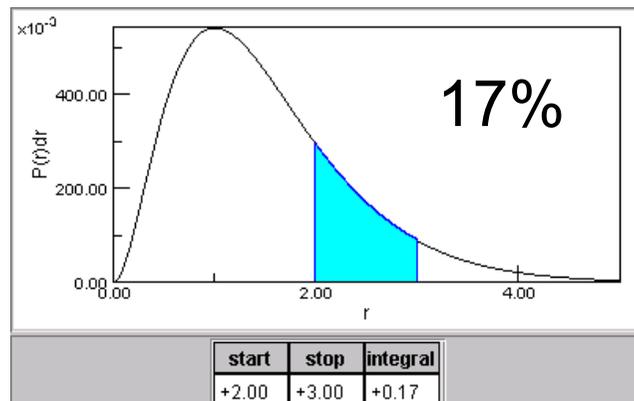
Вероятность встретить электрон на различном расстоянии от ядра в основном состоянии атома Н



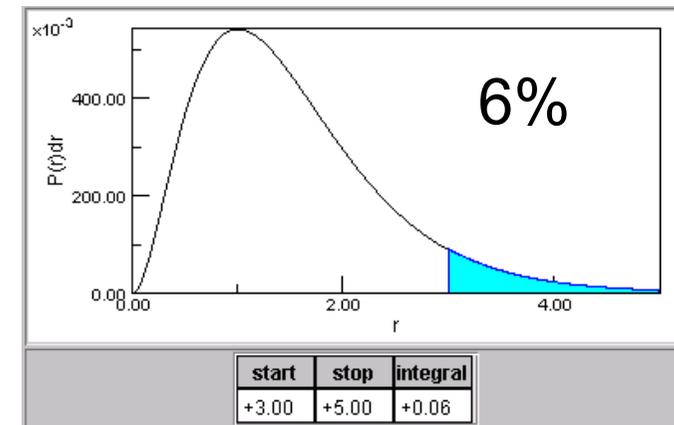
$$0 \leq r \leq a_0$$



$$a_0 \leq r \leq 2 a_0$$

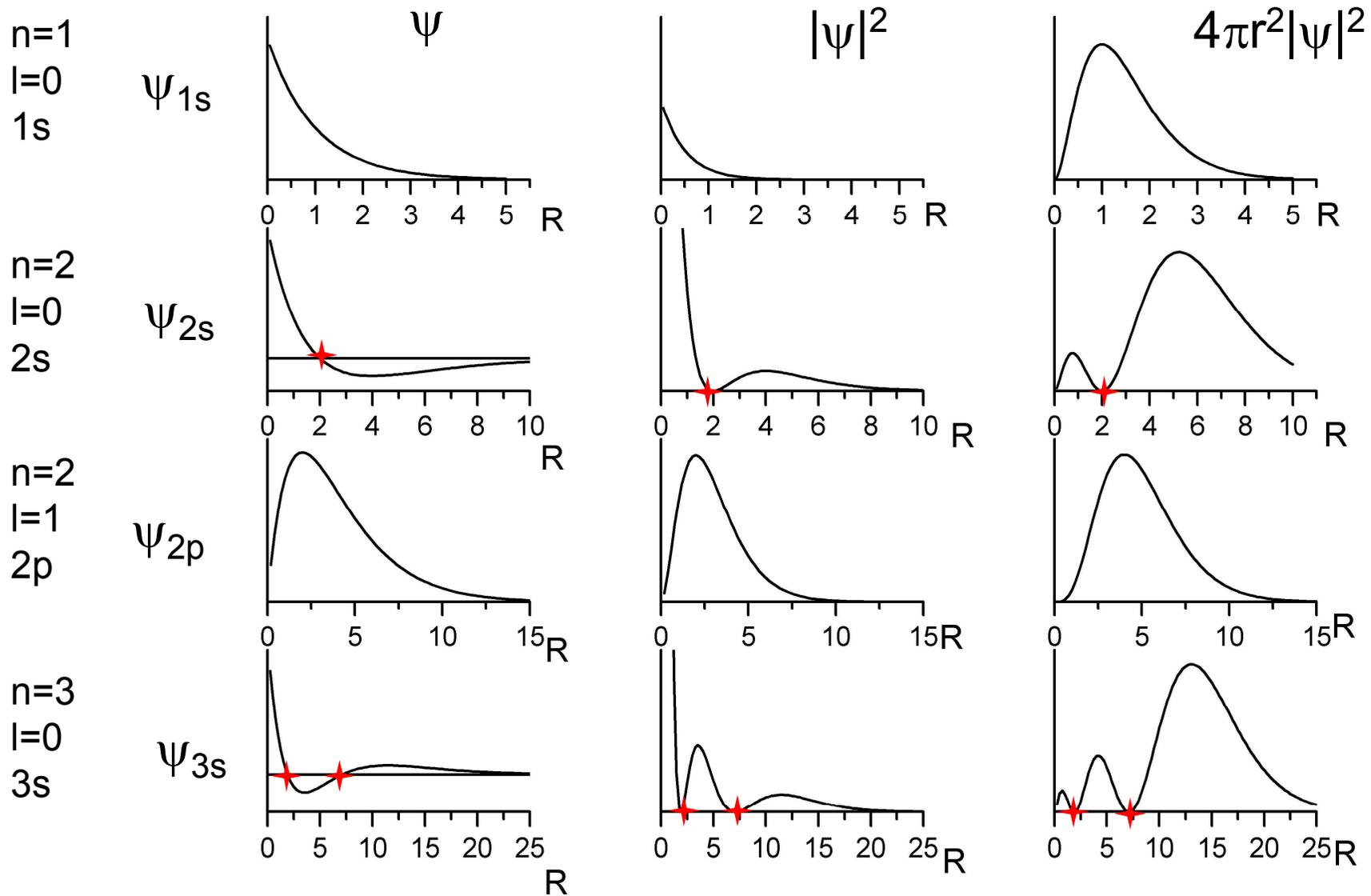


$$2a_0 \leq r \leq 3 a_0$$



$$3a_0 \leq r$$

Кривые радиального распределения ψ -функций



Главное квантовое число

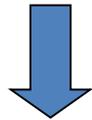
n – главное квантовое число.

Может изменяться от 1 до $+\infty$ $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

В основных состояниях атомов элементов, которые известны сейчас $n \leq 7$

Определяет размер, энергию и количество узловых точек орбитали.

Для частиц H , He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} и других водородоподобных атомов



$$E_n = -13,6 Z^2/n^2 \text{ эВ}$$

Z – заряд ядра, атомный номер

Угловая часть Ψ функции

l – орбитальное (азимутальное) квантовое число.

l может изменяться от 0 до $n-1$ $l = 0 (s), 1(p), 2(d), 3(f) \dots n-1$

l определяет энергию (только в многоэлектронных атомах) и форму орбиталей.

Обозначение орбиталей: $1s (n = 1, l = 0), 3p (n = 3, l = 1)$

m – магнитное квантовое число.

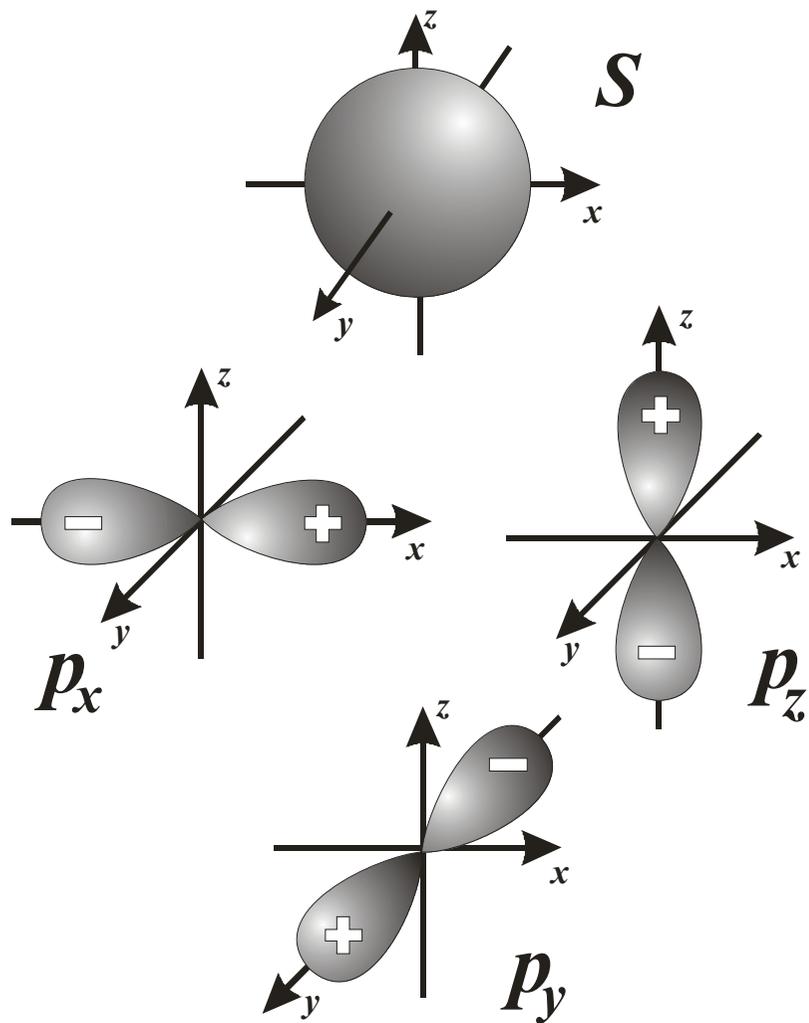
$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$

Определяет направленность орбиталей в пространстве

n	l	m	Обозначение	Число штук
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	-1,0,+1	2p	3
3	0	0	3s	1
	1	-1,0,+1	3p	3
	2	-2,-1,0,+1,+2	3d	5
4	0	0	4s	1
	1	-1,0,+1	4p	3
	2	-2,-1,0,+1,+2	4d	5
	3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	4f	7

В одноэлектронных частицах энергия орбиталей зависит только от n .
 При $n = 2$ все четыре орбитали имеют одинаковую энергию.
 Такие орбитали называют энергетически вырожденные.

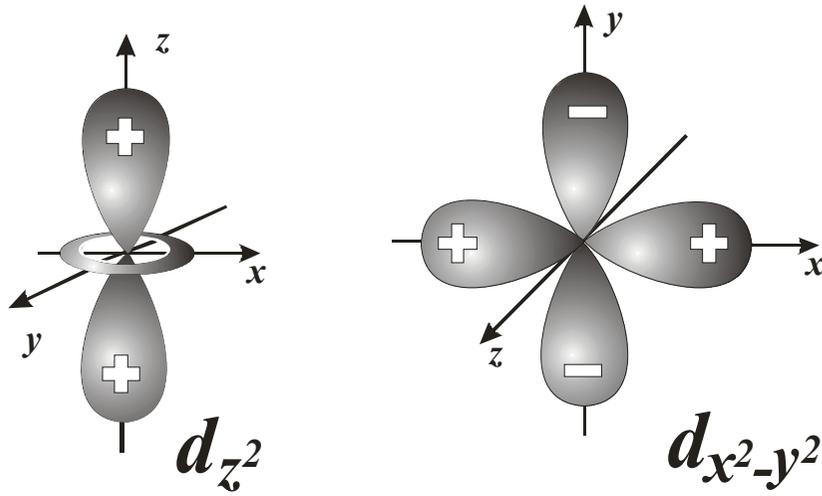
Полярные диаграммы s- и p-орбиталей



$$l = 0, \quad m = 0$$

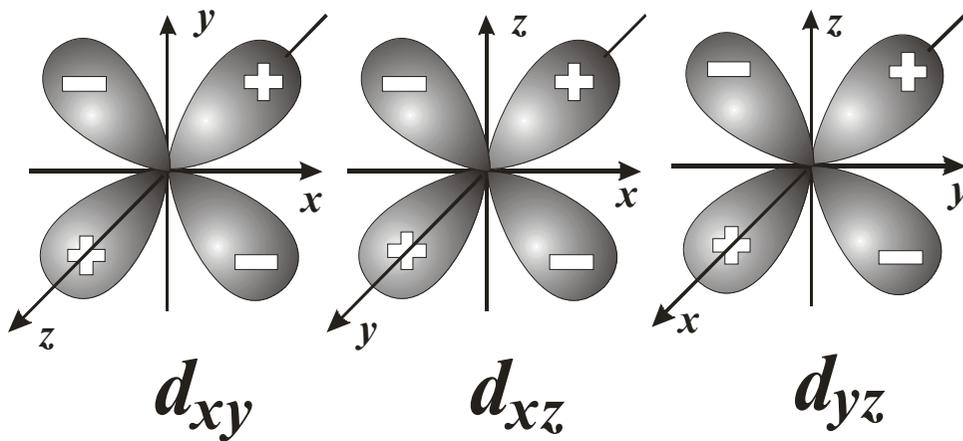
$$l = 1, \quad m = +1, 0, -1$$

Полярные диаграммы *d*-орбиталей

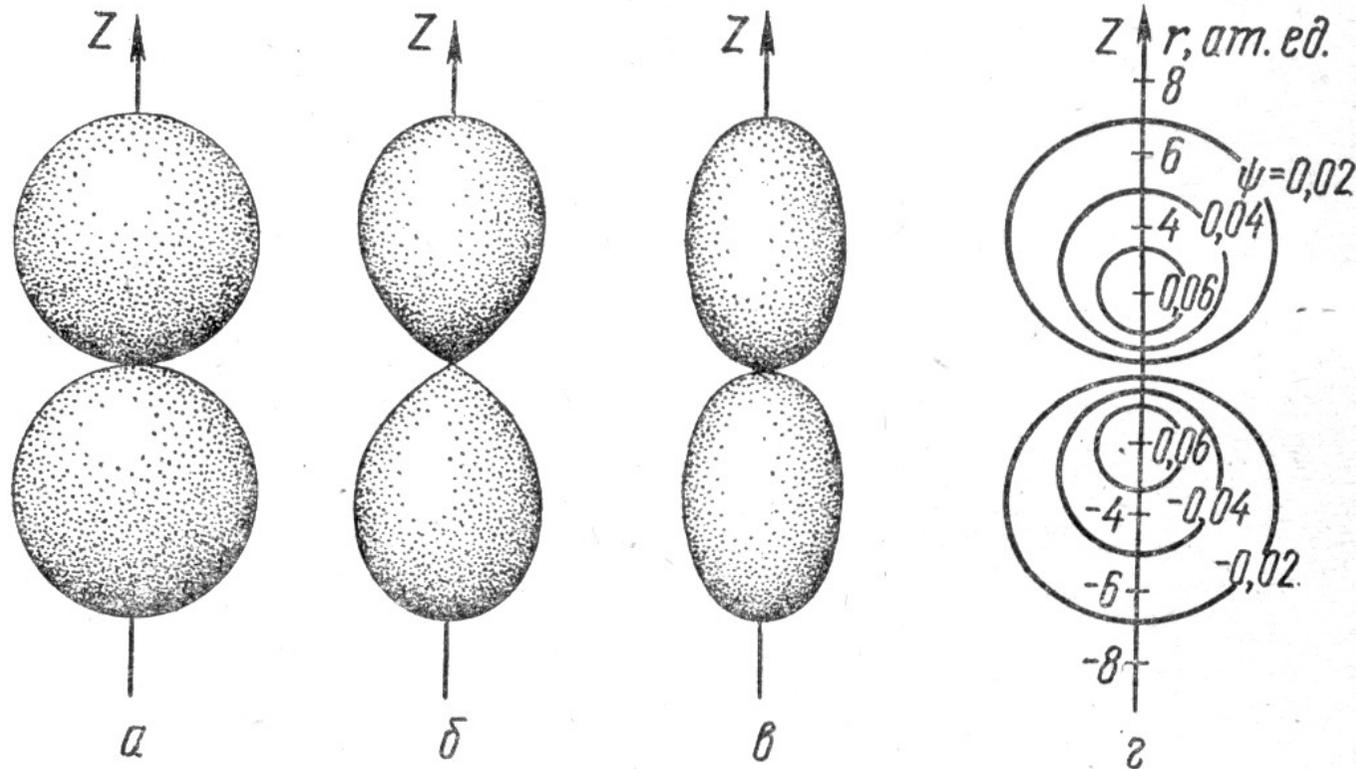


$$l = 2,$$

$$m = +2, +1, 0, -1, -2$$



Различные методы изображение $2p_z$ орбитали.



а) Полярная диаграмма Ψ -функции; б) Полярная диаграмма Ψ^2 функции; в) Граничная поверхность; г) Контурная диаграмма

Многоэлектронные атомы

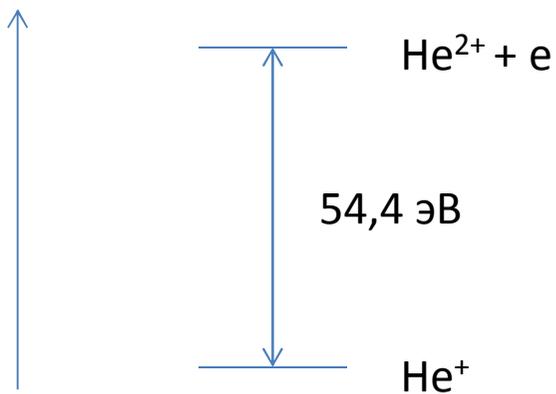
1. Электронные конфигурации атомов и ионов.
2. Ковалентность, неспаренные электроны.
3. Потенциал ионизации, сродство к электрону.
4. Периодический закон

Водород - один электрон $1s^1$

Электрон – ядро притяжение

He^+ - аналог $1s^1$

$$E_{1s} = -13.6 * \frac{2^2}{1^2} = -54.4 \text{ эВ}$$



$$\text{He}^+ = \text{He}^{2+} + e - 54,4 \text{ эВ}$$

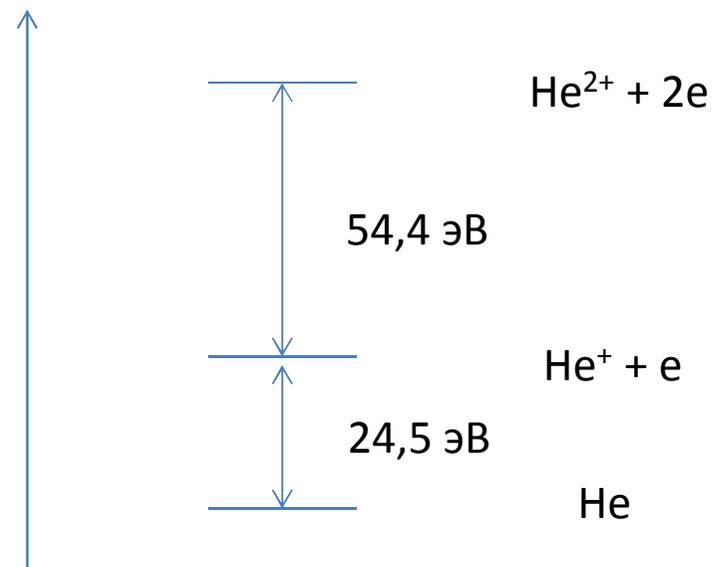
Экранирование или межэлектронное отталкивание

Гелий – два электрона $1s^2$

e_1 – ядро притяжение

e_2 – ядро притяжение

$e_1 - e_2$ отталкивание



$$\text{He} = \text{He}^+ + e - 24,5 \text{ эВ}$$

Одноэлектронное приближение

Аналитического решения уравнения Шредингера для случая больше одного электрона – нет.

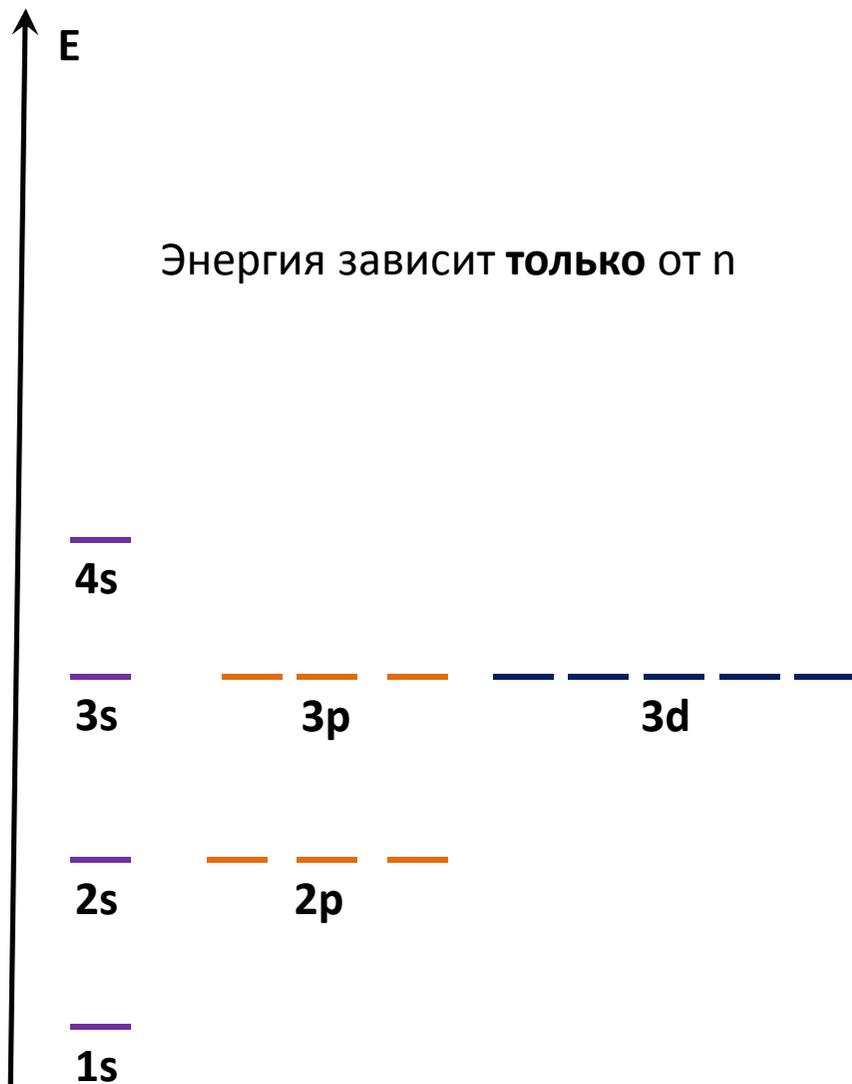
Увы, математика ...

Электрон находится в эффективном поле создаваемом ядром и остальными электронами – **одноэлектронное приближение**. Каждый электрон описывается отдельной Ψ функцией из которых может быть скомбинирована полная Ψ функция системы.

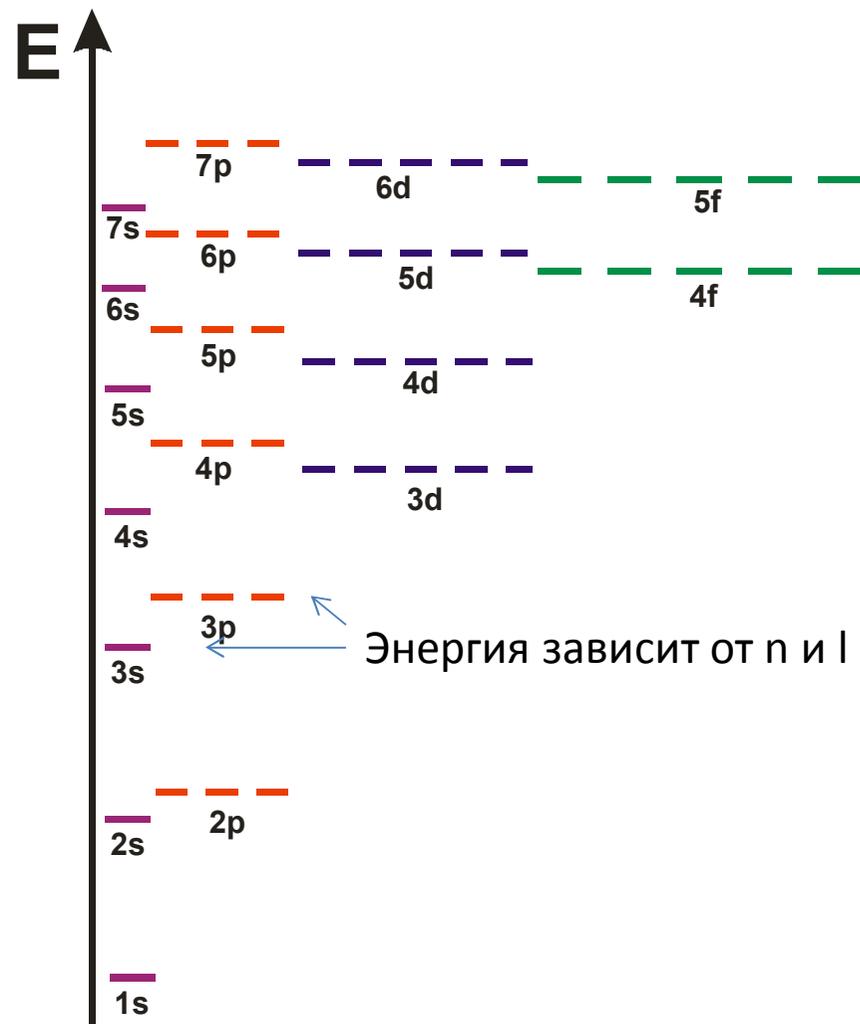
Атомная орбиталь – три квантовых числа n, l, m

Спин электрона – четвертое квантовое число. $m_s = \pm 1/2$

Энергетическая диаграмма орбиталей одноэлектронного атома



Энергетическая диаграмма орбиталей многоэлектронного атома



Принципы заполнения электронных орбиталей в многоэлектронных атомах

1. Энергия орбиталей возрастает в ряду

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$

Минимальная энергия – минимальная сумма $n+l$.

2. На каждой атомной орбитали не более двух электронов.

Принцип Паули – в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех 4 квантовых чисел. Абсолютный принцип.

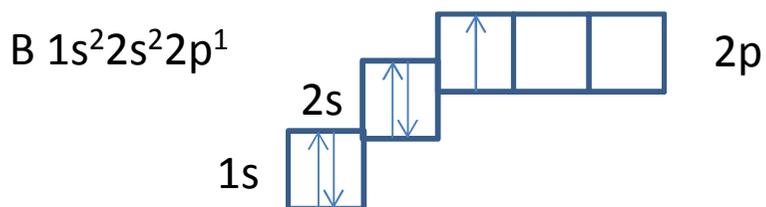
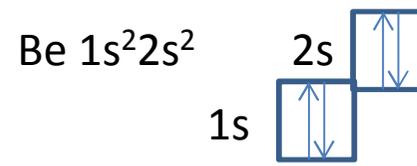
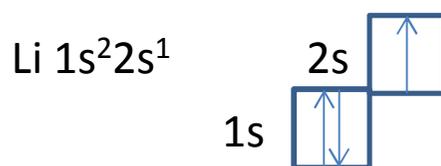
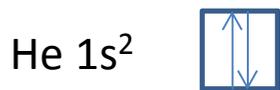
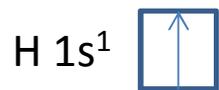
n, l, m – задают атомную орбиталь. m_s - два значения.

3. **Правило Хунда.**

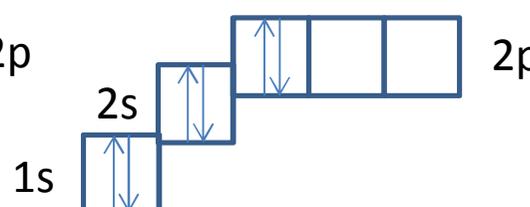
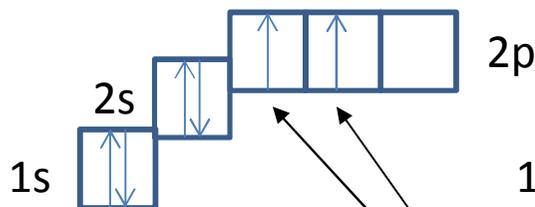
В пределах орбиталей с одинаковой энергией основное энергетическое состояние имеет максимальную мультиплетность – максимальное количество **неспаренных электронов**.

Электронные конфигурации атомов первого – третьего периодов

电子配置



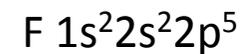
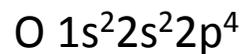
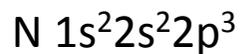
C $1s^2 2s^2 2p^2$
Что верно?



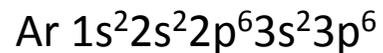
Основное

Возбужденное

未成对电子 – **неспаренные электроны**

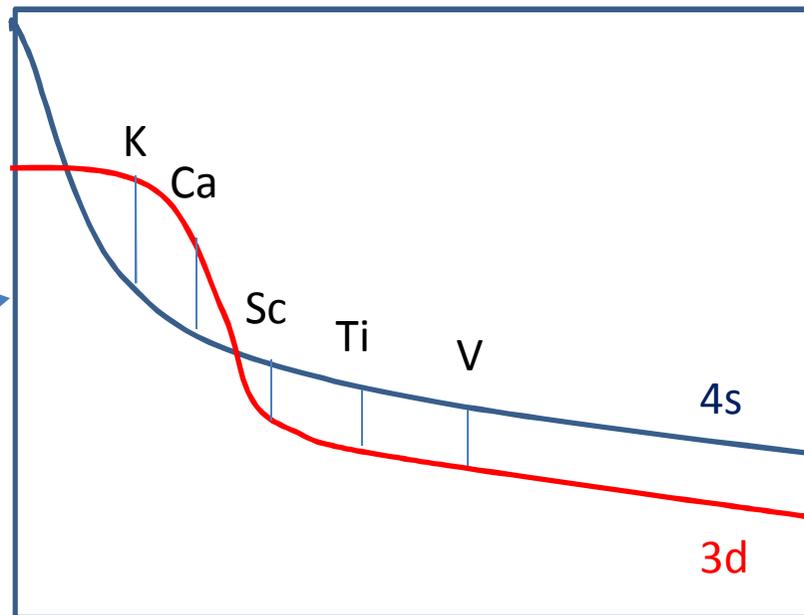
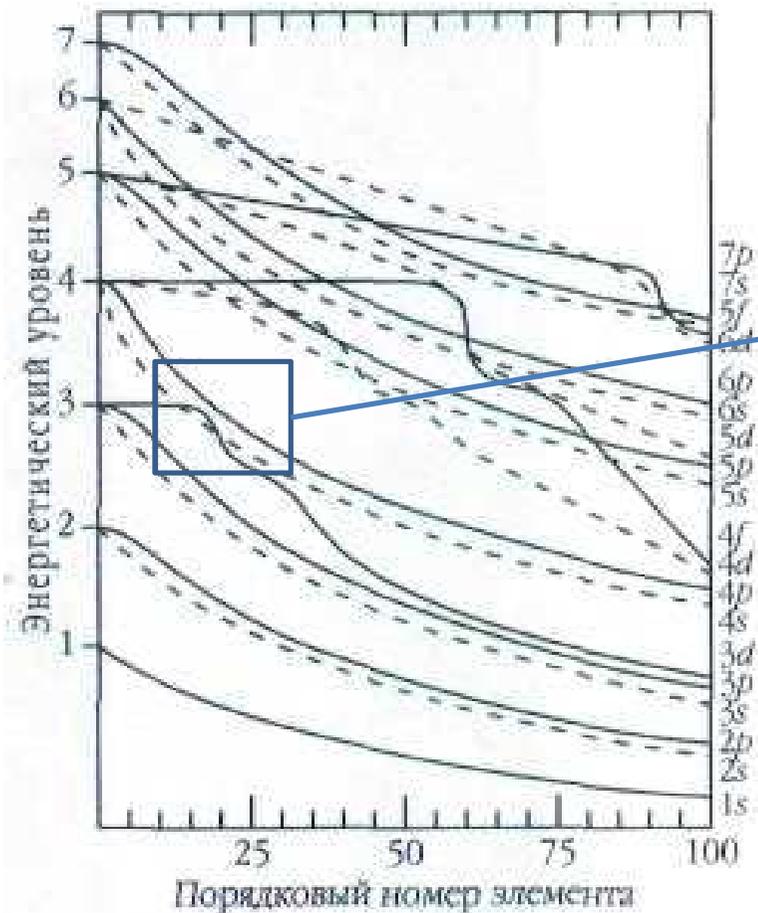


3 период от Na до Ar – аналогично второму



Электронные конфигурации элементов 4 периода

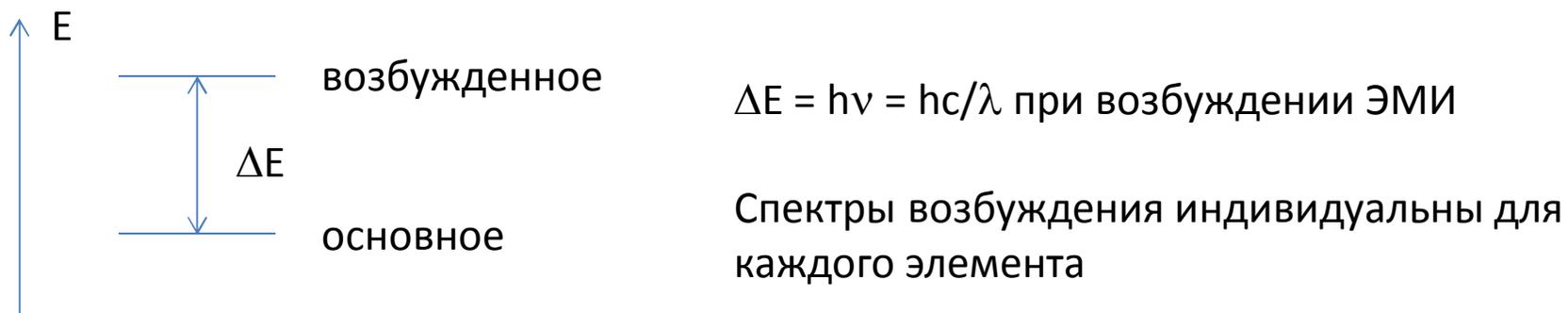
		4s	3d	
K	[Ar]			[Ar]4s ¹
Ca	[Ar]			[Ar]4s ²
Sc	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ¹
Ti	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ²
V	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ³
Cr	[Ar]			[Ar]4s ¹ 3d ⁵
Mn	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ⁵
Fe	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ⁶
Co	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ⁷
Ni	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ⁸
Cu	[Ar]			[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰
Zn	[Ar]			[Ar]4s ² 3d ¹⁰



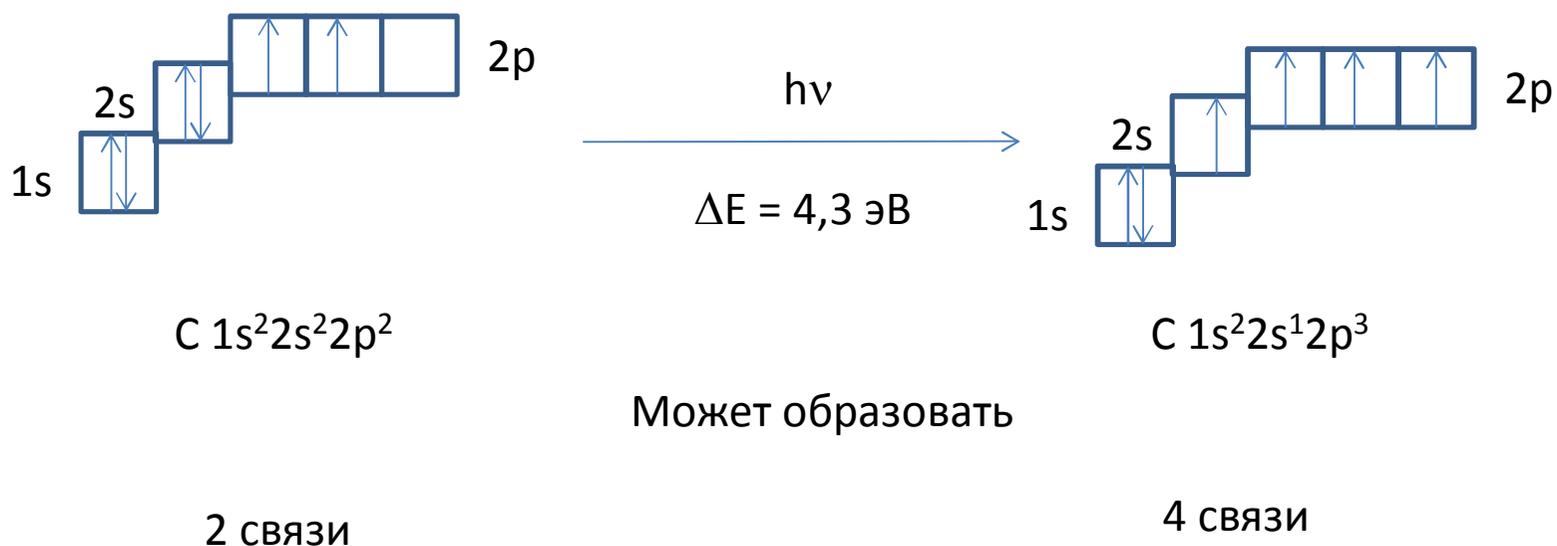
Поэтому заполняется сначала 4s, НО!!!!

при образовании катионов d и f – элементов
 электроны в первую очередь удаляются с s -
 уровня

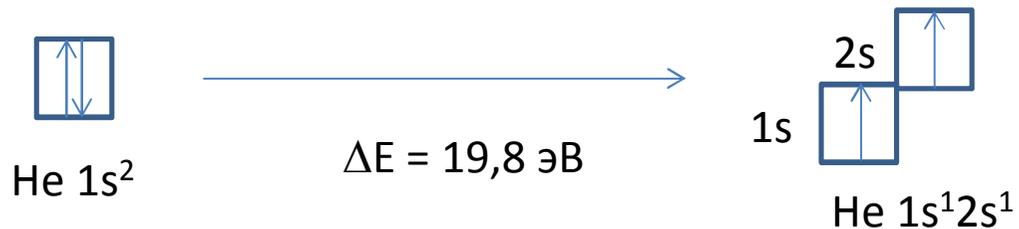
Возбужденные электронные конфигурации



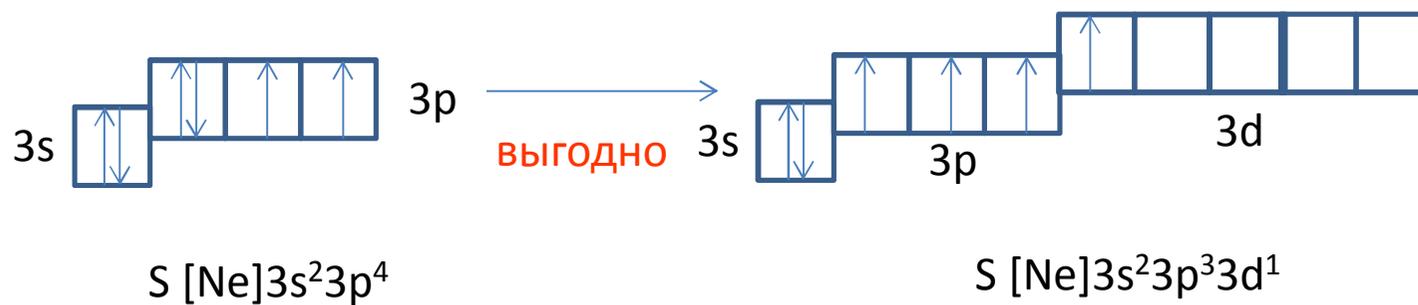
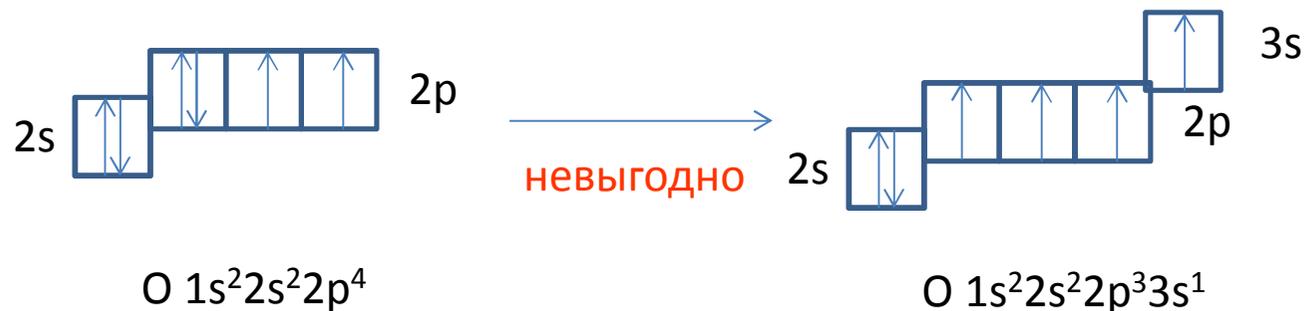
Возбужденные электронные конфигурации в химических реакциях



Затратив 4,3 эВ на возбуждение можно выиграть ~ 5-8 эВ за счет образования дополнительных связей (энергия ковалентной химической связи для соединений углерода 2-5 эВ)



Никакие связи не компенсируют энергию возбуждения - **НЕВЫГОДНО**



Ковалентность 共价

Валентность, ковалентность – способность атомов к образованию химических связей. Ковалентная связь образуется за счет неспаренных электронов атома.

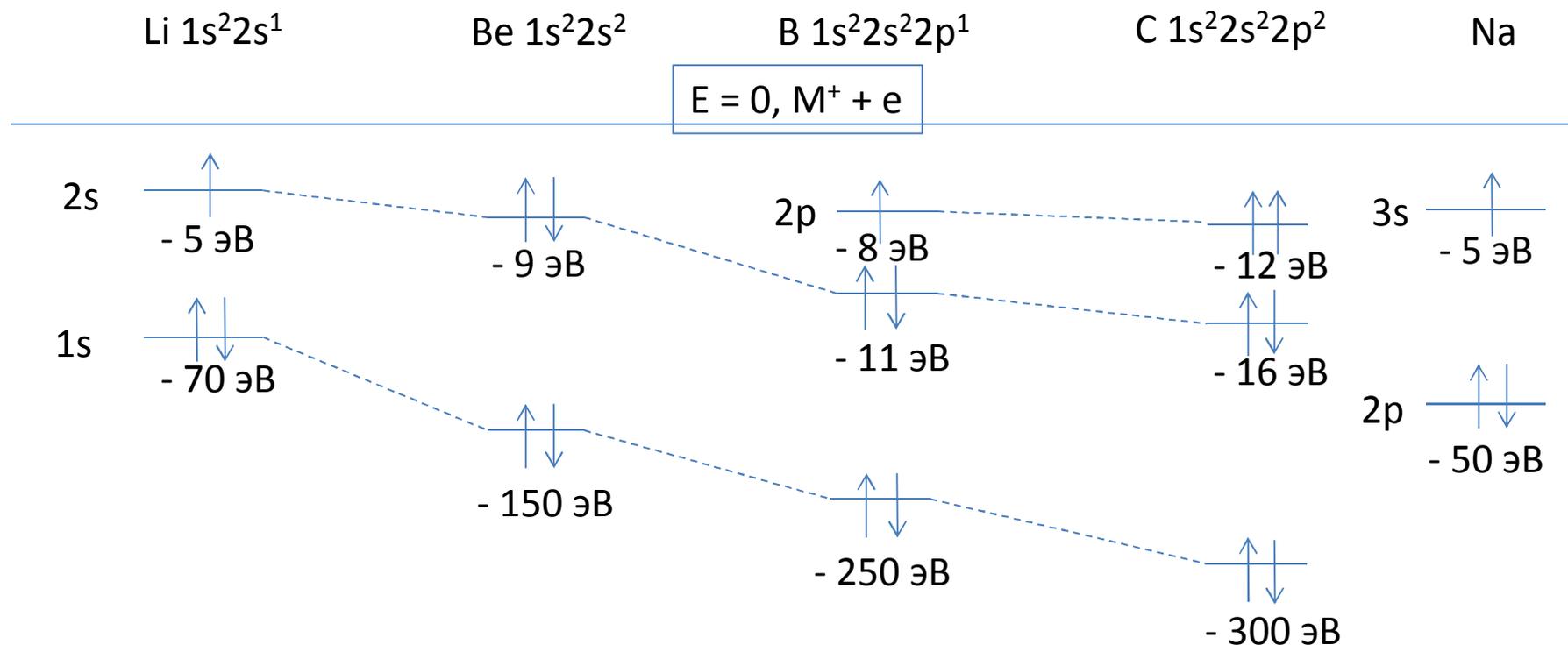
Ковалентность кислорода – 2.

2 неспаренных электрона в основном состоянии, энергия возбуждения с образованием состояния имеющего 4 неспаренных электрона слишком велика. В подавляющем большинстве соединений атом кислорода образует только две ковалентные связи.

Ковалентность серы – 2,4,6.

2 неспаренных электрона - в основном состоянии ковалентность равна двух. В возбужденных состояниях 4 или 6 неспаренных электронов. Энергия возбуждения относительно невелика – у серы много соединений, в которых сера образует 4 или 6 ковалентных связей.

Внешние и остовные электронные оболочки



валентные (внешние) электроны (价电子层) – s и p электроны с наибольшим главным квантовым числом и незаполненные d и f оболочки.

Химия определяется внешними электронами. Если внешние электронные оболочки подобны, то и химические свойства подобны. Li – $2s^1$, Na – $3s^1$, K – $4s^1$, Rb – $5s^1$.

ОФИЦИАЛЬНАЯ ПС ЭЛЕМЕНТОВ ИЮПАК (2005 год)

IUPAC Periodic Table of the Elements

1
H hydrogen 1.00794(7)
3
Li lithium 6.941(2)
11
Na sodium 22.989 770(2)
19
K potassium 39.0983(1)
37
Rb rubidium 85.4678(3)
55
Cs caesium 132.905 45(2)
87
Fr francium [223]

2
Be beryllium 9.012 182(2)
4
Mg magnesium 24.3050(6)
12
Ca calcium 40.078(4)
20
Sr strontium 87.62(1)
38
Ba barium 137.327(7)
88
Ra radium [226]

Key:

atomic number

Symbol

name

standard atomic weight

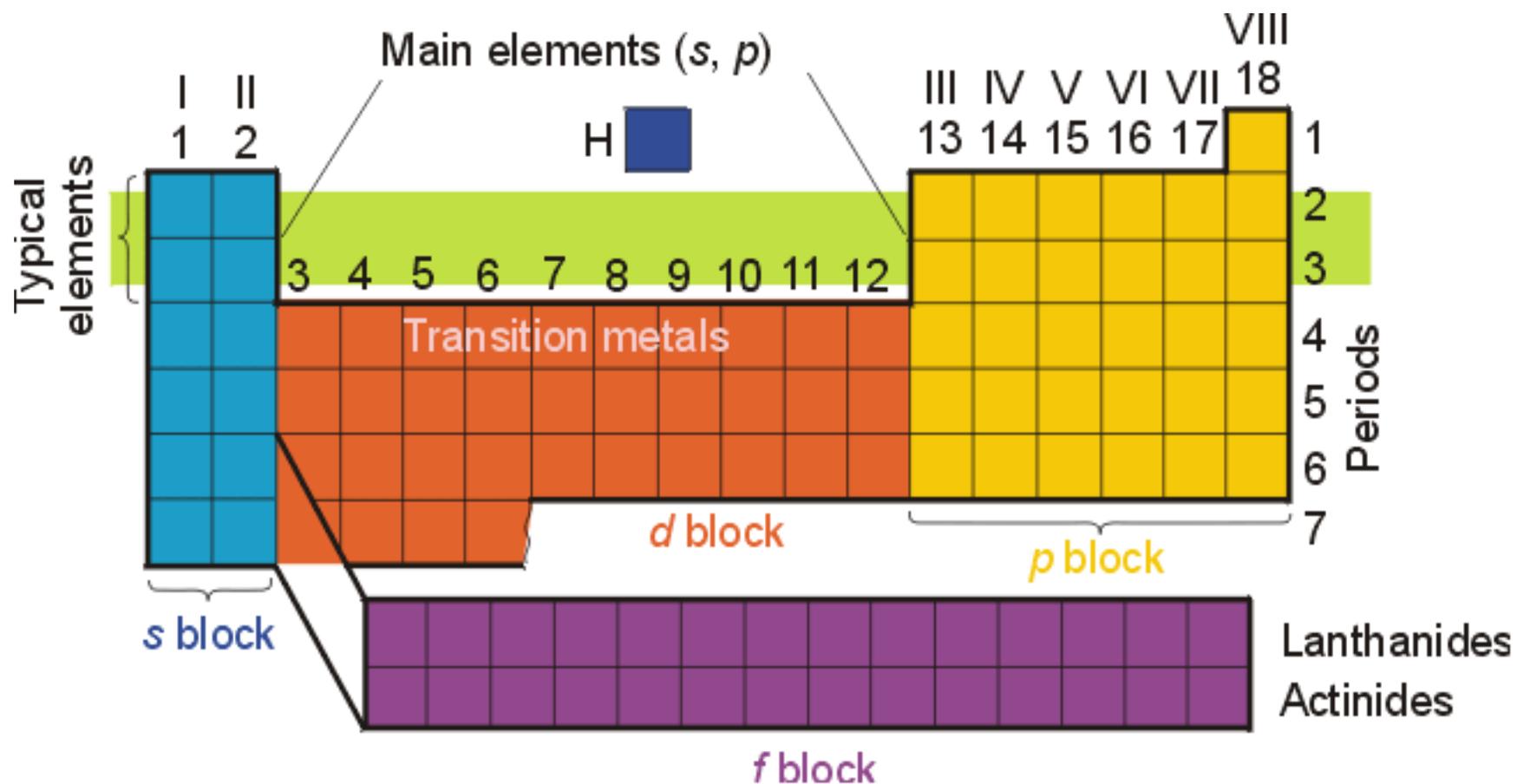
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
B boron 10.811(7)	C carbon 12.0107(8)	N nitrogen 14.0067(2)	O oxygen 15.9994(3)	F fluorine 18.998 4032(5)	Ne neon 20.1797(6)	Al aluminium 26.981 538(2)	Si silicon 28.0855(3)	P phosphorus 30.973 761(2)	S sulfur 32.065(5)	Cl chlorine 35.453(2)	Ar argon 39.948(1)	Kr krypton 83.798(2)	Xe xenon 131.293(8)			
19	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Sc scandium 44.955 910(8)	Ti titanium 47.867(1)	V vanadium 50.9415(1)	Cr chromium 51.9961(6)	Mn manganese 54.938 049(6)	Fe iron 55.845(2)	Co cobalt 58.933 200(3)	Ni nickel 58.6934(2)	Cu copper 63.546(3)	Zn zinc 65.408(4)	Ga gallium 69.723(1)	Ge germanium 72.64(1)	As arsenic 74.921 60(2)	Se selenium 78.96(3)	Br bromine 79.904(1)	Kr krypton 83.798(2)	
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Y yttrium 88.906 456(2)	Zr zirconium 91.224(2)	Nb niobium 92.906 38(2)	Mo molybdenum 95.94(2)	Tc technetium [98]	Ru ruthenium 101.07(2)	Rh rhodium 102.905 50(2)	Pd palladium 106.42(1)	Ag silver 107.8682(2)	Cd cadmium 112.411(8)	In indium 114.818(3)	Sn tin 118.710(7)	Sb antimony 121.760(1)	Te tellurium 127.60(3)	I iodine 126.904 47(3)	Xe xenon 131.293(8)	
57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
lanthanoids	Hf hafnium 178.49(2)	Ta tantalum 180.9479(1)	W tungsten 183.84(1)	Re rhenium 186.207(1)	Os osmium 190.23(3)	Ir iridium 192.22(3)	Pt platinum 195.078(2)	Au gold 196.966 569(2)	Hg mercury 200.59(2)	Tl thallium 204.383(2)	Pb lead 207.2(1)	Bi bismuth 208.980 386(2)	Po polonium [209]	At astatine [210]	Rn radon [222]	
89-103	104	105	106	107	108	109	110	111								
actinoids	Rf rutherfordium [261]	Db dubnium [262]	Sg seaborgium [266]	Bh bohrium [264]	Hs hassium [277]	Mt meitnerium [268]	Ds darmstadtium [271]	Rg roentgenium [272]								

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La lanthanum 138.905(2)	Ce cerium 140.116(1)	Pr praseodymium 140.907 662(2)	Nd neodymium 144.24(3)	Pm promethium [145]	Sm samarium 150.36(3)	Eu europium 151.964(1)	Gd gadolinium 157.25(3)	Tb terbium 158.925 34(2)	Dy dysprosium 162.500(1)	Ho holmium 164.930 32(2)	Er erbium 167.259(3)	Tm thulium 168.934 21(2)	Yb ytterbium 173.04(3)	Lu lutetium 174.967(1)

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac actinium [227]	Th thorium 232.0377(1)	Pa protactinium 231.036 886(2)	U uranium 238.028 91(3)	Np neptunium [237]	Pu plutonium [244]	Am americium [243]	Cm curium [247]	Bk berkelium [247]	Cf californium [251]	Es einsteinium [252]	Fm fermium [257]	Md mendelevium [258]	No nobelium [259]	Lr lawrencium [262]

Noted

СТРУКТУРА ПС



Лантаниды (лантаноиды) – 4f элементы (*ид* – от греческого *следующий за*; *оид* – от греческого *подобный*). Аналогично, **актиниды (актиноиды)** – 5f элементы

**Связь между положением элемента в периодической системе и типом
заполняемых электронами орбиталей в его атоме**

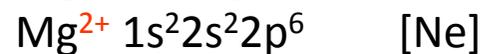
Периоды	элементы главных подгрупп		элементы побочных подгрупп	
	s-элементы	p-элементы	d-элементы	f-элементы
1	${}^1\text{H} - {}^2\text{He}$			
2	${}^3\text{Li} - {}^4\text{Be}$	${}^5\text{B} - {}^{10}\text{Ne}$		
3	${}^{11}\text{Na} - {}^{12}\text{Mg}$	${}^{13}\text{Al} - {}^{18}\text{Ar}$		
4	${}^{19}\text{K} - {}^{20}\text{Ca}$	${}^{31}\text{Ga} - {}^{36}\text{Kr}$	${}^{21}\text{Sc} - {}^{30}\text{Zn}$	
5	${}^{37}\text{Rb} - {}^{38}\text{Sr}$	${}^{49}\text{In} - {}^{54}\text{Xe}$	${}^{39}\text{Y} - {}^{48}\text{Cd}$	
6	${}^{55}\text{Cs} - {}^{56}\text{Ba}$	${}^{81}\text{Tl} - {}^{86}\text{Rn}$	${}^{57}\text{La}$ ${}^{72}\text{Hf} - {}^{80}\text{Hg}$	${}^{58}\text{Ce} - {}^{71}\text{Lu}$
7	${}^{87}\text{Fr} - {}^{88}\text{Ra}$		${}^{89}\text{Ac}$ ${}^{104}\text{Ku}$	${}^{90}\text{Th} - {}^{103}\text{Lr}$

Электронные конфигурации ионов

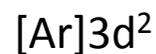
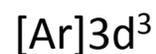
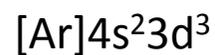
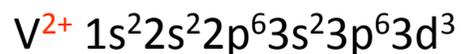
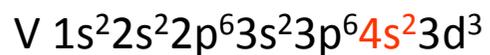
p-элемент:



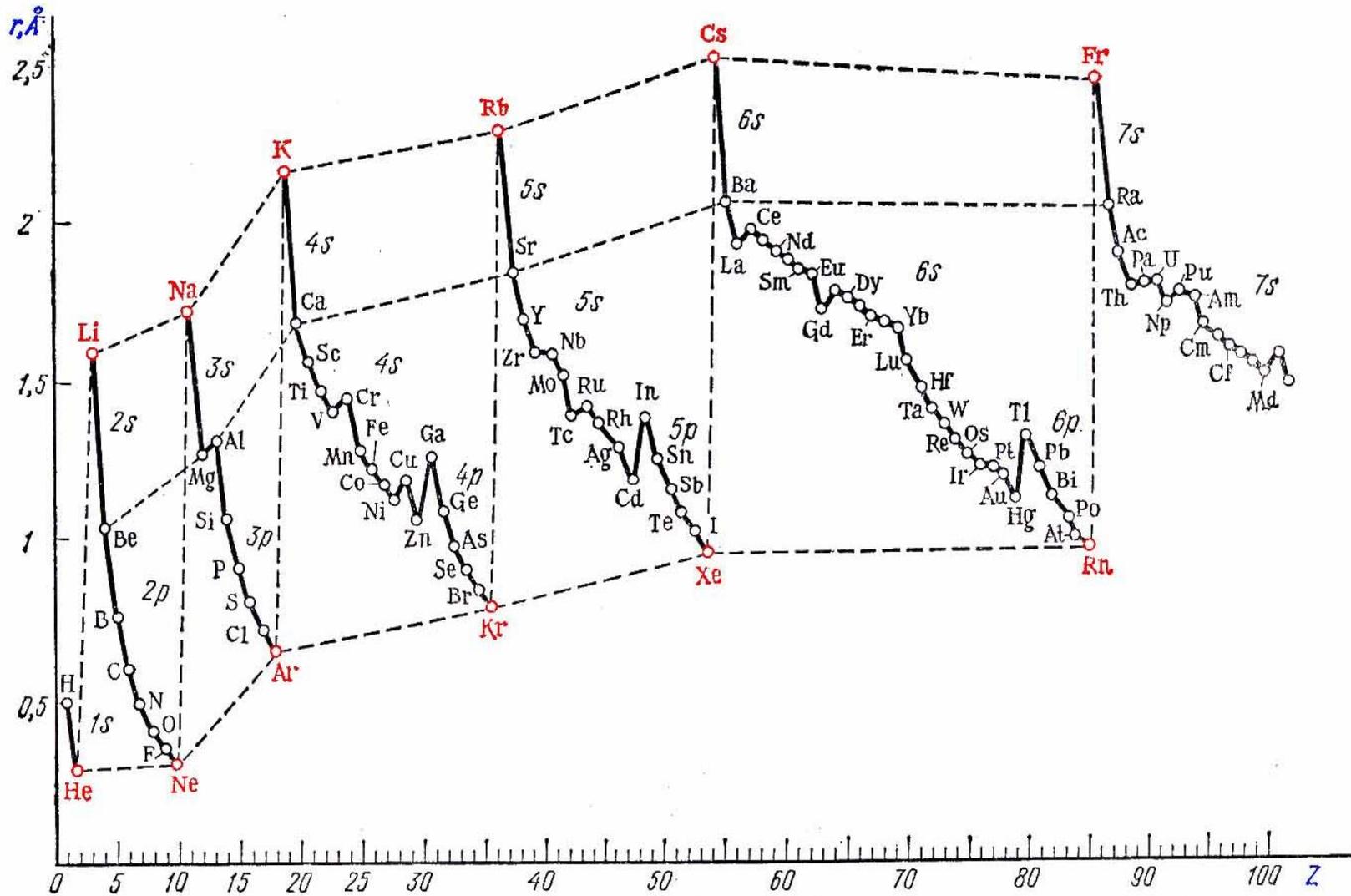
s-элемент:



d-элемент (или f-элемент):



Закономерность изменения атомного радиуса



Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента.

Атомный радиус

Орбитальный радиус атомов – расстояние от ядра до наиболее удаленного максимума электронной плотности.

Увеличение $Z_{\text{ядра}}$ должно приводить к снижению орбитального радиуса, сильнее притяжение «электрон-ядро»

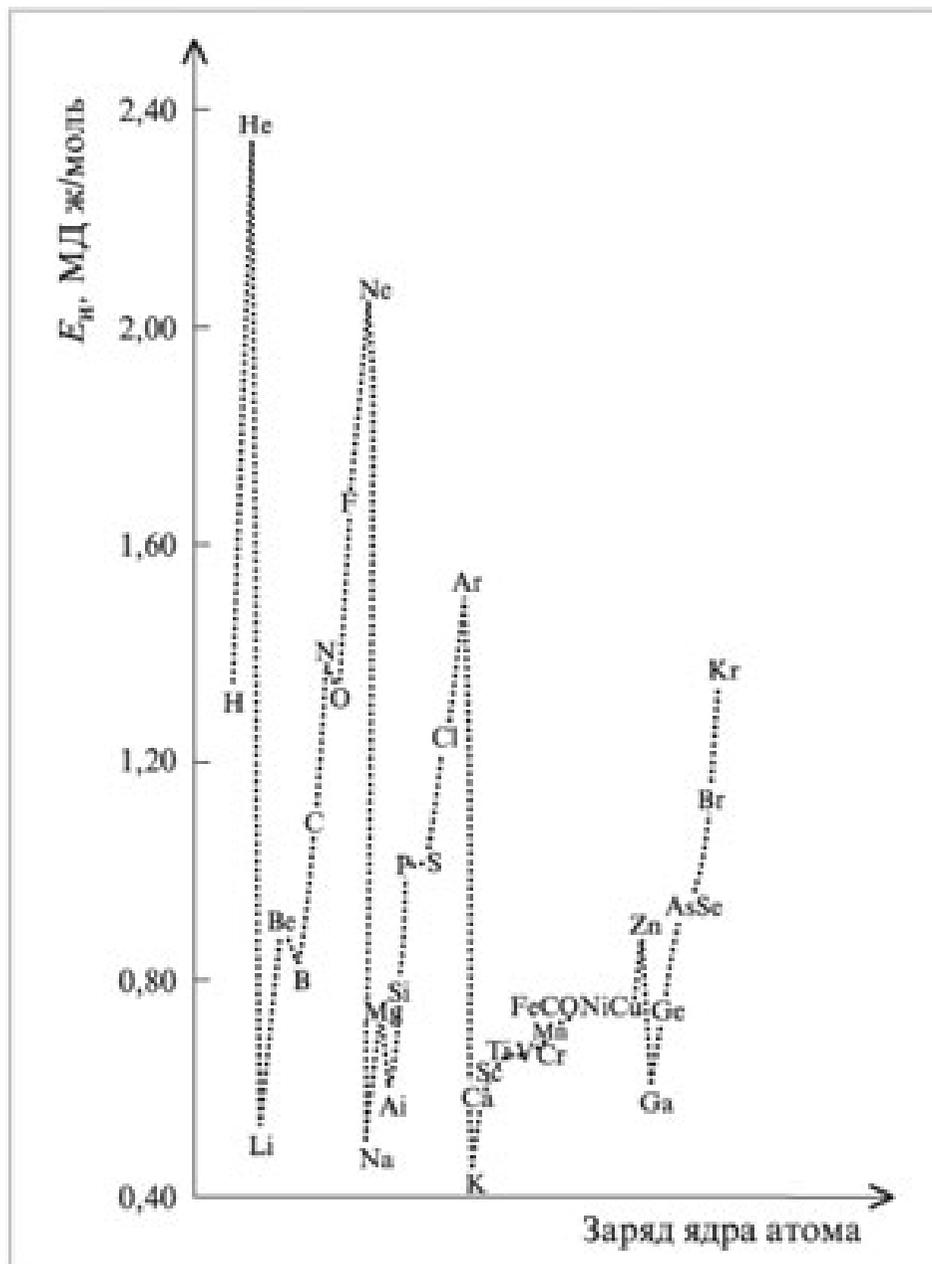


Увеличение числа электронов должно приводить к увеличению орбитального радиуса, сильнее межэлектронное отталкивание

В периоде (внешние орбитали имеют одно и то же главное квантовое число n) радиус уменьшается

При увеличении n – орбитальный радиус увеличивается.

В подгруппе радиус возрастает. $R_{\text{Li}} = 1,6 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cs}} = 2,7 \text{ \AA}$



Закономерность изменения первого потенциала ионизации (I_1) атома

Потенциал ионизации (I) – энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы оторвать электрон от атома.

电离势

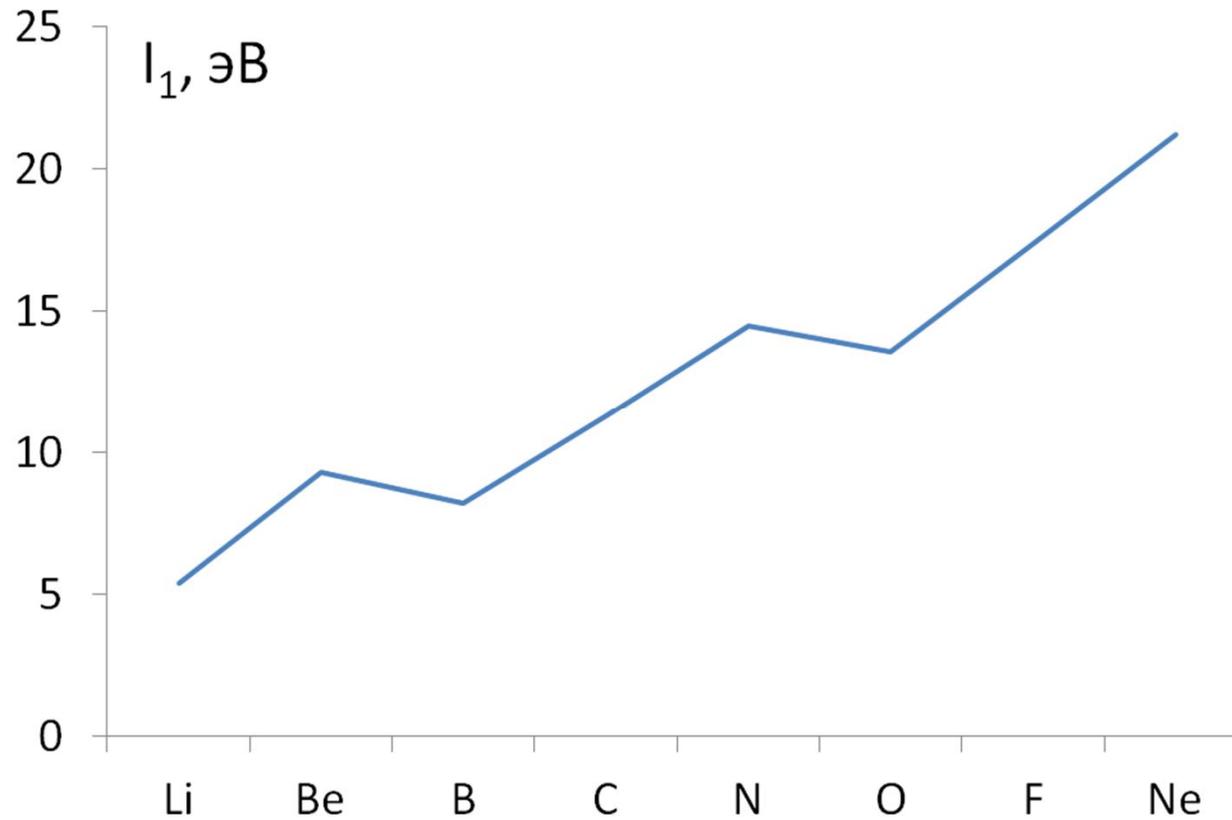
$I > 0$, т.к. энергия затрачивается



$$I_{1(M)} = \Delta E = E(M^+ + e) - E(M)$$

Потенциал ионизации

Растет в периоде с увеличением $Z_{\text{ядра}}$, падает в подгруппе с увеличением $R_{\text{атома}}$



В – появление 2p – орбиталей.

О – возрастание межэлектронного отталкивания

Полная электронная энергия частицы

$$\text{He}^{2+} + e = \text{He}^+ \quad \Delta E = -54,4 \text{ эВ}$$

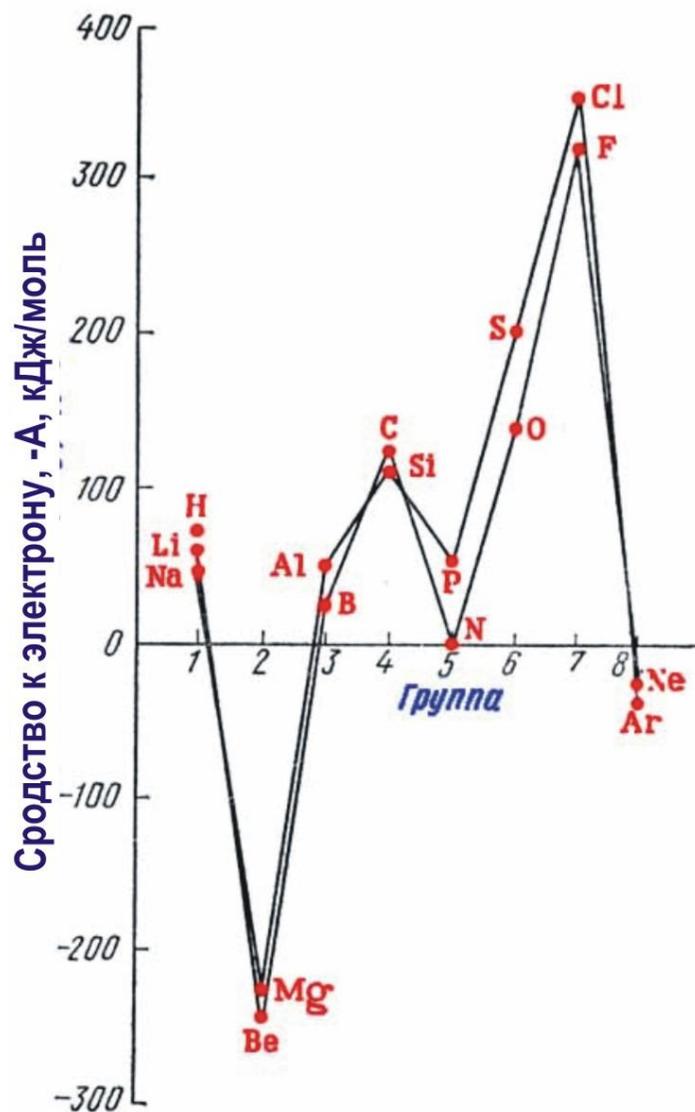
$$\text{He}^+ + e = \text{He} \quad \Delta E = -24,5 \text{ эВ}$$

$$\text{He}^{2+} + 2e = \text{He} \quad \Delta E = -54,4 + (-24,5) = -78,9 \text{ эВ}$$

Полная электронная энергия атома гелия.

Полная электронная энергия частицы – энергия ее образования из ядра и необходимого количества электронов.

Закономерность изменения сродства к электрону (A) атома



Сродство к электрону (A) – энергия, которая выделяется (поглощается) при присоединении электрона к нейтральному атому. Обычно $A < 0$.

电子亲和势



$$A_M = \Delta E = E(M^-) - E(M + e)$$

Электроотрицательность.

Потенциал ионизации – способность атома удерживать электроны (свои).

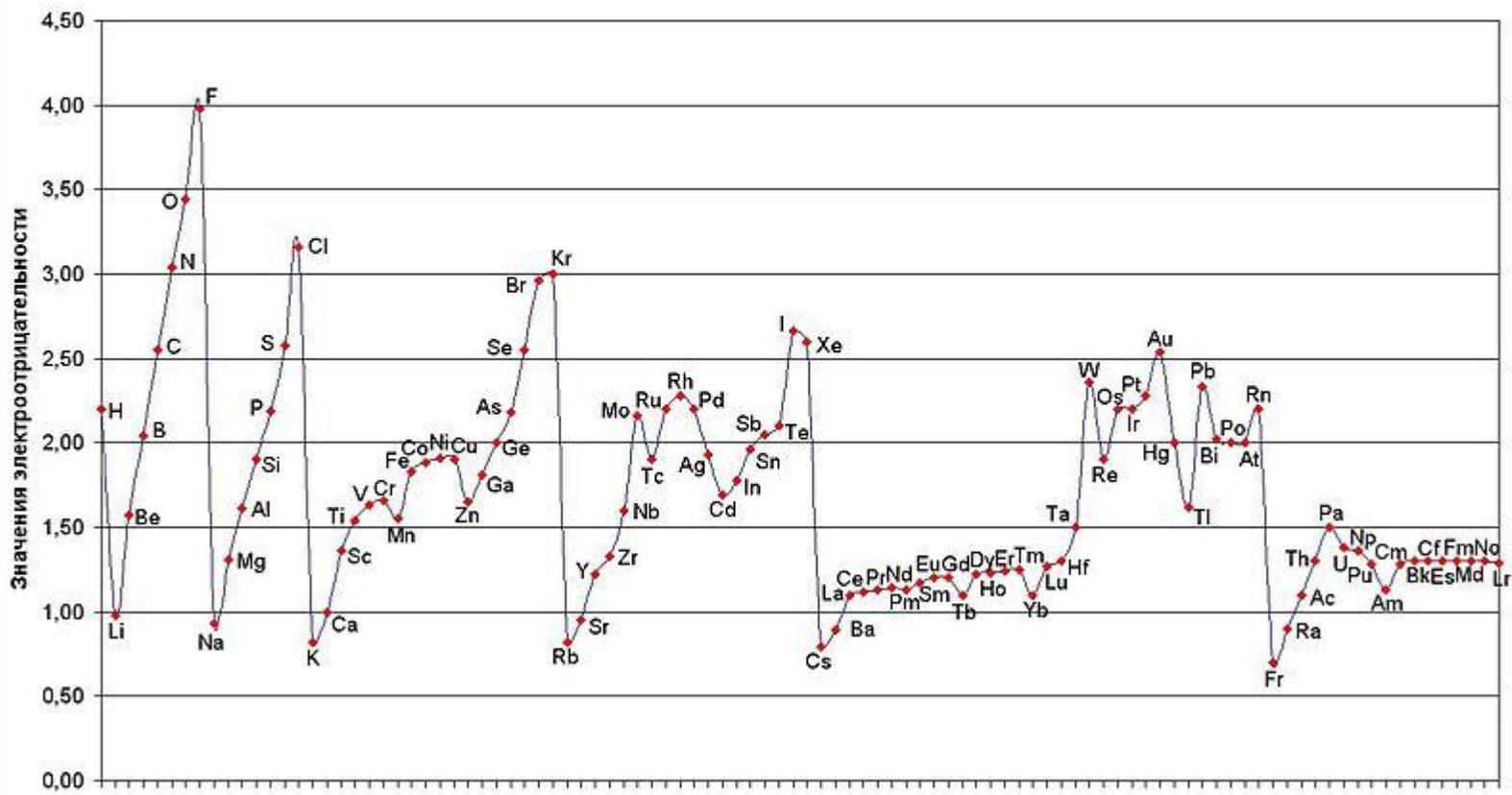
Сродство к электрону – способность атома принимать электроны извне.

Электроотрицательность - количественная характеристика способности атома в молекуле смещать к себе общие электронные пары.

$$\chi = \frac{1}{2} (I_1 + A)$$

По Малликену – полусумма потенциала ионизации и сродства к электрону

Электроотрицательность



Нормированная ($\chi_{\text{Li}} = 1, \chi_{\text{F}} = 4$) электроотрицательность

Многоатомные системы. Химическая связь.

1. Химическая связь. Типы химических связей
2. Молекулярные орбитали.

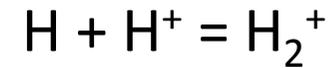
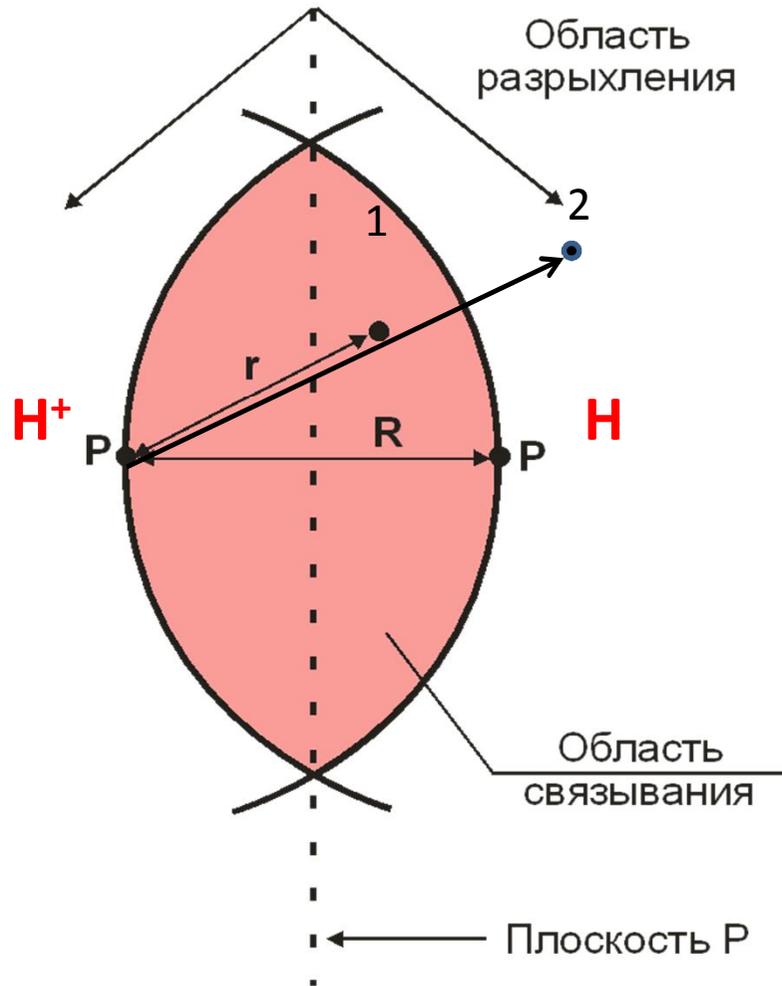
Химическая связь – взаимодействие двух или более атомов с образованием устойчивой многоатомной структуры.

化学键

Перестройка электронных оболочек атомов – перекрывание **валентных** электронных орбиталей. Сопровождается выигрышем в энергии, т.е. суммарная энергия электронов в молекуле меньше по сравнению суммой энергий электронов в отдельных атомах.

Природа химической связи – электромагнитная.

Область связывания и разрыхления
для частицы H_2^+



$$\Delta E = -e^2/r + e^2/R$$

$\Delta E = 0$, если $R = \infty$

Атомы удалены друг от друга,
взаимодействия нет

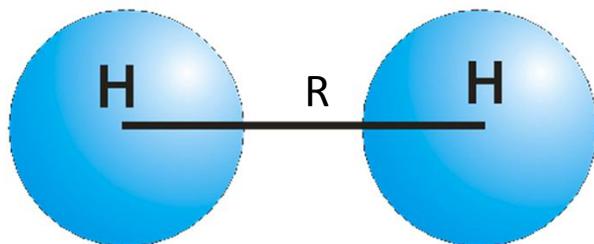
В точке 1. $r < R$

$\Delta E < 0$, выгодно, система
устойчива.

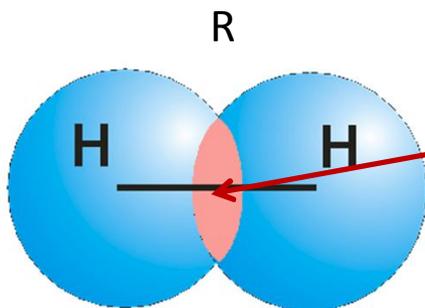
В точке 2. $r > R$

$\Delta E > 0$, невыгодно, система
неустойчива.

Взаимодействие атомных орбиталей атома водорода



А - неперекрывающиеся орбитали



Б - перекрывающиеся орбитали

$$\Psi_1^{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_0^{3/2}} e^{-r_1/a_0}$$

$$\Psi_2^{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_0^{3/2}} e^{-r_2/a_0}$$

При $R \gg a_0$, r_1 (или r_2) $\gg a_0$,
Одна из функций $\rightarrow 0$.

В этой области обе Ψ - функции
имеют ненулевое значение,
область перекрывания АО.

Метод МО ЛКАО

Приближение, так как аналитическое решение опять невозможно.
Молекулярная орбиталь (МО), как линейная комбинация атомных орбиталей (АО).

分子轨道

$$\Psi_{\text{МО}}^1 = \Psi_{1s}^1 + \Psi_{1s}^2$$

$$\Psi_{\text{МО}}^2 = \Psi_{1s}^1 - \Psi_{1s}^2$$

Электронная плотность равна квадрату модуля Ψ - функции. $\rho = |\Psi|^2$

$$\rho_{\text{МО}}^1 = |\Psi_{\text{МО}}^1|^2 = (\Psi_{1s}^1 + \Psi_{1s}^2)^2 = (\Psi_{1s}^1)^2 + (\Psi_{1s}^2)^2 + 2\Psi_{1s}^1\Psi_{1s}^2$$

$$\rho_{\text{МО}}^2 = |\Psi_{\text{МО}}^2|^2 = (\Psi_{1s}^1 - \Psi_{1s}^2)^2 = (\Psi_{1s}^1)^2 + (\Psi_{1s}^2)^2 - 2\Psi_{1s}^1\Psi_{1s}^2$$

$\Psi_{1s}^1\Psi_{1s}^2$ – интеграл перекрывания.

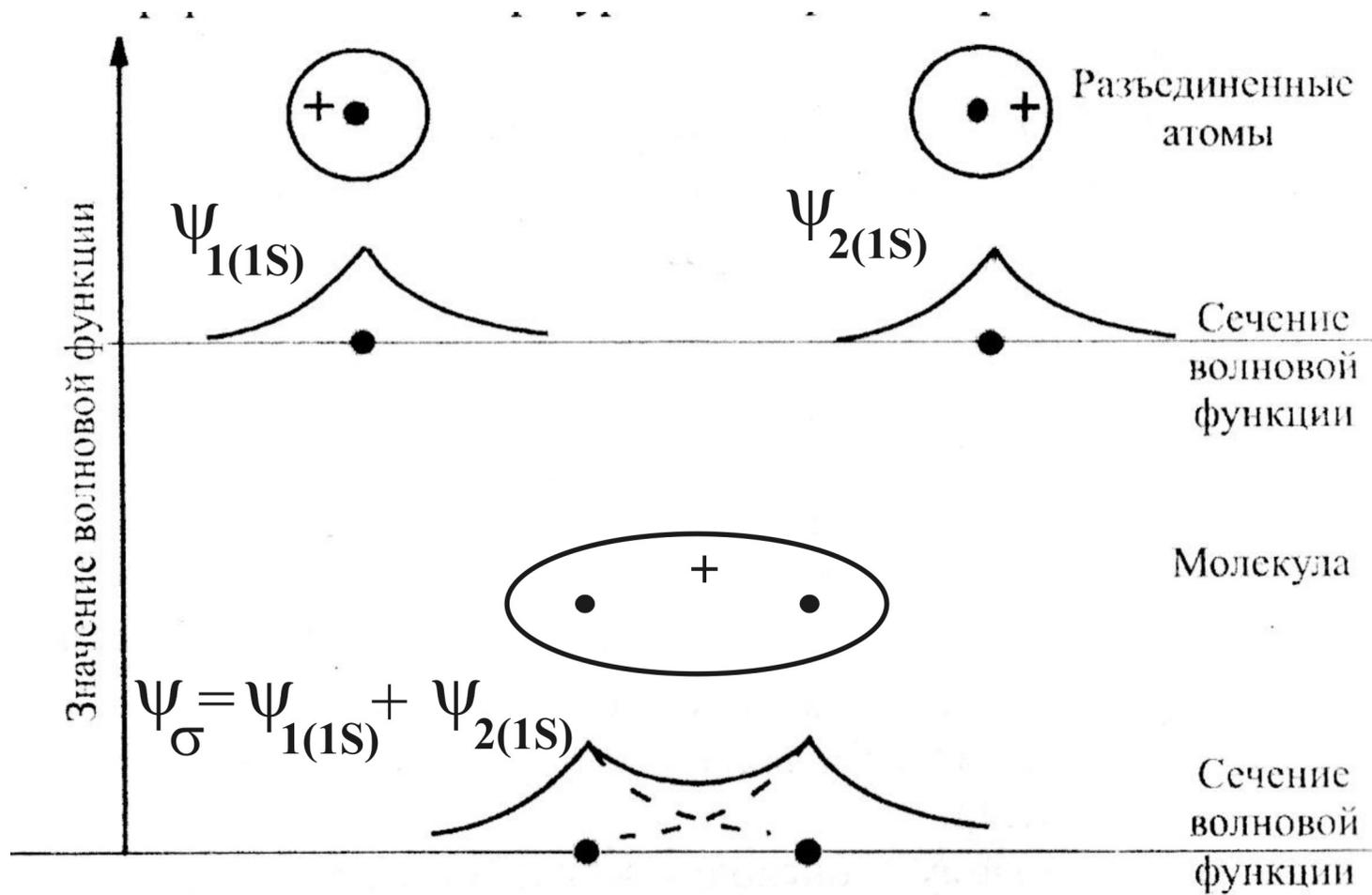
Для двух 1s – орбиталей равен $\frac{1}{\pi a_0^3} e^{-(r_1+r_2)/a_0}$

ненулевой только, если r_1 и r_2 достаточно малы,
т.е. в области перекрывания орбиталей.

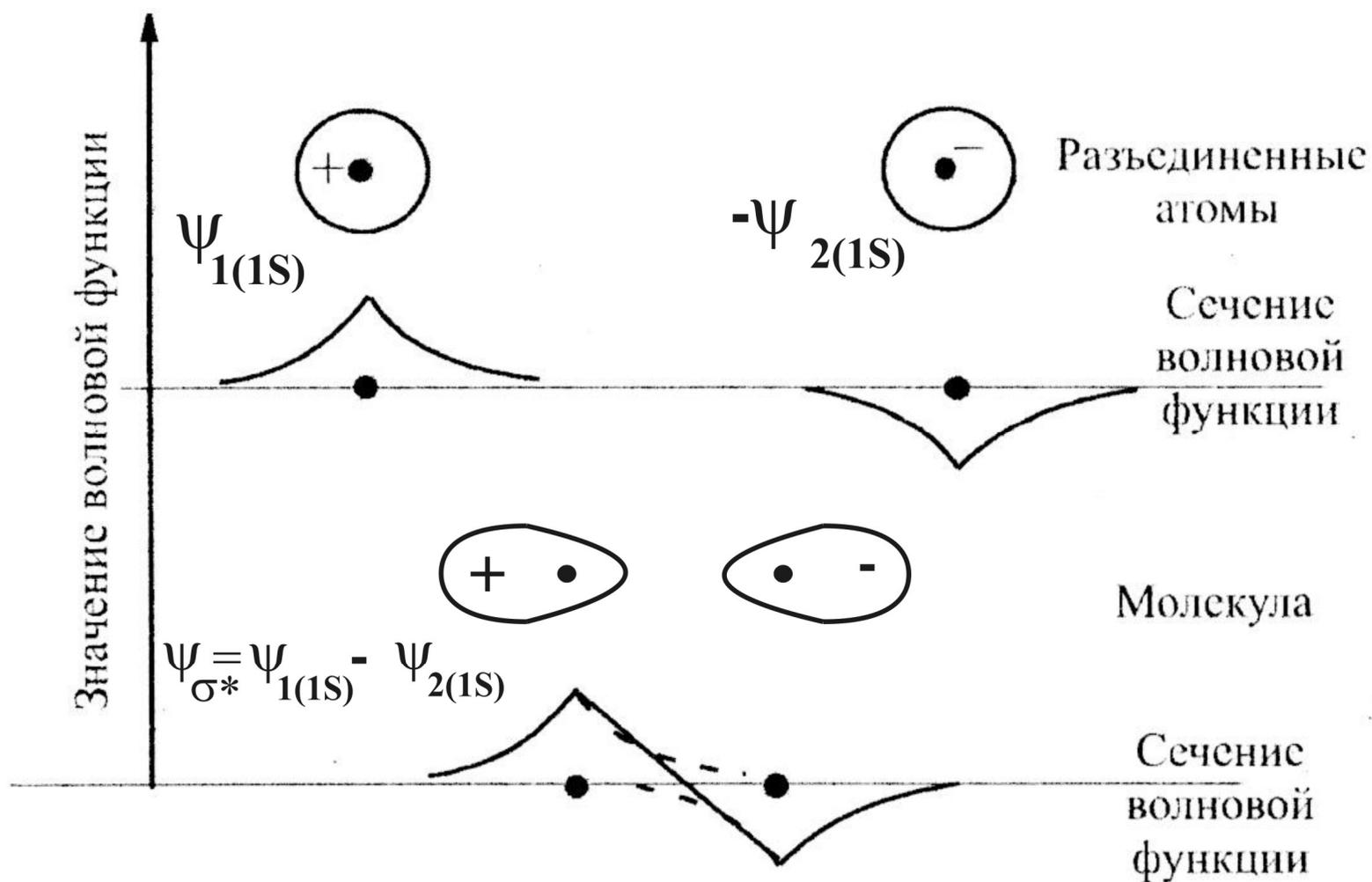
Число МО = Число АО.

$\rho_{\text{МО}}^1$ в области перекрывания больше, чем сумма электронной плотности отдельных орбиталей, $\rho_{\text{МО}}^2$ – меньше.

Образование связывающей МО из 1s АО атомов водорода



Образование разрыхляющей МО из 1s АО атомов водорода



Энергетика химической связи в H_2^+

Полная энергия:

$$E_n = E_{\text{эл}} + E_{\text{яд}}$$

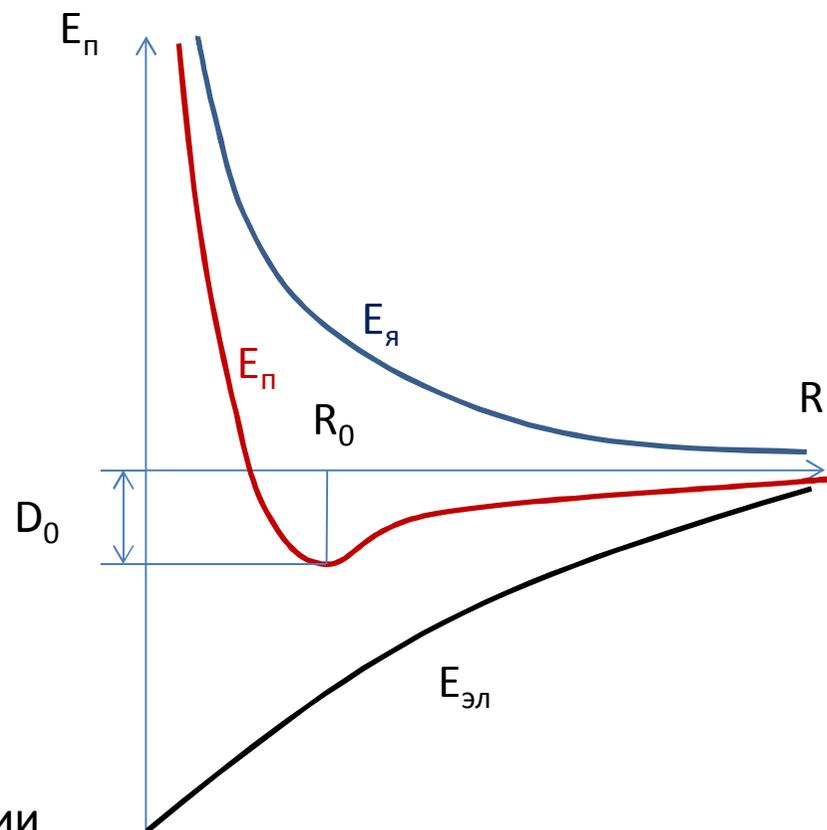
$$E_{\text{яд}} = e^2/R \rightarrow \infty, \text{ при } R \rightarrow 0$$

$$E_{\text{эл}} = -54,4 \text{ эВ, при } R \rightarrow 0 (\text{He}^+)$$

Кривая полной энергии имеет минимум, отвечающий наиболее устойчивому состоянию – образованию химической связи.

R_0 - длина химической связи

D_0 – энергия связи или энергия диссоциации



Для H_2^+ $R_0 = 1,06 \text{ \AA}$, $D_0 = 2,7 \text{ эВ}$

Двухатомные частицы. Типы химических связей (σ и π -связи)

Перекрывание АО приводит к образованию МО

Число МО = число АО

Перекрывание возможно лишь в случае валентных (внешних) АО.

Внутренние АО имеют малый радиус.

Форма валентных АО может быть разной (s, p, d, f – орбитали), поэтому перекрывание может осуществляться различными способами.

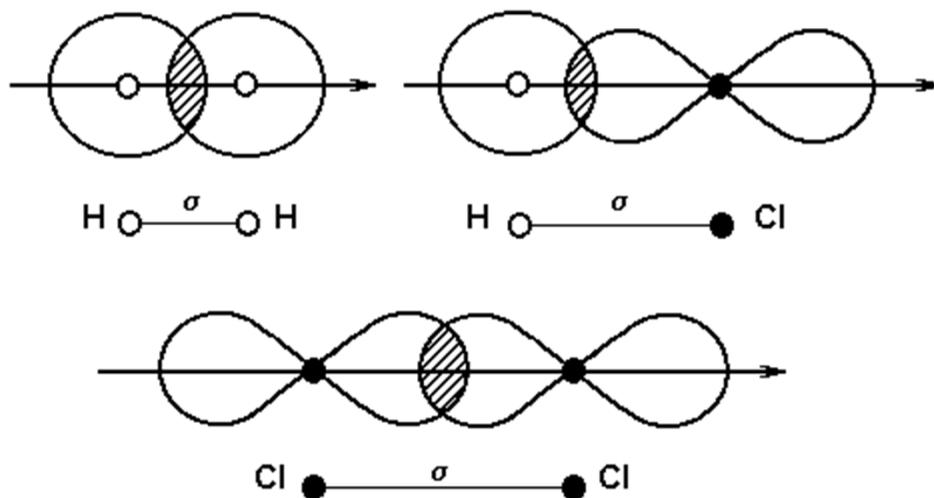
Наиболее типичные - σ и π -связи

σ - СВЯЗЬ

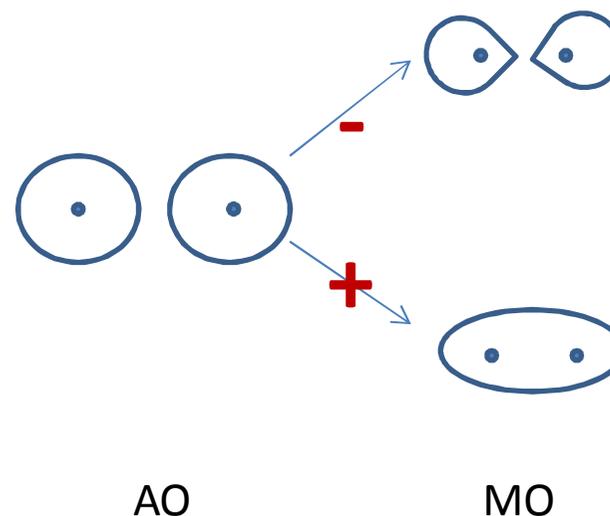
σ - СВЯЗЬ

Тип перекрывания АО, при котором образующиеся МО симметричны относительно вращения вдоль оси, соединяющей атомы. Электронная плотность сосредоточена на оси соединяющей центры атомов.

s-s, s-p и p-p типы перекрывания, образующие сигма связь. Может образовываться из любых типов АО (s-d, p-d...).

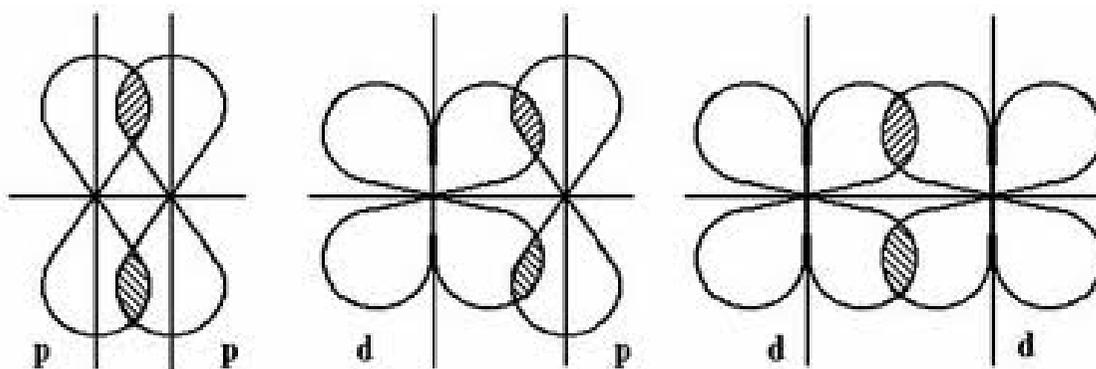


Связывающая (σ_{1s}) и разрыхляющая (σ_{1s}^*) МО для сигма связи в молекуле водорода.

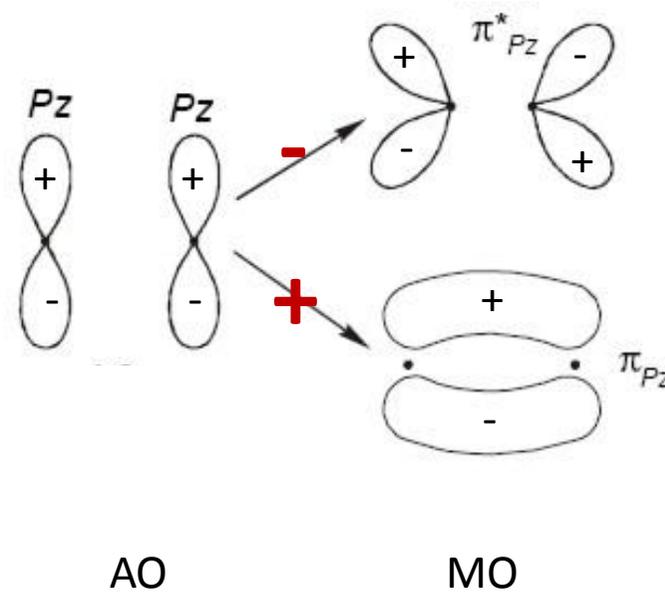


π - СВЯЗЬ

p-p, d-p и d-d типы
перекрывания, образующие π -связь.



Связывающая (π_p)
и разрыхляющая (π_p^*) МО
для π -связи, образованной p-
орбиталями.



π - СВЯЗЬ

Тип перекрывания АО, при котором образующиеся МО меняют знак при повороте на 180° вокруг оси соединяющей атомы.

НО!!!

Электронная плотность - $|\Psi|^2$, поэтому она распределена симметрично, но по разные стороны относительно линии связи. Непосредственно на линии, соединяющей центры атомов электронная плотность π -связи равна 0.

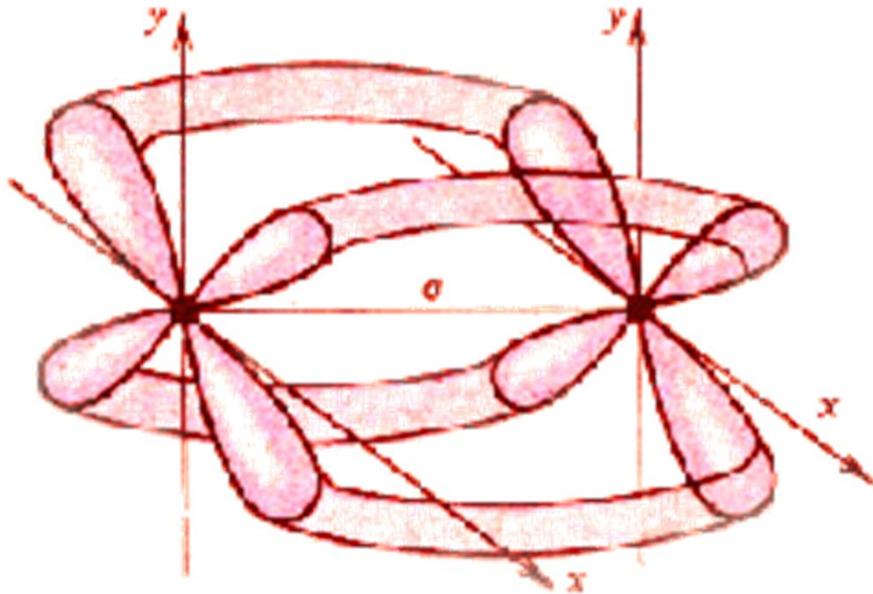
ВАЖНО!

σ -связь может быть образована любыми АО. π - связь может быть образована только АО с азимутальным квантовым числом $l \geq 1$ (p, d, f – орбитали).

ЛОГИЧНО И СТОИТ ЗАПОМНИТЬ!

При наличии π -связи вращение фрагментов молекулы соединенных такой связью относительно друг друга затруднено.

δ -связь



Редко, но бывает.

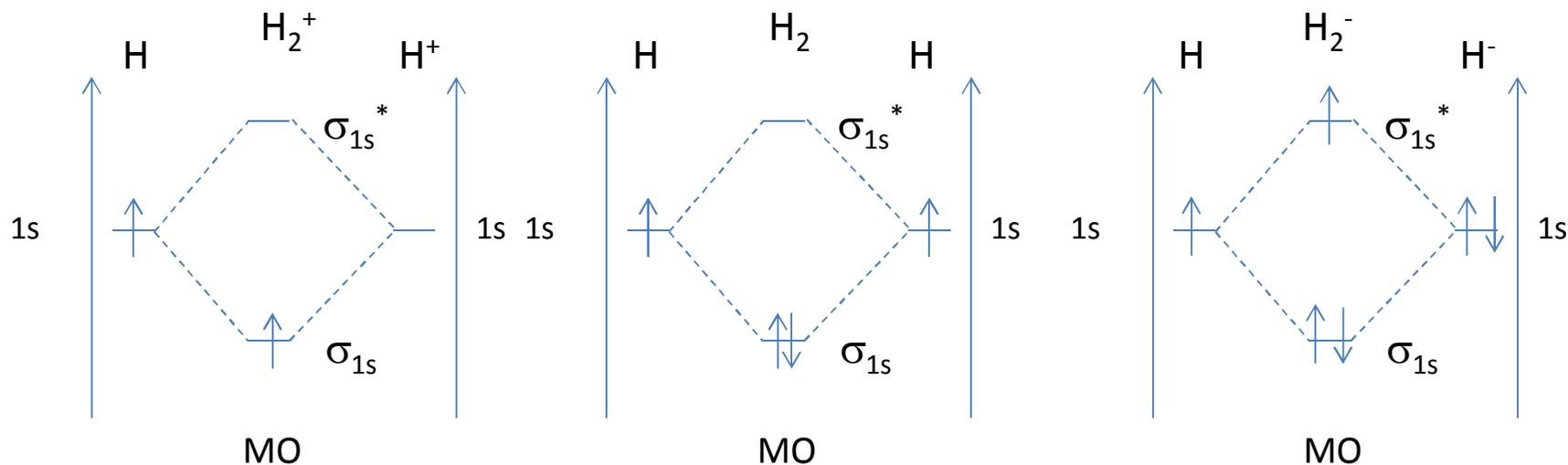
Образуется при перекрывании орбиталей с $l \geq 2$ (d,f). Дельта связь при перекрывании d – электронов экспериментально показана – некоторые соединения Mo, Re. Для f электронов пока нет экспериментальных примеров.

Четыре области перекрывания (σ -связь – одна область, π -связь – две области).

Энергетические диаграммы МО 能量图

1. Число МО = Число АО.
2. Связывающая МО должна быть ниже по энергии, чем образующие ее АО. Разрыхляющая МО должна быть выше по энергии, чем образующие ее АО.
3. Число электронов в молекуле равно числу электронов в атомах
4. Принцип минимума энергии при заполнении МО
5. Принцип Паули
6. Правило Хунда.

Энергетические диаграммы МО H_2^+ , H_2 , H_2^-



Кратность связи можно рассчитать как разность между числом электронов на связывающих и разрыхляющих МО.

$$KC = (n_{\text{связ}} - n_{\text{разр}}) / 2$$

$$KC=0,5$$

$$KC=1$$

$$KC=0,5$$

Экспериментально установленные энергии связи

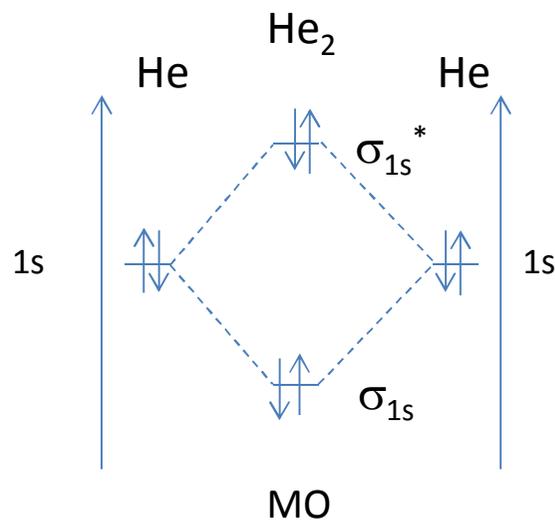
$$D=2,65 \text{ эВ}$$

$$D=4,48 \text{ эВ}$$

$$D \sim 1,5 \text{ эВ}$$

Как будет зависеть длина связи от кратности связи?

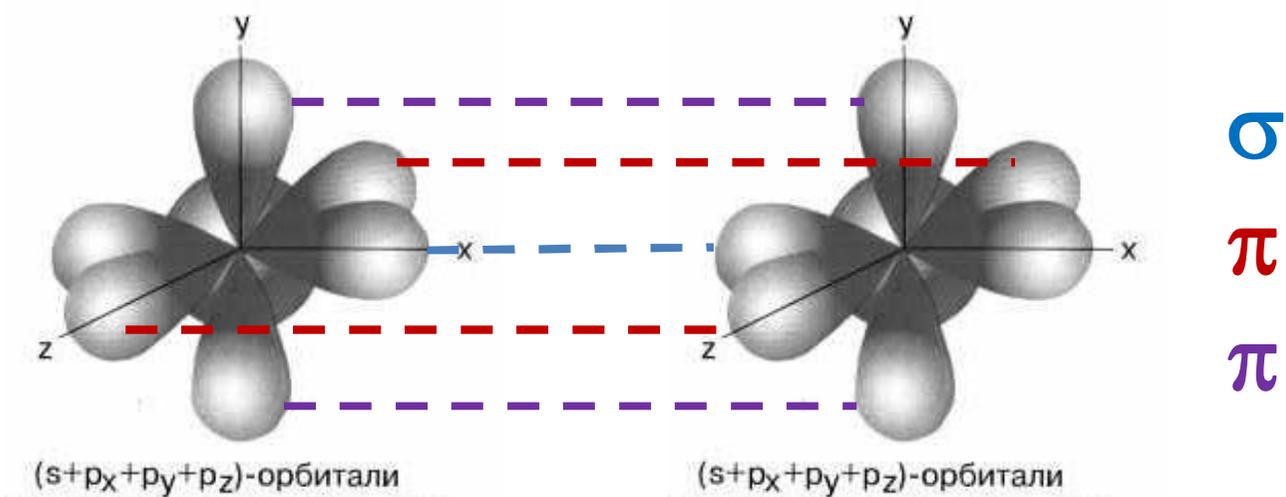
Вывод: чем больше КС, тем выше её энергия и меньше длина. При одинак. КС (разнозарядные частицы) выше энергия там, где меньше e на разрыхляющих орбиталях.



Устойчива ли молекула He₂?

Энергетические диаграммы МО для молекул образованных атомами второго периода

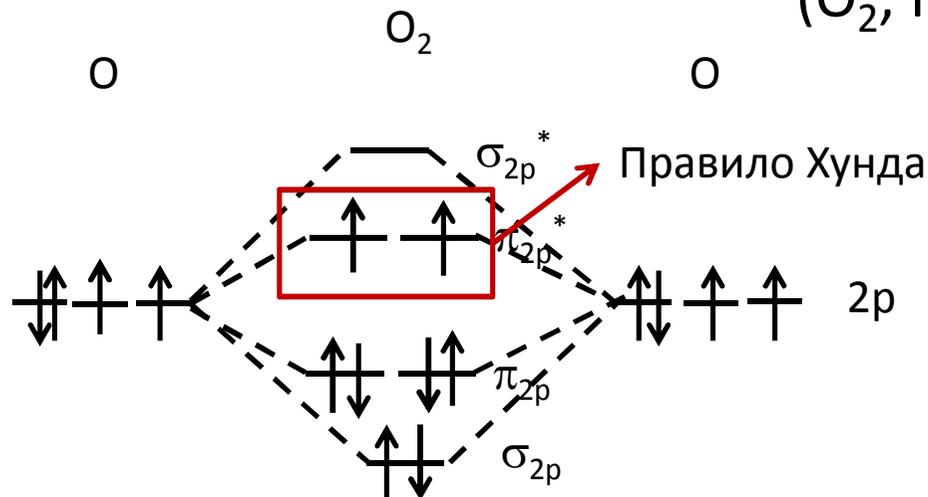
1. 1s орбитали очень маленькие, перекрывание их небольшое, можно полагать, что они не участвуют в образовании связи
2. Перекрывание происходит только для 2s и 2p орбиталей.
3. 2s АО образуют только молекулярные орбитали σ -связей.
4. 2p орбитали образуют σ - и π -связи.



5. Так как перекрывание в случае σ связи больше - σ -МО сильнее отличаются по энергии от соответствующих АО, чем π -МО

Энергетические диаграммы МО для гомоатомных молекул

(O₂, F₂)



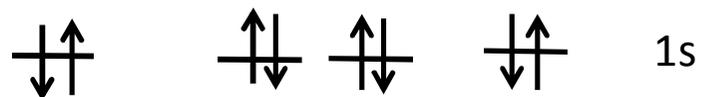
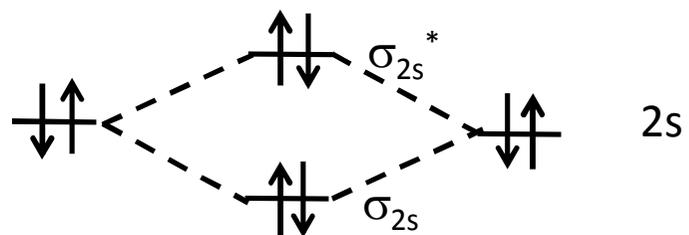
$$КС(O_2) = (8-4)/2 = 2$$

Теория говорит, что должно быть два неспаренных электрона в основном состоянии

Эксперимент?

O₂- парамагнитен!!!

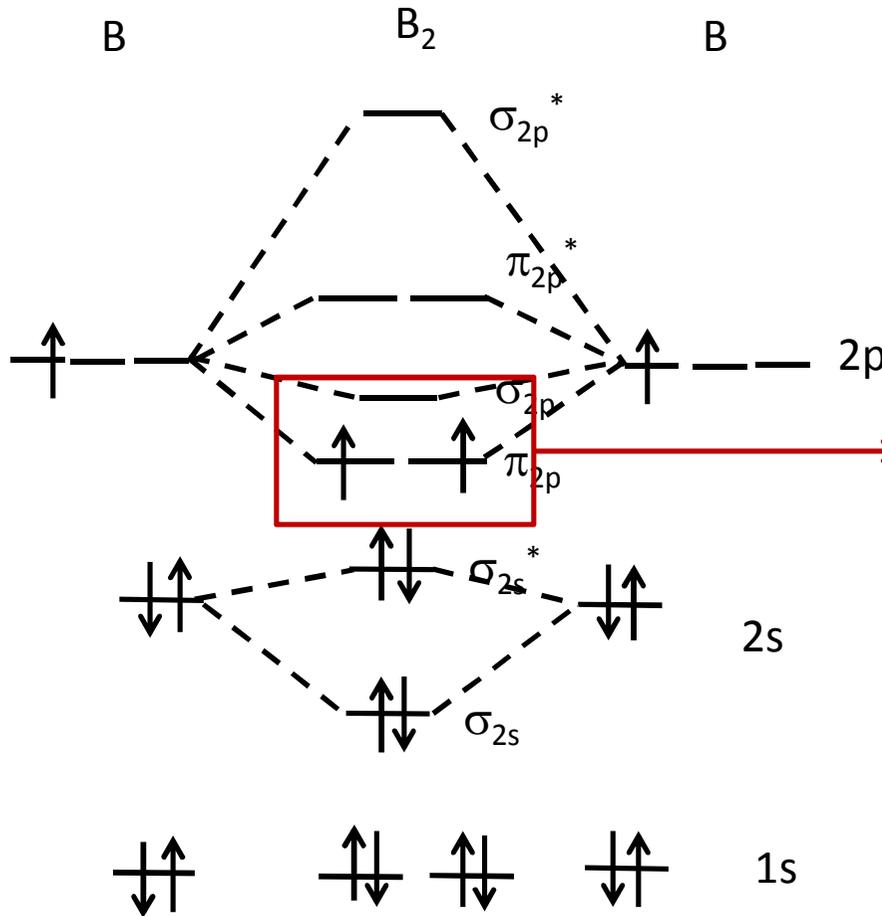
Все верно.



1s практически не участвуют.

Электронная конфигурация O₂
 $(1s)^4(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$

Энергетические диаграммы МО для гомоатомных молекул, (B_2 , C_2 , N_2)



$$КС (B_2) = (4-2)/2 = 1$$

B_2 – парамагнитная частица

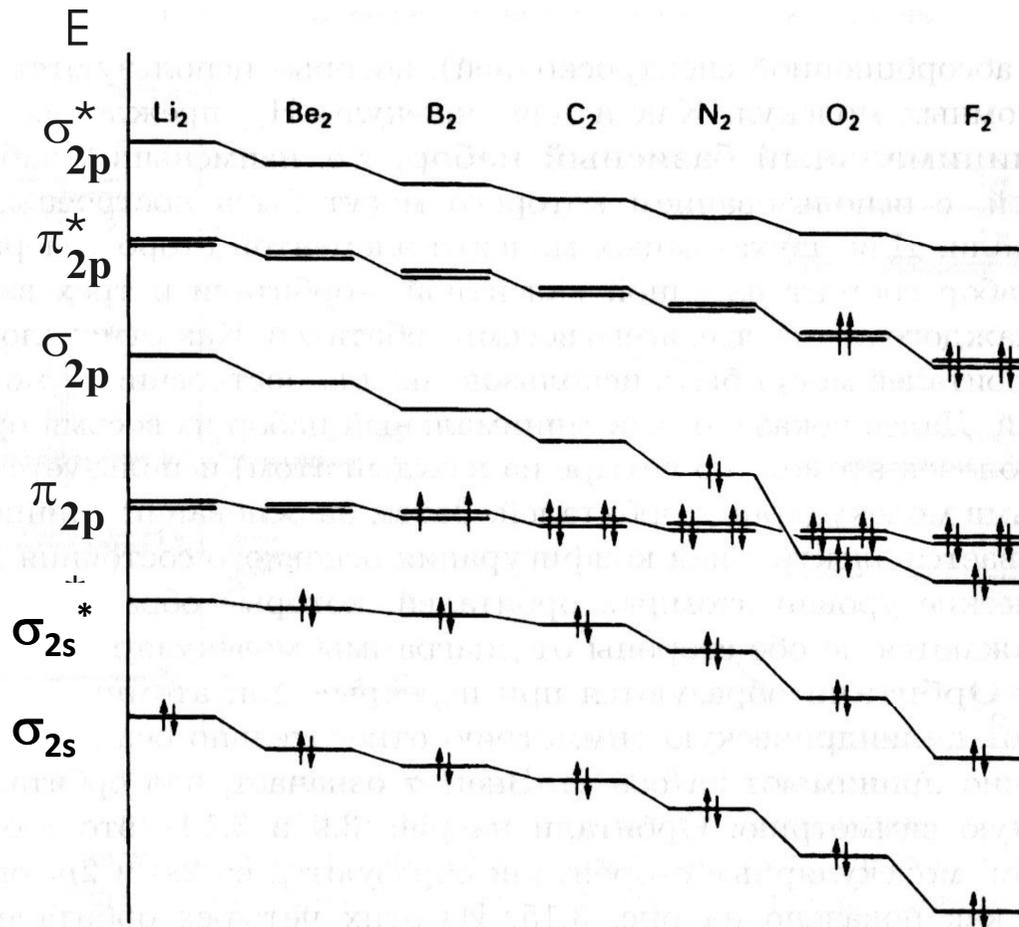
Принципиально!!!

Инверсия по сравнению с предыдущей схемой

1s практически не участвуют.

Электронная конфигурация B_2
 $(1s)^4(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^2$

Изменение энергии МО для двухатомных гомоядерных молекул



Для B, C, N –
2s и 2p АО близки по энергии.

Поэтому σ_{2p} , σ_{2p}^* , σ_{2s} , σ_{2s}^* не являются «чистыми» орбиталями, образованными только 2p или только 2s АО.

Повышается энергия σ_{2p} – она выше, чем π_{2p} .

Некоторые характеристики двухатомных частиц

Свойство	B_2	C_2	N_2	CO	O_2	F_2	N_2^+	O_2^+
$D_{CB}, \text{ эВ}$	3,0	6,5	9,8	11,1	5,1	1,6	8,7	6,5
$I_{CB}, \text{ \AA}$	1,59	1,24	1,1	1,12	1,21	1,44	1, 2	1,25
КС	1	2	3	3	2	1	2,5	2,5

Атомы N и O очень близки по электронным свойствам (потенциал ионизации и сродство к электрону).

Однако N_2 одна из самых устойчивых молекул, а O_2 – достаточно высокая химическая активность.

Be_2 – не удалось до сих пор зафиксировать. Li_2 – известна.

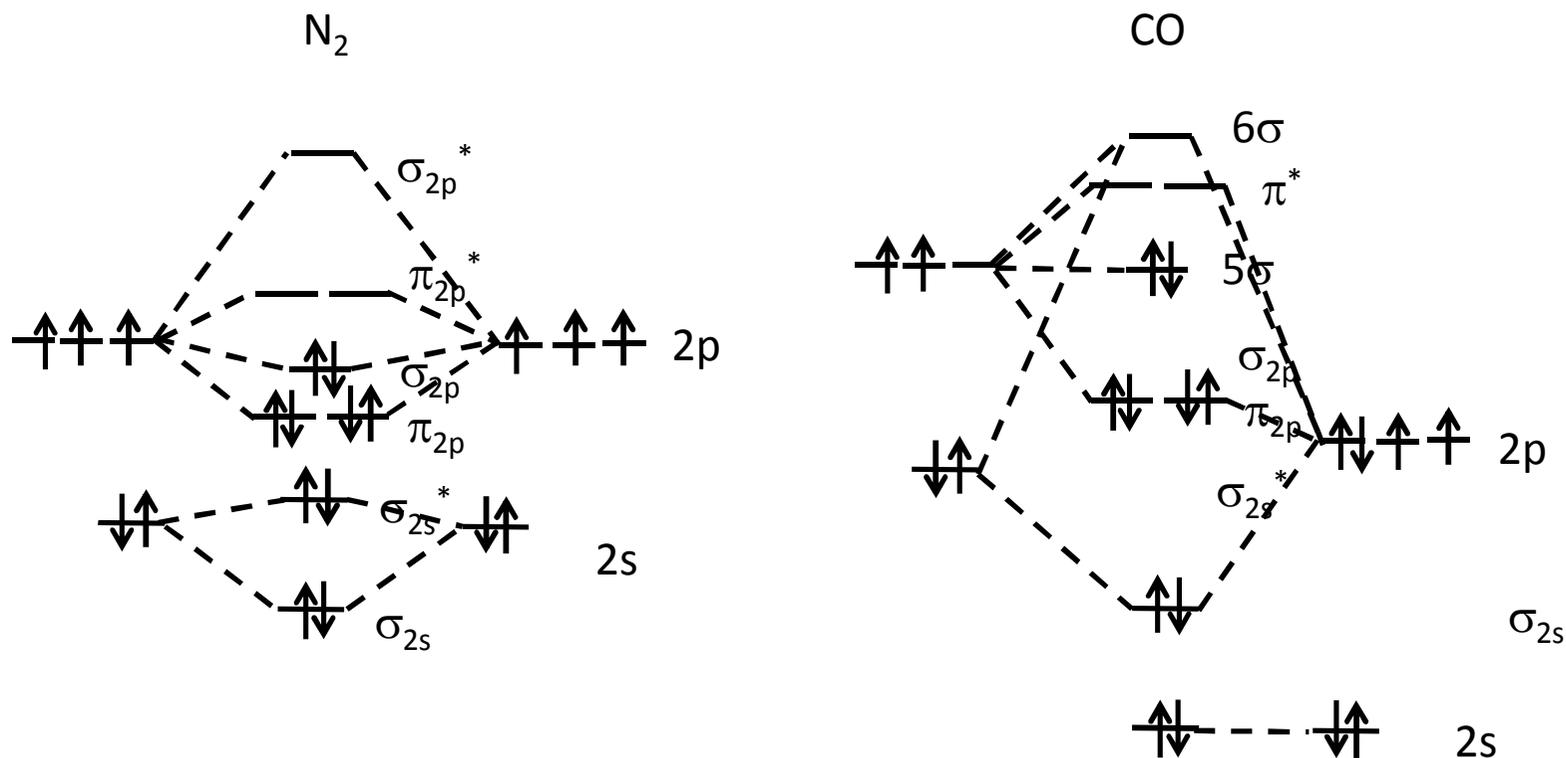
Гетероатомные молекулы

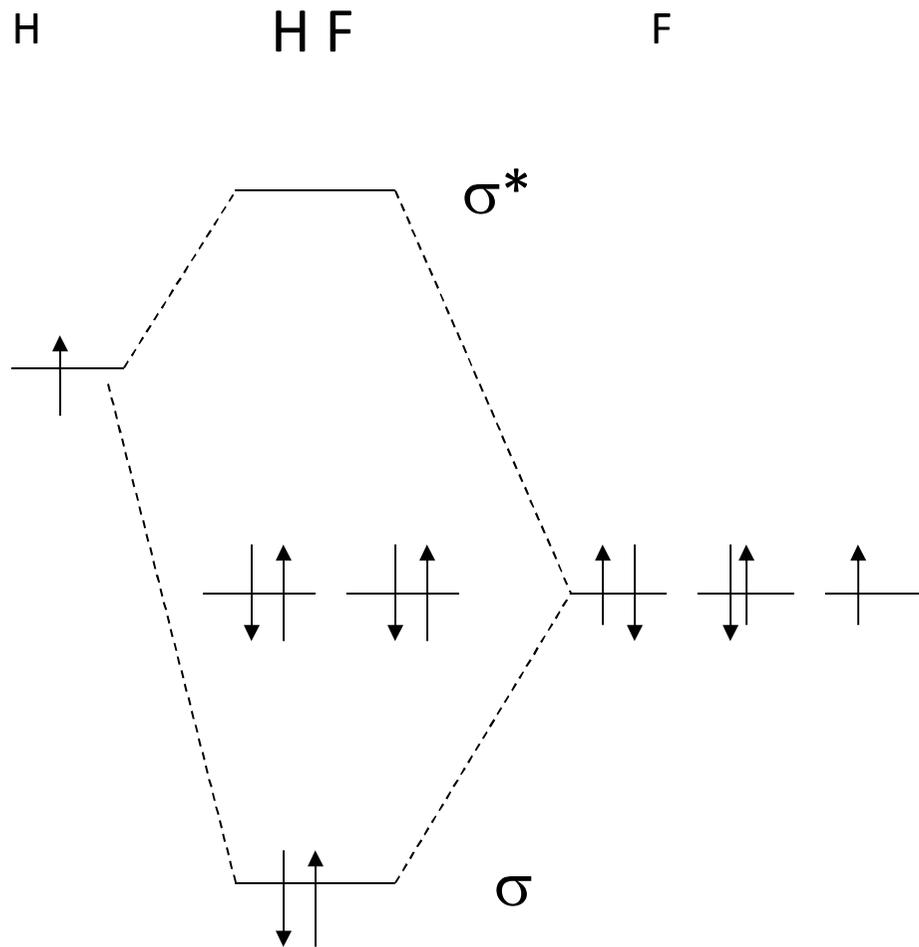
Качественные оценки можно сделать на основе изоэлектронности.

Изоэлектронные частицы – обладающие одинаковым количеством электронов.

Например CO и N_2 . По аналогии с N_2 можно предположить, что $KC(CO) = 3$.

Это верно. Энергии связи и длины связи также близки. НО!!!!





Потенциал ионизации

$$A = A^+ + e$$

2p $I(H) = 13,6 \text{ эВ}$
 $I(F) = 17,4 \text{ эВ}$

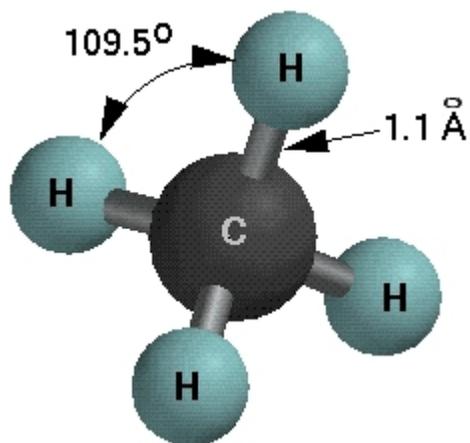
Многоатомные частицы. 多原子粒子的

1. Ковалентная связь
2. Механизмы образования ковалентной связи
3. Гибридные атомные орбитали
4. Принцип Гиллеспи - Найхольма

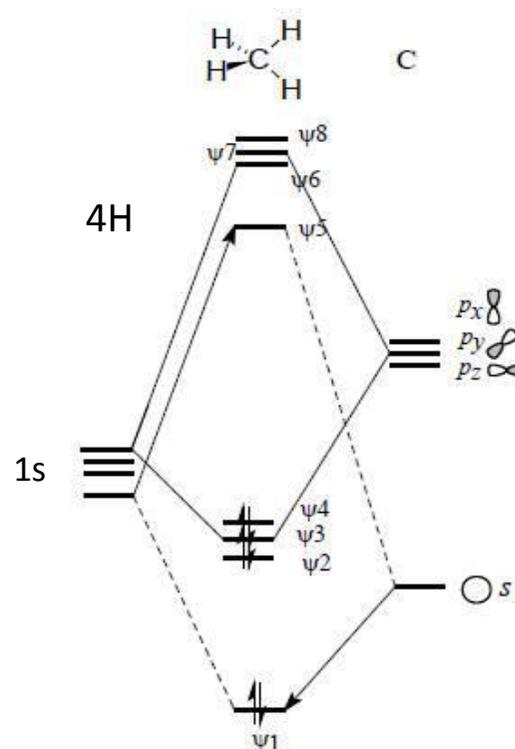
МО ЛКАО

Все орбитали и все электроны распределены по всей молекуле.

所有的分子轨道



分子



- + Позволяет достаточно точно рассчитать энергетические параметры.
- Для многоатомных частиц теряется наглядность при качественном рассмотрении.

Метод валентных связей 价键法

1. Каждая химическая связь рассматривается как двухэлектронное взаимодействие – каждая связь отдельно. **2 электрона на каждую связь** **一个共价键** = **两个电子**
2. Связь располагается в том направлении в котором возможность перекрывания соответствующих волновых функций двух атомов максимальна.
3. Более прочные связи образуются теми орбиталями, которые сильнее перекрываются.

Ковалентная связь – образуется при обобществлении электронов, принадлежащих первоначально разным атомам. При этом электронная плотность преимущественно расположена в пространстве между атомами.

Простая ковалентная связь 简单的共价键

В образовании связи участвует по одному электрону от каждого из атомов.



Число связей которые может образовать атом равно его **ковалентности**.

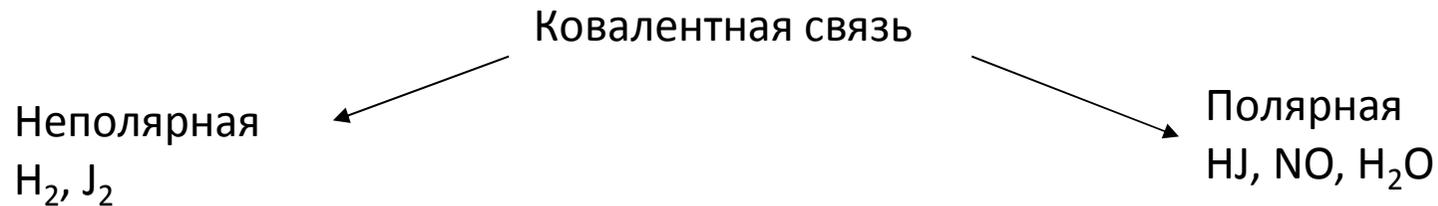
Вспомним о **КОВАЛЕНТНОСТИ АТОМОВ**:

N – максимум 3, P – максимум 5.

O- максимум 2, S – максимум 6.

Почему?

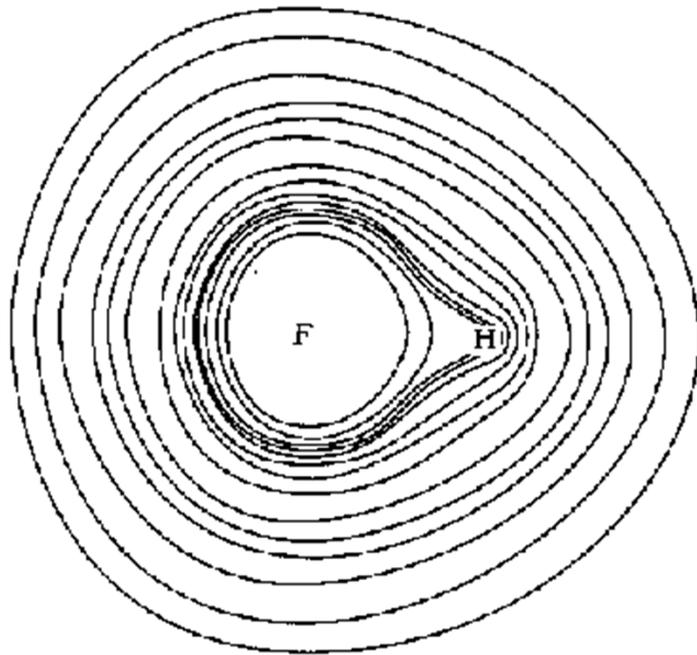
А если частица N^+ - какая **КОВАЛЕНТНОСТЬ**?



Распределение электронной плотности

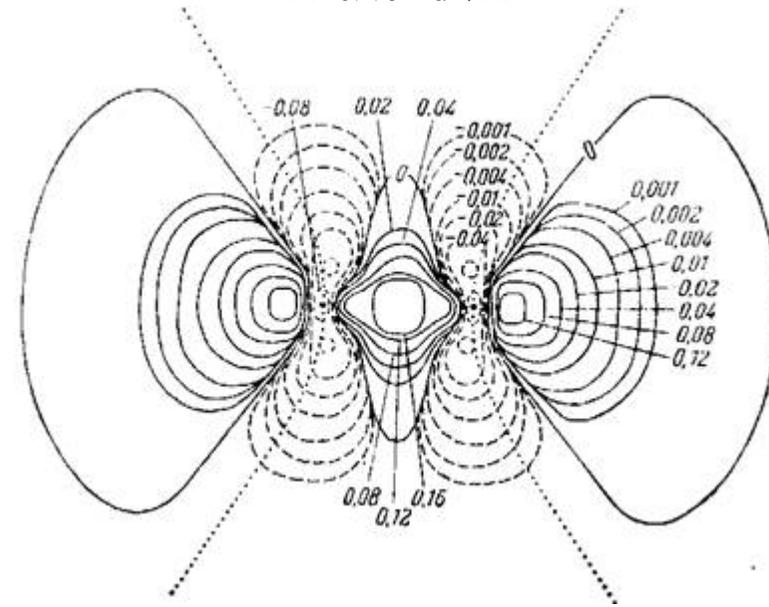
Полярная связь HF

极性键



Неполярная связь N₂

非极性债券



Электроны 电子

Электроотрицательность.

电负性

Электроотрицательность - количественная характеристика способности атома в молекуле смещать к себе общие электронные пары.

$$\chi = \frac{1}{2} (I_1 + A)$$

По Малликену – полусумма потенциала ионизации и сродства к электрону

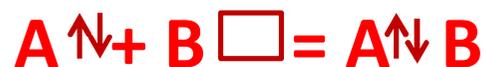
H	2,1
F	3,98
Na	0,99
Cl	3,16

Cl₂, H₂, F₂ – неполярная

HCl, HF – полярная

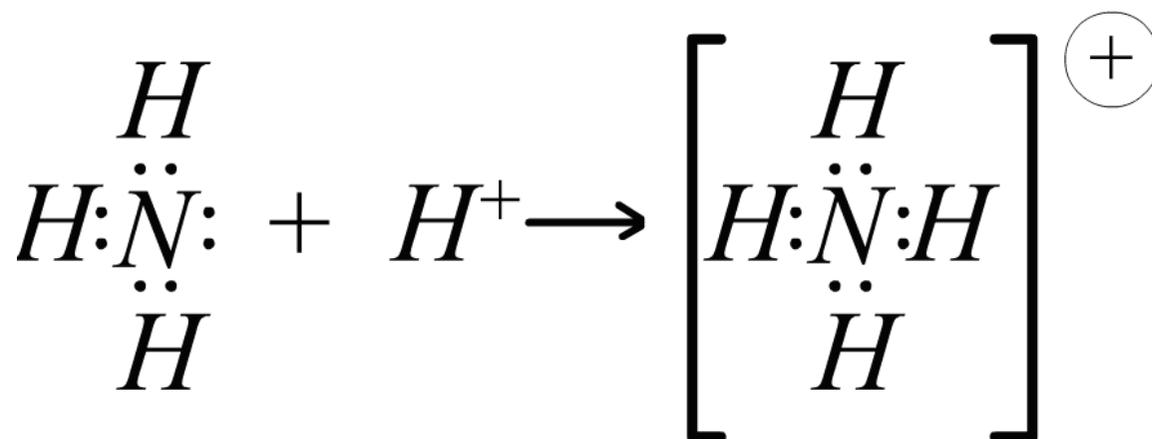
NaCl, NaF – ионная или сильно полярная

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи



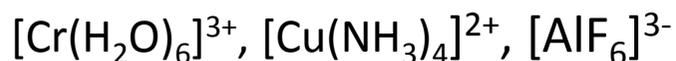
捐贈者 донор акцептор 受体

Один (**донор**) из атомов обладает неподеленной электронной парой на валентном уровне, другой (**акцептор**) – свободной орбиталью на валентном уровне.



Все связи одинаковые

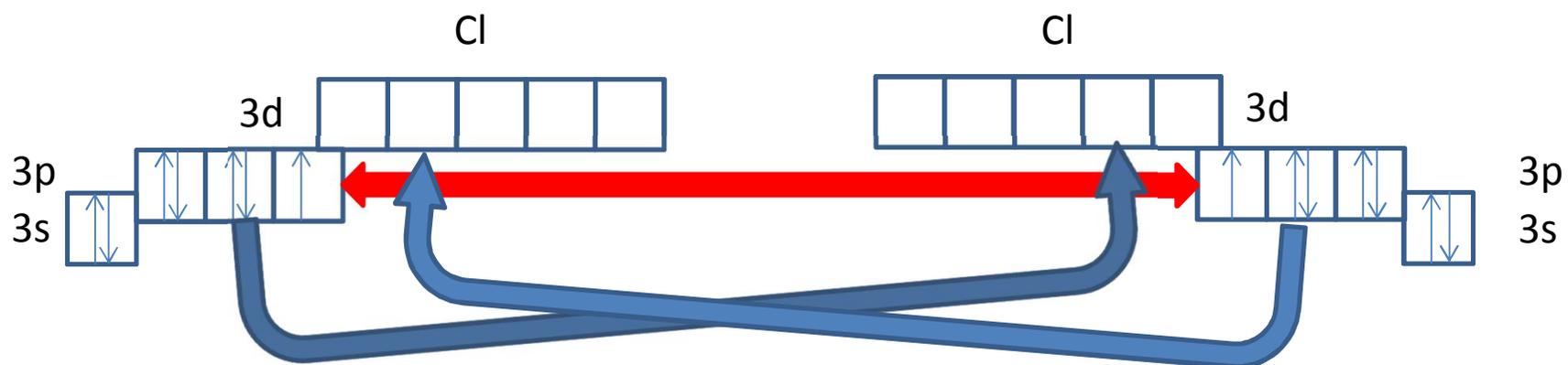
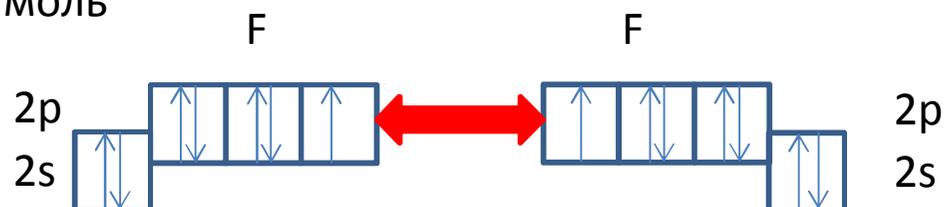
Комплексные соединения – донорно-акцепторная связь.



Катион металла – акцептор, доноры – частицы с неподеленной парой.

Дативный механизм. 与格机制

$E_{\text{дисс}}(F_2) = 159 \text{ кДж/моль}$



$E_{\text{дисс}}(Cl_2) = 239 \text{ кДж/моль}$



Сигма связь



Дативный обмен

Направленность ковалентной связи. Геометрия молекул.

Метод **гибридных атомных орбиталей**.

Гибридные атомные орбитали (ГАО) 杂化轨道

ГАО – линейные комбинации **атомных орбиталей** с разными значениями азимутального квантового числа **l**, но в пределах одного **n** (главного квантового числа). (Л.Полинг. 1931).

Например: $n = 2$, $l = 0, 1$ (sp – гибридизация)

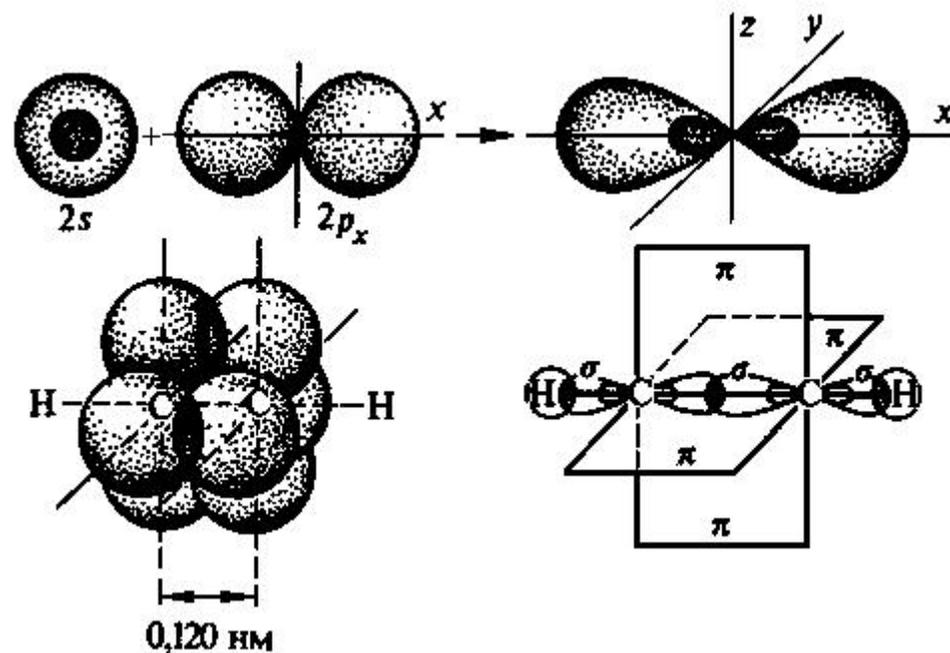
Основной принцип гибридизации – подобрать такие линейные комбинации АО, чтобы минимизировать отталкивание между отрицательно заряженными электронными парами

(как связывающими – СП, так и неподеленными – НП).

Гибридизация – удобный метод представления АО для описания геометрии молекул. В первую очередь органических (sp_n – гибридизация).

杂交的原子轨道

sp – гибридизация



$$\Psi_{sp}^1 = 1/\sqrt{2}(\Psi_{1s} + \Psi_{2px})$$

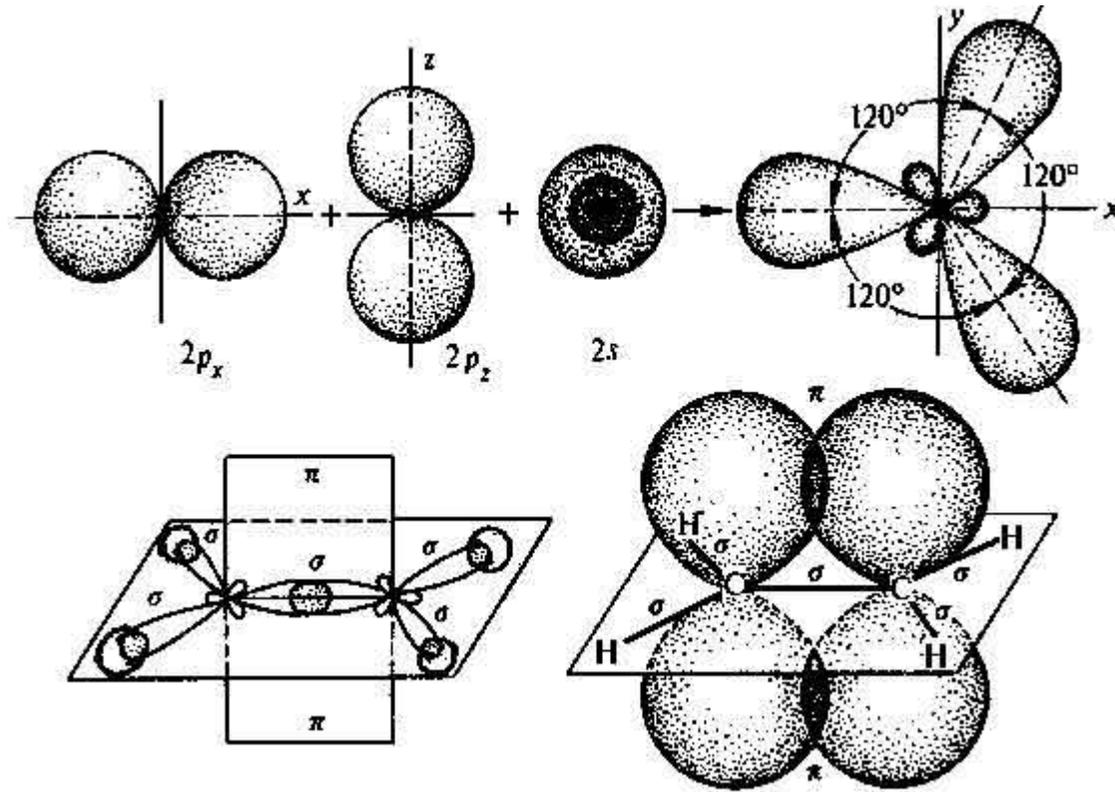
$$\Psi_{sp}^2 = 1/\sqrt{2}(\Psi_{1s} - \Psi_{2px})$$

sp – гибридные АО направлены в противоположные стороны (180°)

Более выгодны для образования σ связи, чем p-орбиталь.

Две оставшихся p-орбитали каждого атома углерода в молекуле C₂H₂ образуют две π -связи.

sp^2 – гибридизация

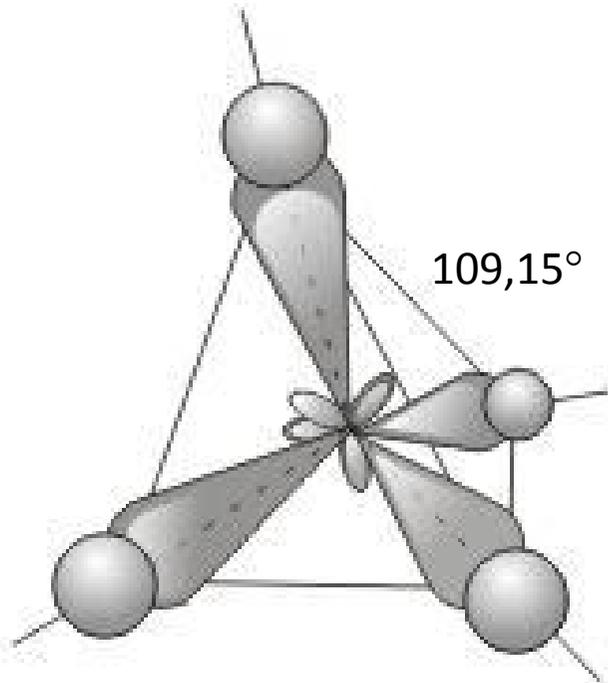
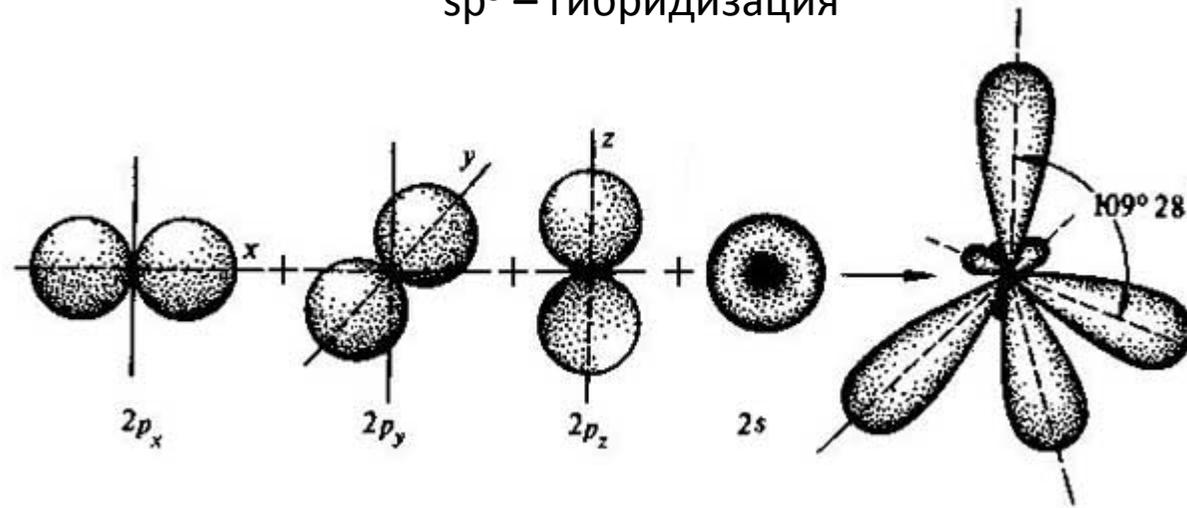


$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{2p_y}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{2p_y}$$

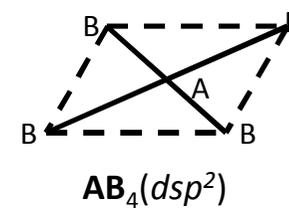
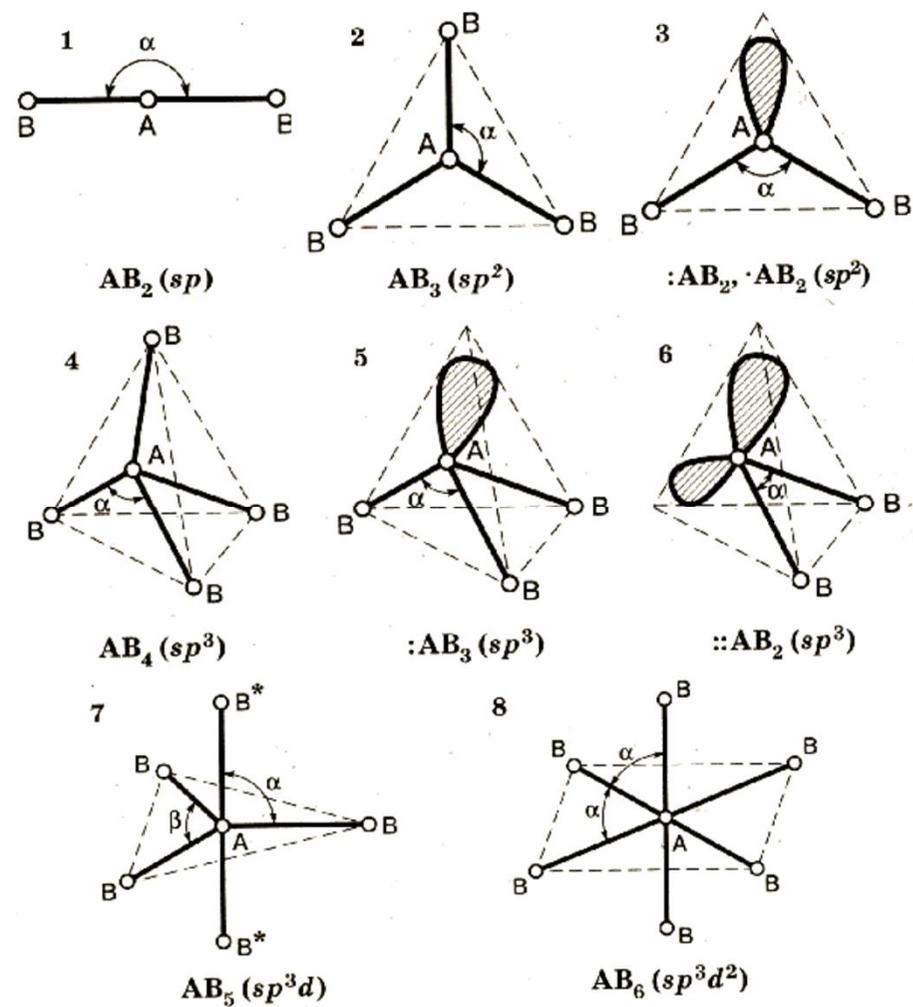
$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} - \frac{2}{\sqrt{6}} \varphi_{2p_x}$$

sp^3 – гибридизация



4 гибридных sp^3 орбитали направлены к вершинами тетраэдра в центре которого расположен атом углерода.

Тип гибридизации	Примеры атомов и молекул
sp	Be^* BeX_2, CdX_2
sp^2	B^* , $BCl_3, B(OH)_3$
sp^3	C^* , N , O CH_4, NH_4^+
dsp^2	Pt^{2+}, Pd^{2+} $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$
dsp^3	P, As PF_5, PCl_5
d^2sp^3	S SF_6



Недостатки метода ГАО. 限制

1. Хорошо работает только для элементов второго периода.
2. В некоторых случаях не позволяет однозначно предсказать геометрию молекулы. Например, sp^3 – тетраэдр, dsp^2 – квадрат, но в обоих случаях 4 гибридных орбитали, как правильно выбрать АО?

Метод отталкивания валентных электронных пар. 价电子排斥法

1940 – Н. Сиджвик, Г. Пауэлл

1957 – Р. Гиллеспи, Р. Найхольм

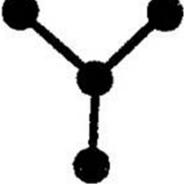
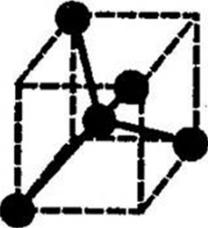
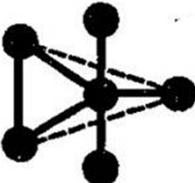
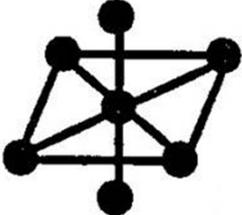
1. Конфигурация связей в частице (или ионе) обуславливается исключительно числом **связывающих** (СП) и **несвязывающих** (НП) электронных пар в валентной оболочке **центрального атома**.

Связывающая пара 连接电子对
Неподеленная пара 非成键电子对
Центральный атом 中心原子

2. Ориентация облаков электронных пар валентных орбиталей определяется максимальным **взаимным отталкиванием** заполняющих их электронов.

Отталкивание электронных пар 电子对排斥

1. Для центрального атома учитываются только **валентные** электроны.
2. **Связывающая пара** образуется с участием одного электрона ЦА и одного электрона присоединенного атома.
3. **Стерическое число (СЧ)** – суммарное число неподеленных пар и атомов, расположенных вокруг ЦА (связывающих пар). Пространственное расположение однозначно для каждого СЧ.
4. **Неподеленная пара** расположена ближе к ядру ЦА, чем связывающая пара – следовательно, можно расположить по силе отталкивания:
 $\text{НП-НП} > \text{НП-СП} > \text{СП} - \text{СП}$.

СЧ	2	3	4	5	6
расположение					

При СЧ = 5 позиции неэквивалентны, три – экваториальные, две - аксиальные

Пример по Гиллеспи

Молекула SiCl_4 . Ковалентность кремния - 4, ковалентность Cl – 1.

Центральный атом – Si. Электронная конфигурация? 电子配置 ???

1. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ – 4 валентных электрона.

2. 4 σ - связи.

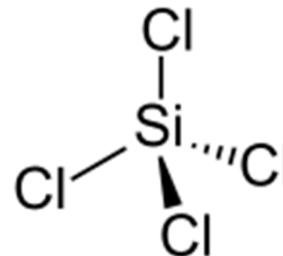
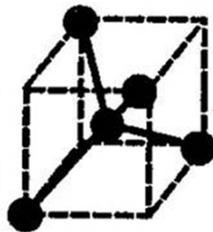
$$\text{СП} = 4$$

3. Неподеленных электронов нет

$$\text{НП} = 0/2 = 0$$

4. Стерическое число

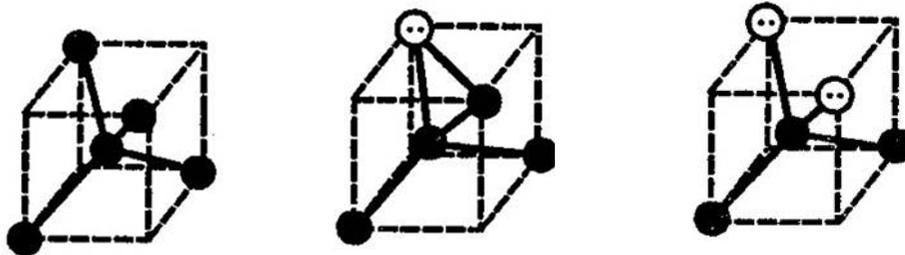
$$\text{СЧ} = 4 + 0 = 4$$



Влияние отталкивания НП-СП и НП-НП

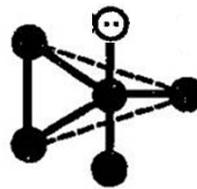
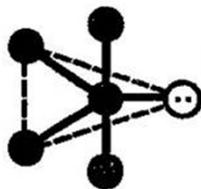
	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Электронная конфигурация ЦА	1s ² 2s ² 2p ²	1s ² 2s ² 2p ³	1s ² 2s ² 2p ⁴
Число валентных электронов	4	5	6
Число σ и π связей ЦА	4	3	2
Число неподеленных электронов.	0	2	4
Число неподеленных пар	0	1	2
Стерическое число	4	4	4
Обозначение по Г.-Н.	AB ₄	AB ₃ E	AB ₂ E ₂
Экспериментально определенный угол Н-ЦА-Н	109,15	107,3	104,1

Во всех случаях СЧ = 4, следовательно заместители (В, Е) располагаются в вершинах тетраэдра.





Внешний электронный слой серы 3s²3p⁴ - шесть валент. электронов.
4 σ-связи и одна НП. СЧ = 5.



1. Вспомним ряд отталкивания НП-НП > НП-СП > СП – СП.
2. Дополнение Найхольма – учитывать в первую очередь взаимодействия с наименьшим углом 的最小的角

НП-СП - 2 (90)

СП-СП - 4 (90)

НП-СП - 3 (90)

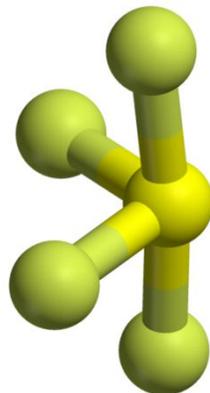
СП-СП - 3 (90)

更多的利润

Более выгодна

Менее выгодна

利润较低

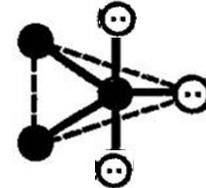
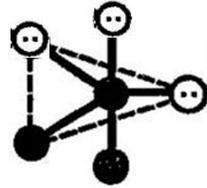
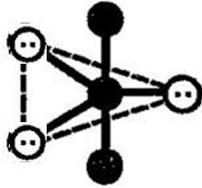


Экспериментальный факт!

实验事实



Внешний электронный слой ксенона $5s^25p^6$ - восемь валент. электронов.
2 σ -связи и три НП. СЧ = 5.



Что выгоднее?

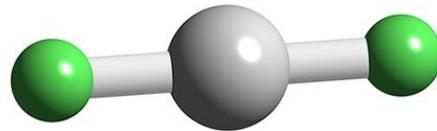
6 НП-СП

2 **НП-НП**
3 НП-СП
1 СП-СП

2 **НП-НП**
4 НП-СП

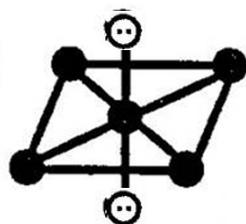
Экспериментальный факт!

实验事实

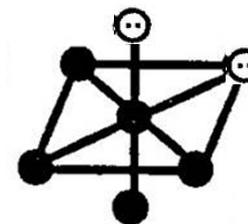




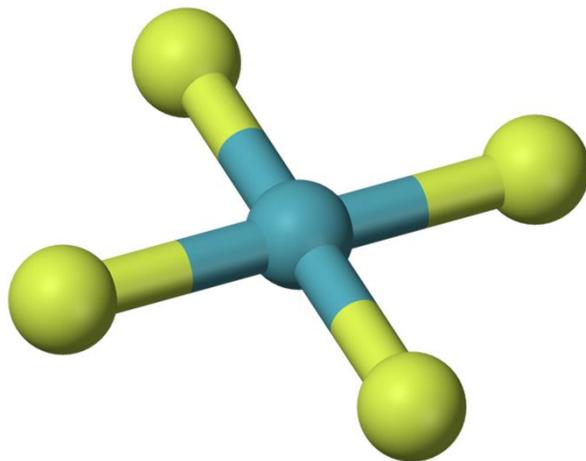
Внешний электронный слой ксенона $5s^25p^6$ - восемь валент. электронов.
4 σ -связи и две НП. СЧ = 6.



НП – НП 0

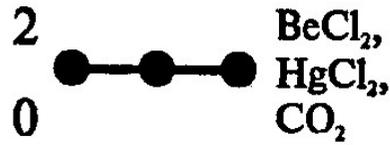


НП – НП 1

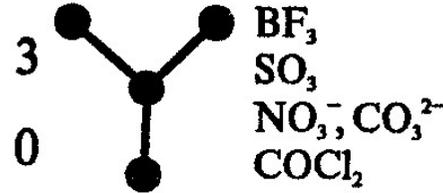


Экспериментальный факт!

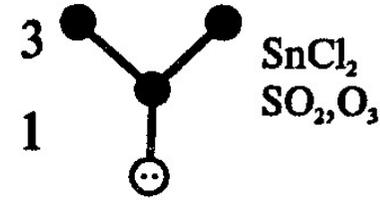
Название структуры



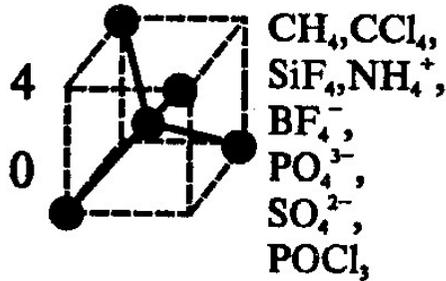
линейная



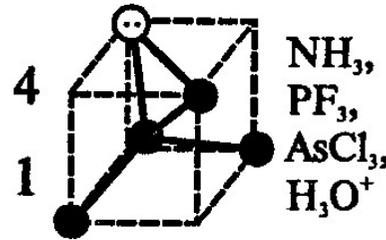
плоская тригональная



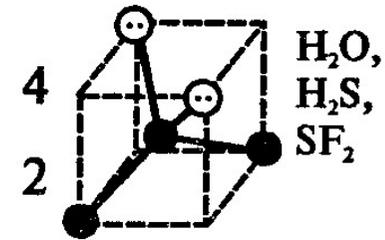
изогнутая



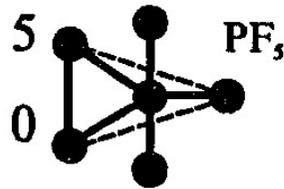
тетраэдрическая



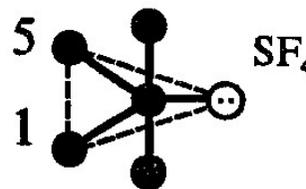
тригонально-пирамидальная



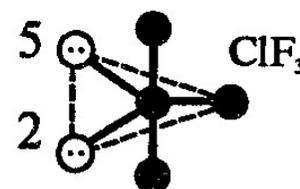
изогнутая



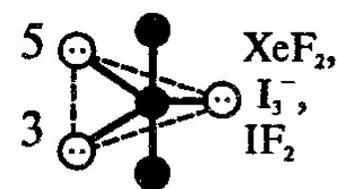
тригонально-бипирамидальная



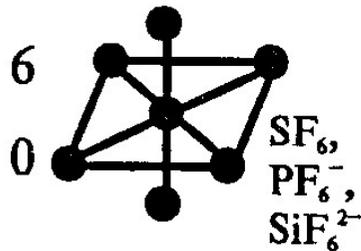
искаженная тетраэдрическая



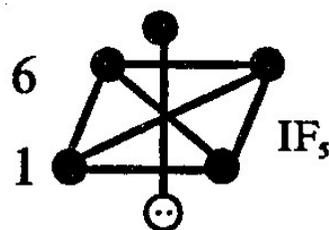
T-образная



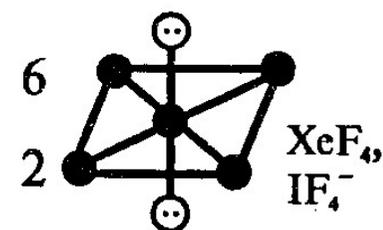
линейная



октаэдрическая



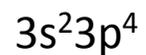
квадратно-пирамидальная



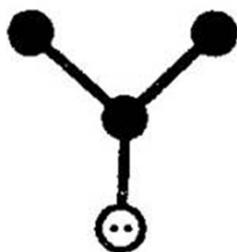
квадратная плоская

Пространственное строение молекул и ионов.

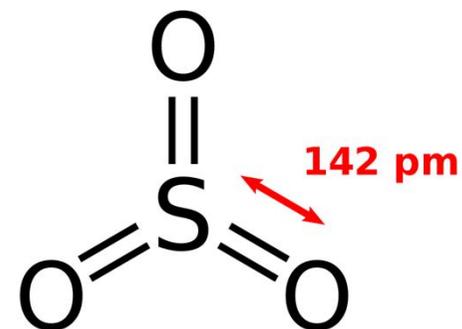
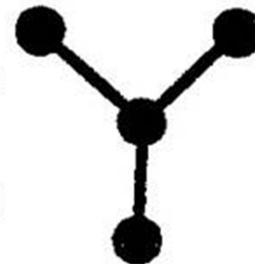
Кратные связи.



2 σ -связи - 2 электрона СП = 2
2 π -связи - 2 электрона
 $6 - 2 - 2 = 2$ неподеленных электрона
Одна неподеленная пара НП = 1
СЧ = $2 + 1 = 3$. AB_2E



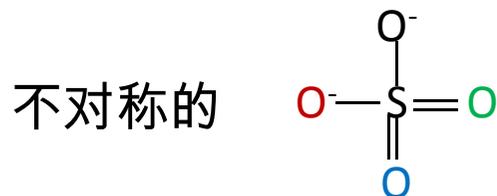
3 σ -связи - 3 электрона СП = 3
3 π -связи - 3 электрона
 $6 - 3 - 3 = 0$
Нет неподеленных пар НП = 0
СЧ = $3 + 0 = 3$. AB_3



Неорганические ионы

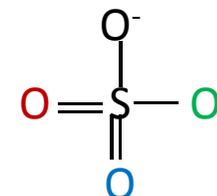
Куда отнести заряд иона?

SO_4^{2-} - строго отрицательный заряд конечно будет локализован на атомах кислорода.



Резонансные структуры

共振结构 过渡结构



不对称的

Рассматривая любую из них по Г.-Н.

$3s^2 3p^4$ – шесть валентных электронов.

4 σ -связи – 4 электрона

СП = 4

2 π -связи – 2 электрона

неподеленных пар нет.

НП = 0

СЧ = 4. AB_4

不对称的

Но в каждой из резонансных структур – тетраэдр **несимметричный**.

Экспериментально SO_4^{2-} - симметричный тетраэдр.

Еще раз о геометрии SO_4^{2-}

假设 **Допущение**, удобное для описания геометрии и ничего больше.

Заряд отнесем к центральному атому.

$3s^2 3p^4$ – шесть электронов. Заряд - 2 электрона.

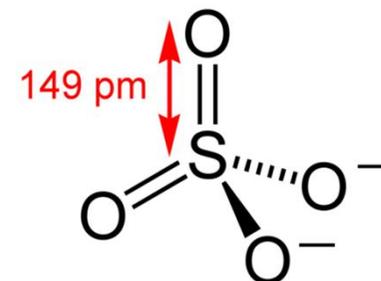
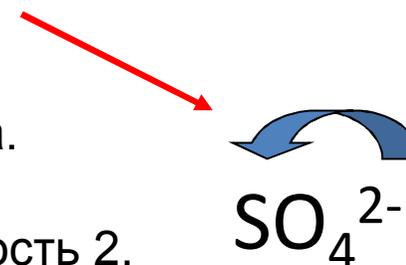
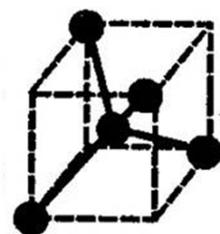
$6 + 2 = 8$ электронов.

Каждый из атомов кислорода имеет ковалентность 2.

Сера должна образовать 8 связей.

Неподделанных пар не остается,

$\text{СЧ} = 4$. AB_4 – симметричный тетраэдр.

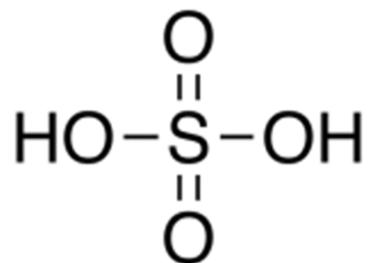


Эксперимент

Все связи одинаковые!

所有的化学键都是平等的

Молекула серной кислоты



Описание геометрии многоцентровых молекул можно проводить для каждого центра в отдельности, комбинируя полученные фрагменты.

Выберем сначала S:

$3s^2 3p^4$ – шесть валентных электронов.

4 σ - и 2 π -связи

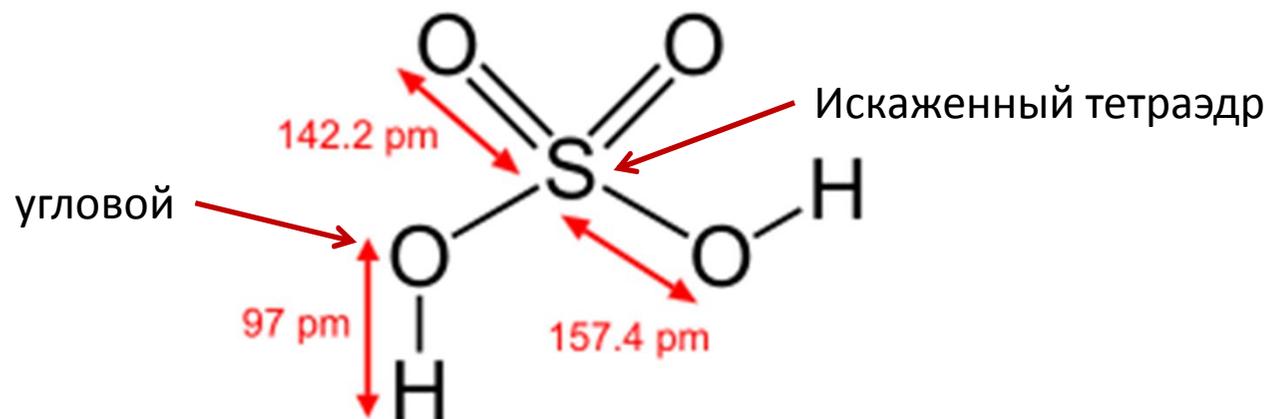
Неподделенных пар нет. СЧ = 4. AB_4

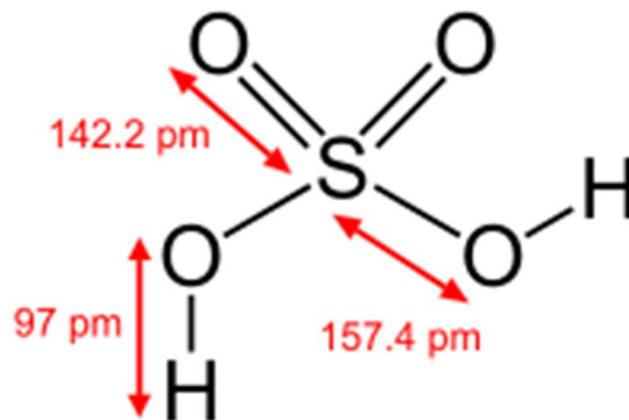
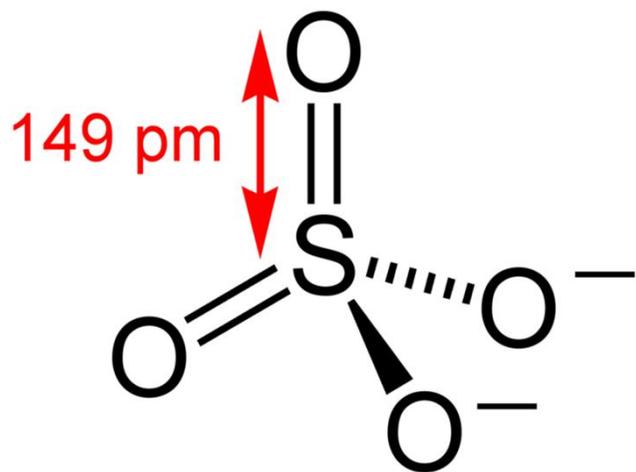
Теперь выберем O (OH):

$2s^2 2p^4$ – шесть валентных электронов.

2 σ - связи

Неподделенных пар 2. СЧ = 4. AB_2E_2





В сульфат-ионе длина связи S-O (1.49\AA) усредняется по сравнению с молекулой серной кислоты.

При рассмотрении по Гиллеспи Найхольму –
строение молекул определяется
неподеленными парами и σ - связями.

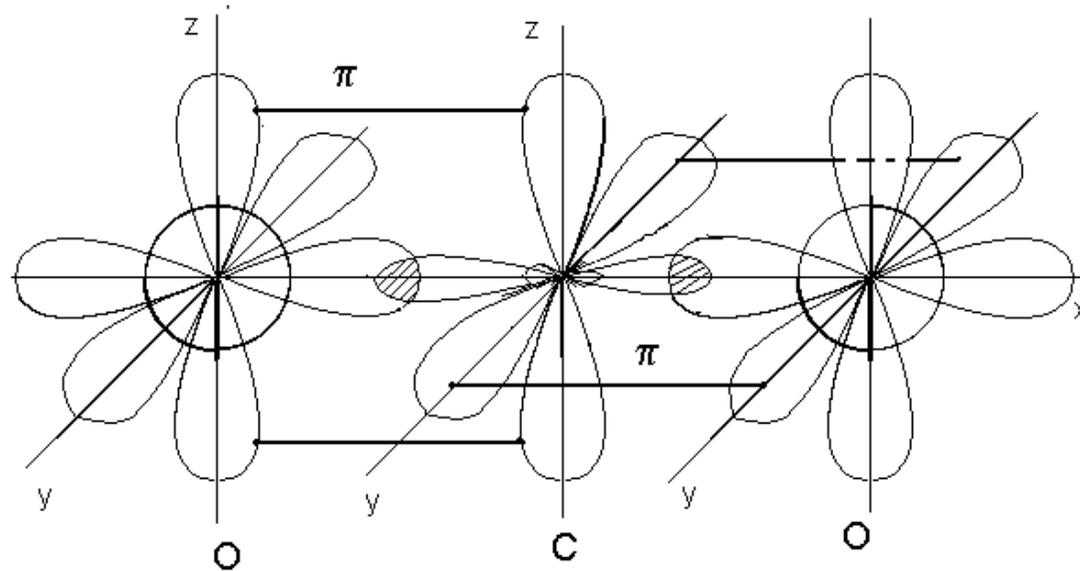
СП = σ связи

НП = неподеленные пары

СЧ = НП + СП

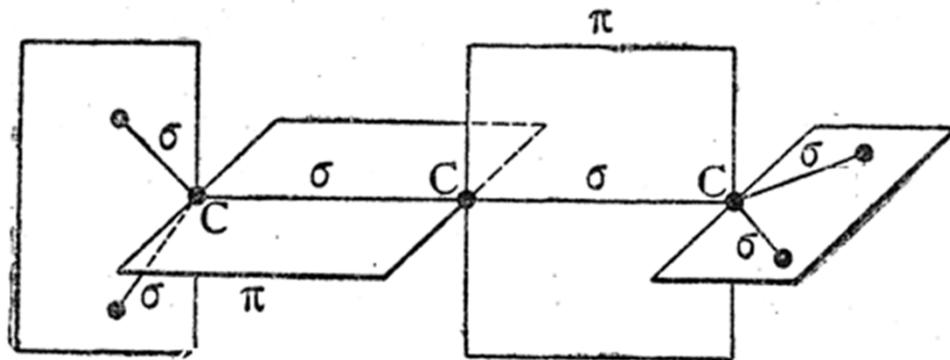
π -СВЯЗИ

Каждый атом может образовать не более двух π -связей, причем в перпендикулярных плоскостях.



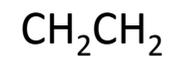
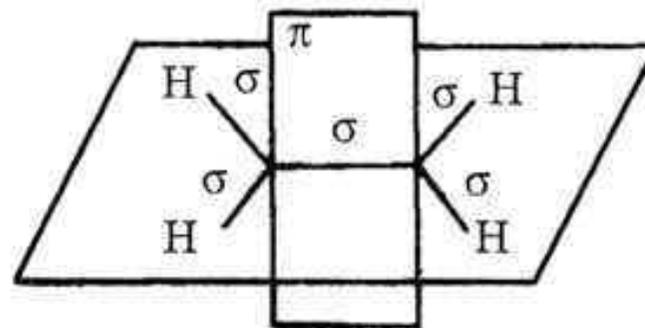
Плоскости π -связей атома углерода перпендикулярны, но геометрия молекулы от этого не зависит – **линейная**.

整个分子 - 线性



Перпендикулярность двух плоскостей π -связей центрального атома углерода определяет перпендикулярность плоскостей в которых лежат атомы водорода

整个分子 - 二几何平面



Все атомы (C, H) лежат в одной плоскости

整个分子 - 一几何平面

Многоцентровые орбитали

多中心分子轨道

МО ЛКАО для двухатомных молекул

Метод валентных связей для многоатомных молекул

两中心分子轨道

двухцентровые орбитали.

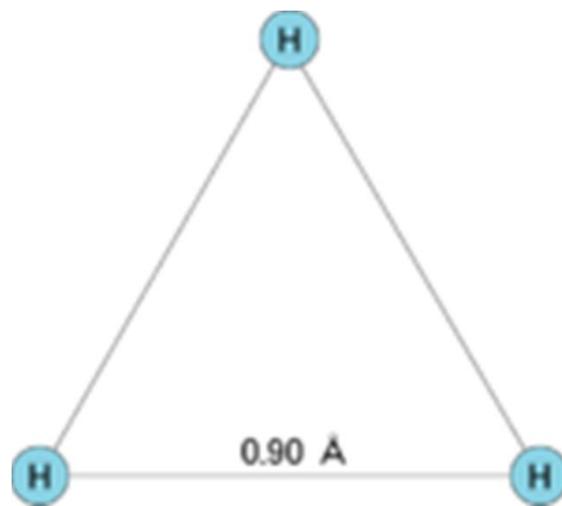
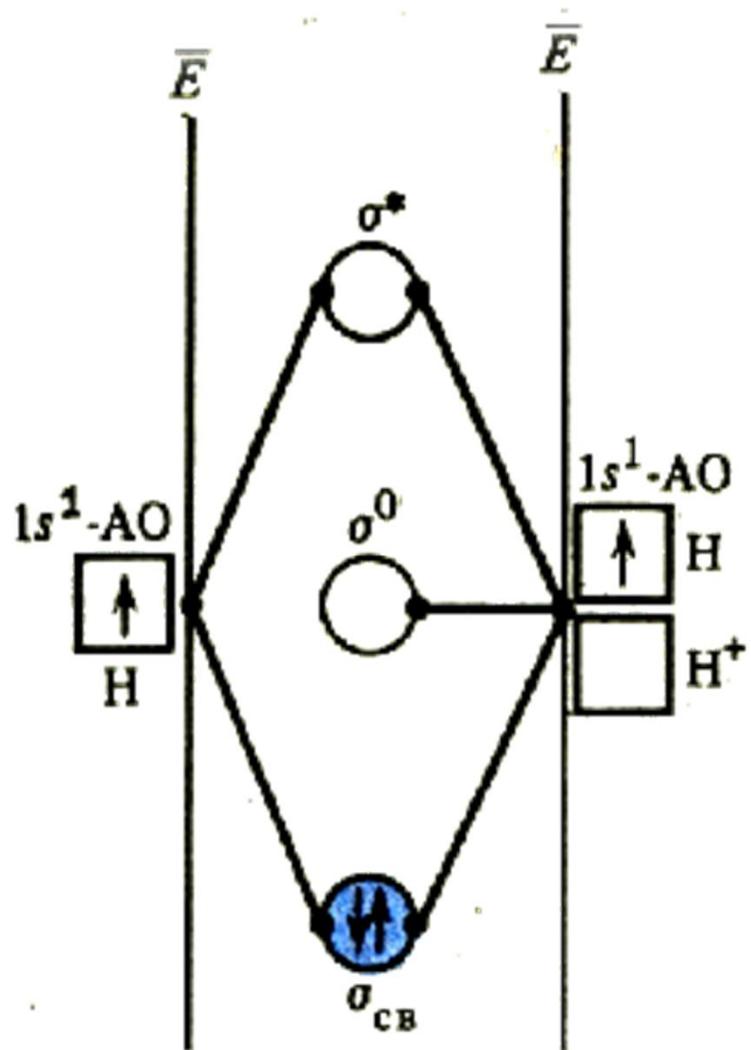
Два атома образуют связь.

Для многоатомных частиц – это **приближение.**

多原子粒子的

近似

Молекулярные орбитали частицы H_3^+ .



σ -связывающая орбиталь распределена по всем атомам.

3 атома

2 электрона

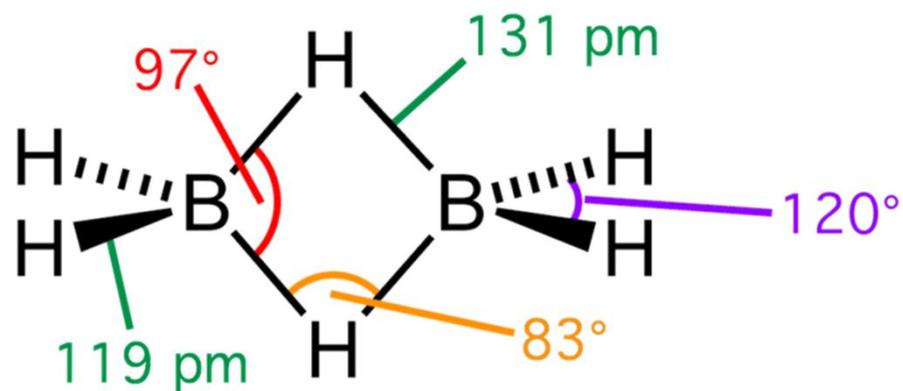
1 орбиталь

Главная молекула вселенной.

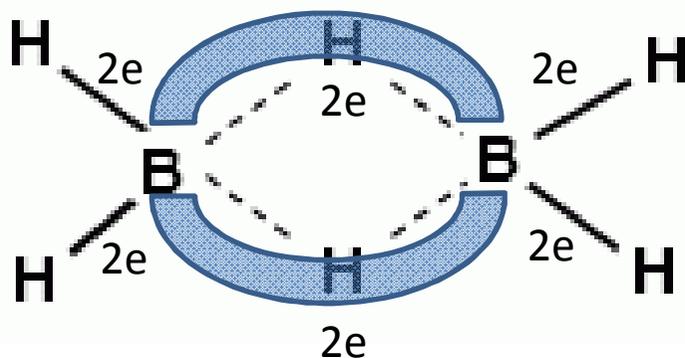
主要粒子宇宙

Диборан

B_2H_6 – валентных электронов
 $2 \cdot 3 + 6 = 12$.
8 атомов – это минимум 7 связей.
Электронов хватит только на 6
связей, если по 2 электрона

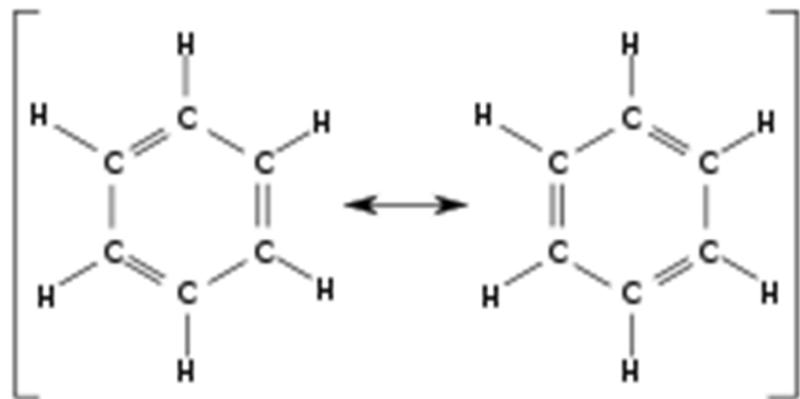


1. Каждый атом бора образует две обычные двухцентровые связи B-H.
2. Единая система 4 молекулярных орбиталей, образованная из 2 1s АО атомов H и 2 sp^3 - гибридных орбиталей атомов B.

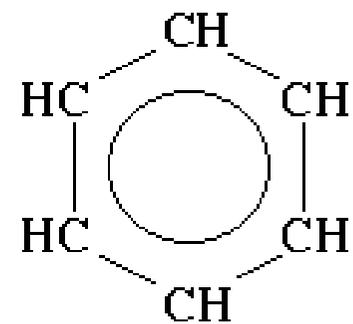


Трехцентровые двухэлектронные
«банановые» связи

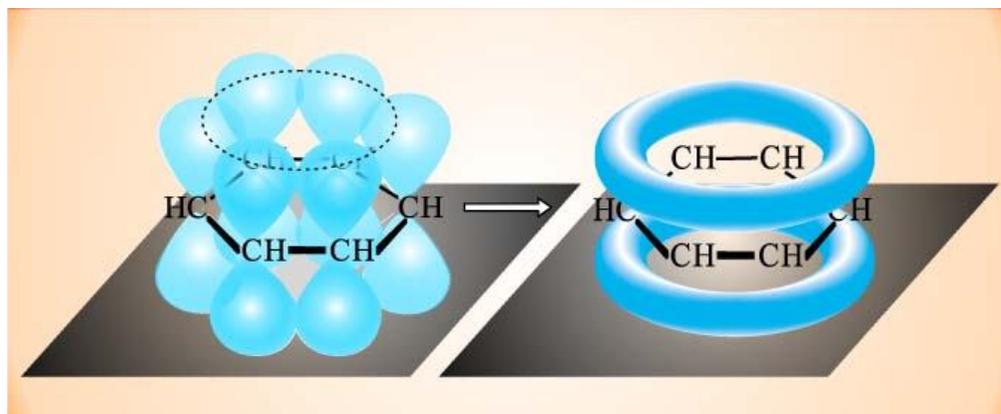
Сопряженные кратные связи



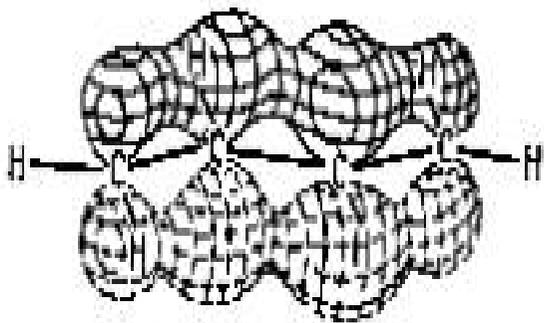
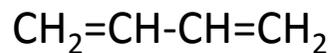
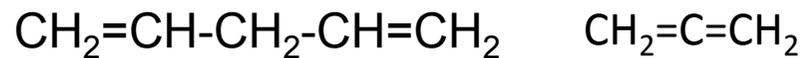
Резонансные структуры



Делокализованная π -связь



π - π сопряжение



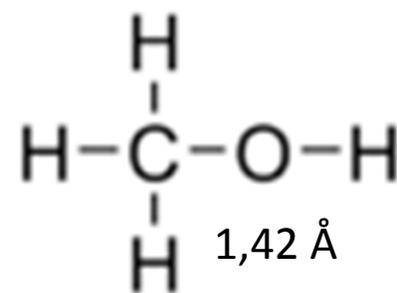
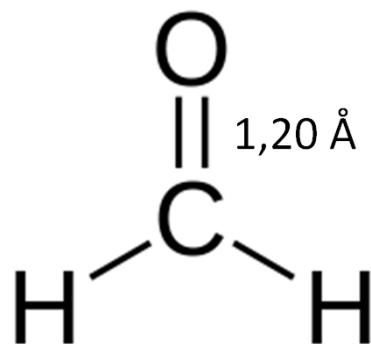
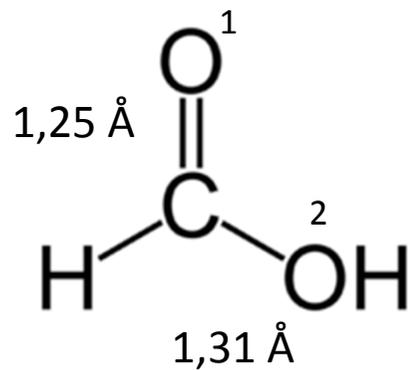
Полной делокализации π -электронов не происходит, но можно говорить о π - π сопряжении

Нет π - π сопряжения

Молекула	L(C-C), Å
	Все связи - 1,40
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	1,33
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	1,54
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,37 1,48 1,37

Есть π - π сопряжение

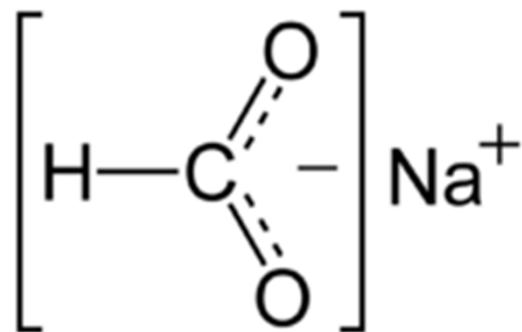
р-π сопряжение



Длина C-O связей

P-орбиталь O_2 + π -орбиталь $\text{C}=\text{O}_1$

P- π - сопряжение.



$1,24 \text{ \AA}$

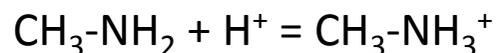
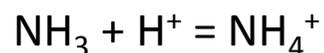
р-π сопряжение

Наиболее типично для органических молекул, содержащих N, O.
Как влияет на химические свойства?

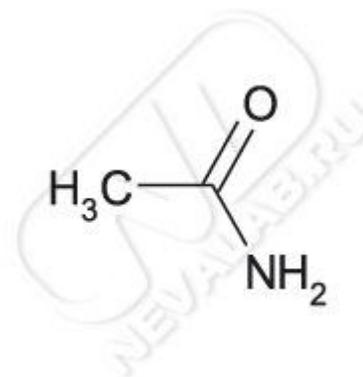


Не проявляет свойств **основания**.

Почему?



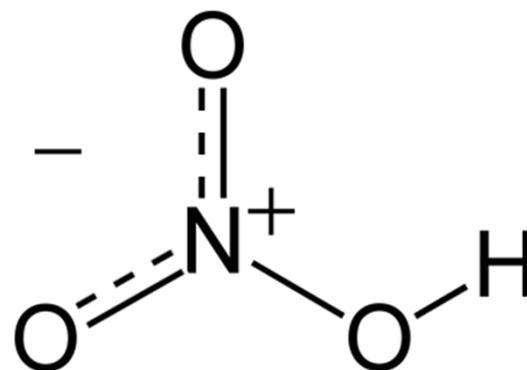
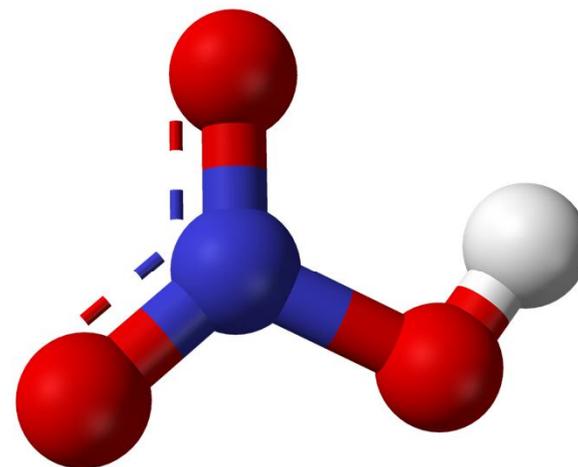
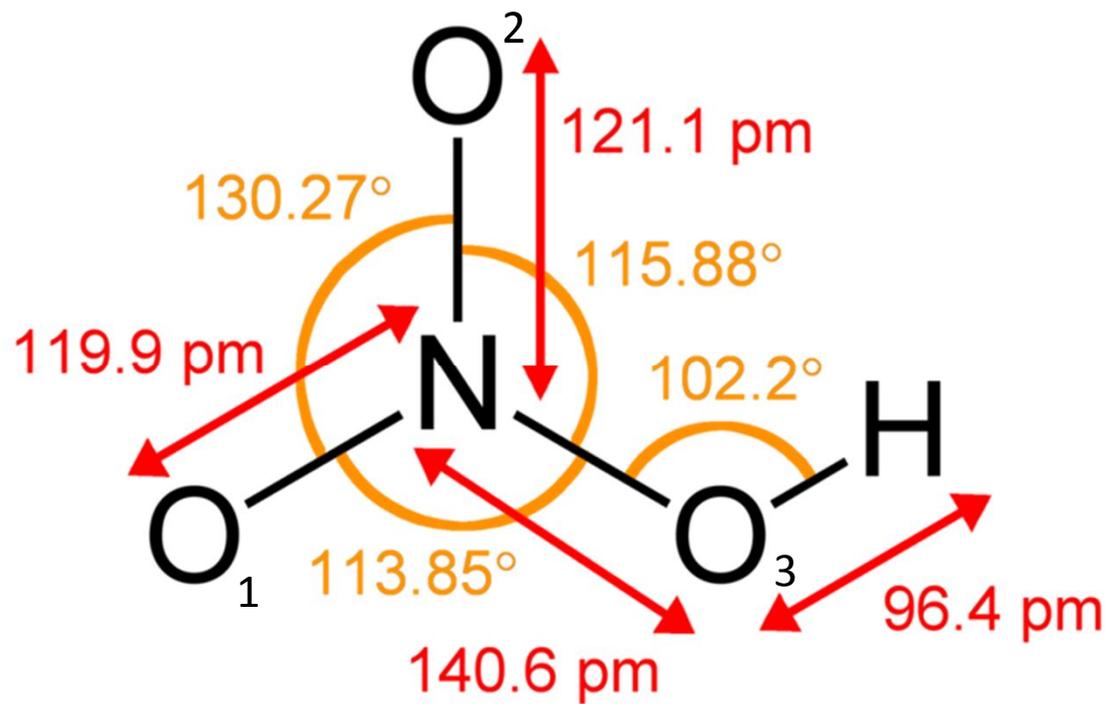
Наличие НП у атома азота
позволяет молекулам
присоединять протон по
донорно-акцепторному
механизму – **основания**.



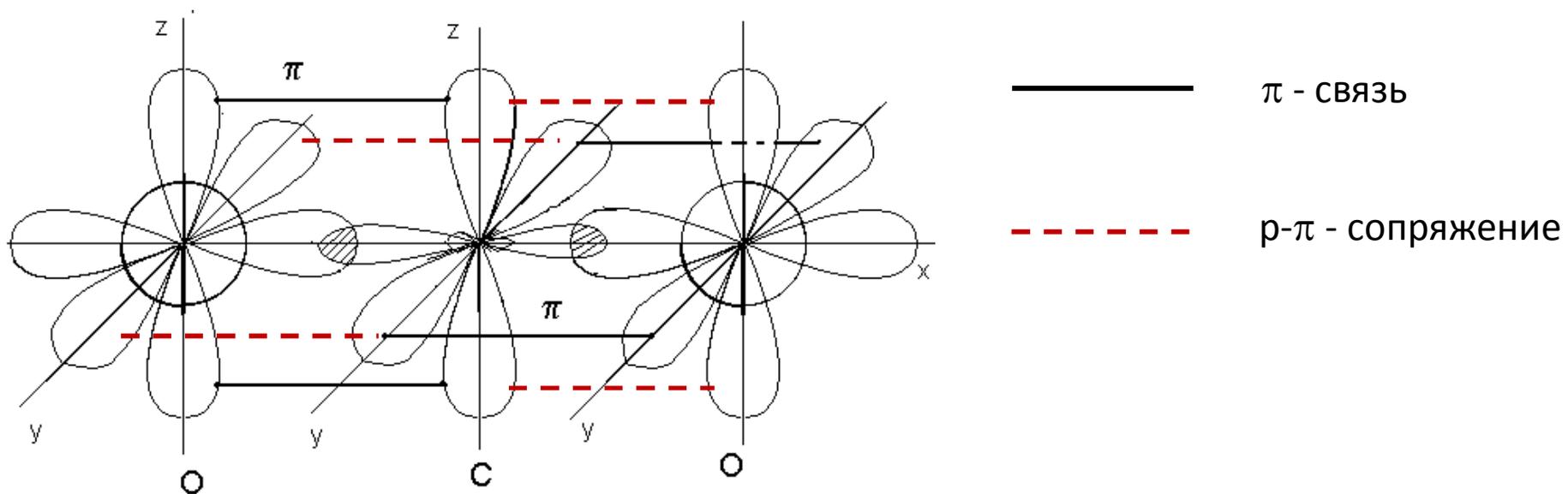
Неподделенная пара азота
участвует в р-π сопряжении

1. Увеличивается энергия С – N связи
2. Снижаются донорные свойства NH₂ группы.

Строение молекулы азотной кислоты HNO₃



Сопряженные связи в CO_2



Общая система трехцентровых орбиталей.

Комплексные соединения

Катион металла (в первую очередь d и f элементов) – **центральный атом**.

Наличие **свободных орбиталей** на валентном уровне (как правило d – орбитали).

Может формировать донорно-акцепторные связи с частицами, обладающими **неподеленной электронной парой** – **лиганды**, образуя устойчивые комплексные частицы

Центральный атом – Cr^{3+} , Ag^+ , Pt^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} и т.д.

Лиганд – NH_3 , H_2O , CN^- , Cl^- и другие частицы имеющие НП

Координационное число – число лигандов, присоединенных к металлу.

Внутренняя координационная сфера – ЦА + лиганды

Например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{AuCl}_4]^-$

Пространственное строение комплексных частиц

КЧ	ГАО	Геометрия	Примеры
2	sp	Линейная	$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3	Тетраэдр	$[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$
4	dsp^2	Квадрат	$[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
6	d^2sp^3	Октаэдр	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Линейные КС – чаще всего для элементов 1 группы.

Тетраэдр (КЧ = 4) – Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}

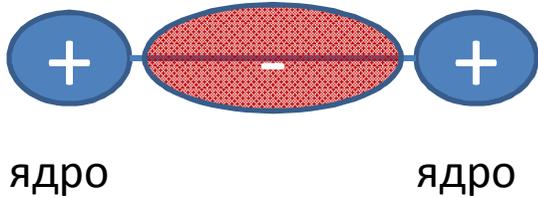
Квадрат (КЧ = 4) – наиболее типично для катионов с d^8 электронным слоем (Au^{3+} , Pt^{2+} , Pd^{2+})

Октаэдр (КЧ = 6) - наиболее часто встречается.

Электрические и магнитные свойства молекул

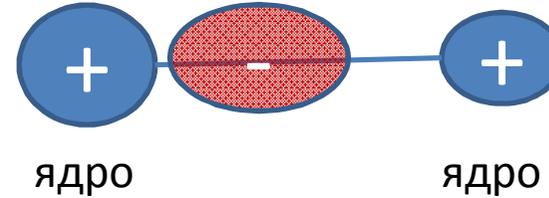
Распределение электрического заряда в двухатомной молекуле

Если молекула неполярная
 H_2, O_2, Cl_2

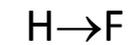
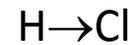


Центр положительных и отрицательных зарядов совпадает – посредине связи между атомами

Если молекула полярная
 HCl, CO, NO, HF



Центр отрицательных зарядов будет смещен относительно центра положительных зарядов в сторону атома с большей электроотрицательностью





Взаимодействие гетероатомной молекулы с заряженной частицей на достаточно большом расстоянии может быть описано как взаимодействие **диполя** – **нейтральной в целом системы с разделенными зарядами.**



Дипольный момент – векторная величина, направлен от «-» к «+»

Дипольный момент

1. Определяет электрическое поле, создаваемое молекулой на достаточно большом удалении от нее.

Напряженность поля,
создаваемая диполем:

$$E \sim \frac{p_e}{r^2}$$

Напряженность поля,
создаваемого зарядом:

$$E \sim \frac{q}{r}$$

2. Определяет взаимодействие молекулы с внешним электрическим полем.

Дипольный момент молекулы HCl

$$\vec{p}_e = q\vec{l}$$

$q \sim 10^{-19}$ Кл (чему равен заряд электрона?)

$l \sim 10^{-10}$ м (1 Å – порядок длины химической связи).

$P_e \sim 10^{-29}$ Кл*м.

1 Дебай = $3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл*м.

1 D.



Петер Дебай
Нобелевская премия
1936 г.

$l(\text{HCl}) = 1,275 \text{ \AA} = 1,275 \cdot 10^{-10}$ м –
экспериментальный факт

Какой бы был дипольный момент у ионной
частицы $\text{H}^+ \text{Cl}^-$ с таким же расстоянием между
атомами?

$$P_e = 1,275 \cdot 10^{-10} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 2,04 \cdot 10^{-29} \text{ Кл*м} = 6,11 \text{ D}$$

$P_e(\text{HCl}) = 1,04 \text{ D} = 3,47 \cdot 10^{-30}$ Кл*м – еще один
экспериментальный факт

$$P_{\text{эксп}}/P_{\text{ион}} = 0,17. \text{ Или } 17 \%.$$

Степень ионности связи. $\delta_q = 0,17 q_e$

Многоатомные молекулы

Если $p_e \neq 0$, связь называют полярной.

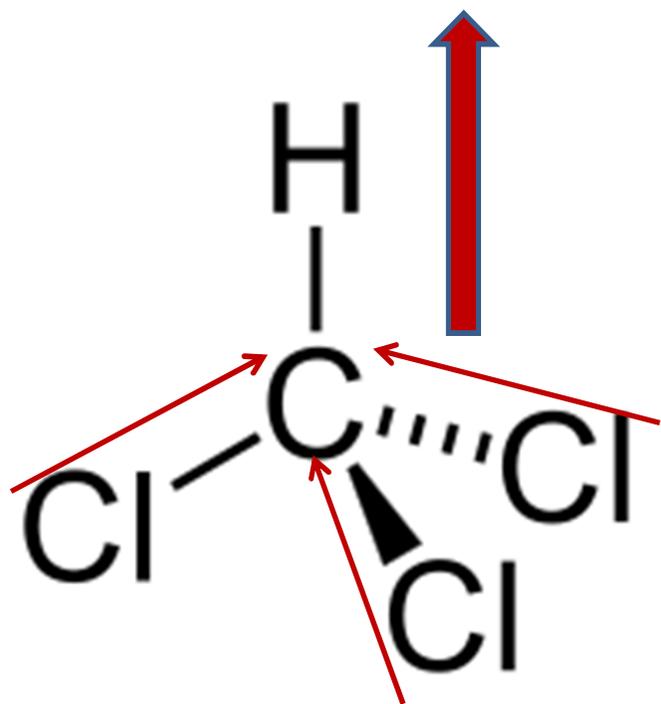
Дипольный момент – вектор. Если в молекуле несколько полярных связей, то их дипольные моменты можно складывать, но обязательно как векторы.

 p_e p_e

$$\Sigma p_e = 0$$

Каждая связь полярная, но молекула имеет нулевой дипольный момент – неполярная молекула.

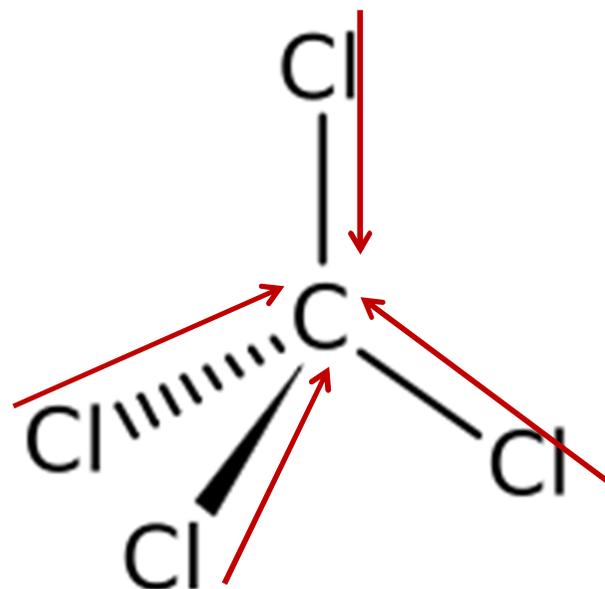
$$\Sigma p_e \neq 0$$



$$P_e = 1.15 \text{ D}$$

Полярная молекула

$$\Sigma p_e = 0$$



Неполярная молекула

Зависимость полярности молекулы AB_n от ее геометрии

Тип молекулы	Геометрия	Наличие ДМ	Примеры
AB	линейная	+	HF, KCl
AB_2	линейная	-	$CO_2, BeCl_2$
AB_2	Угловая	+	H_2O, SO_2
AB_3	Плоская	-	SO_3, BCl_3
AB_3	Пирамида	+	NH_3, PF_3
AB_4	Тетраэдр	-	$CF_4, SiCl_4$
AB_4	Квадрат	-	XeF_4
AB_5	Триг. Бипирамида	-	PF_5
AB_6	Октаэдр	-	SF_6

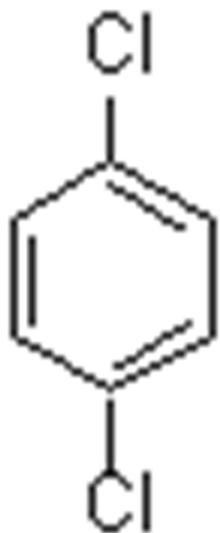
$AB_n \rightarrow AB_{n-1}C$ понижение симметрии приводит к появлению ДМ

CH_4 – нет дипольного момента, $CHCl_3$ – есть.

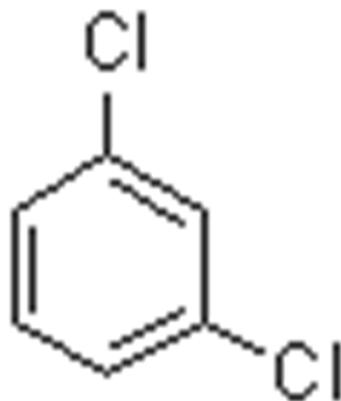
PCl_5 – нет дипольного момента, PCl_4F – есть.

А что можно сказать насчет PCl_3F_2 ?

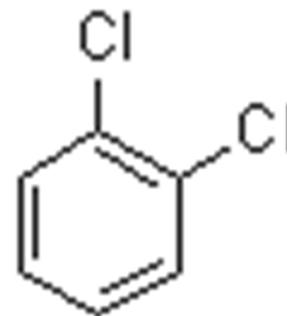
Различная геометрия при одинаковом брутто-составе (изомеры).



$P_e = 0$

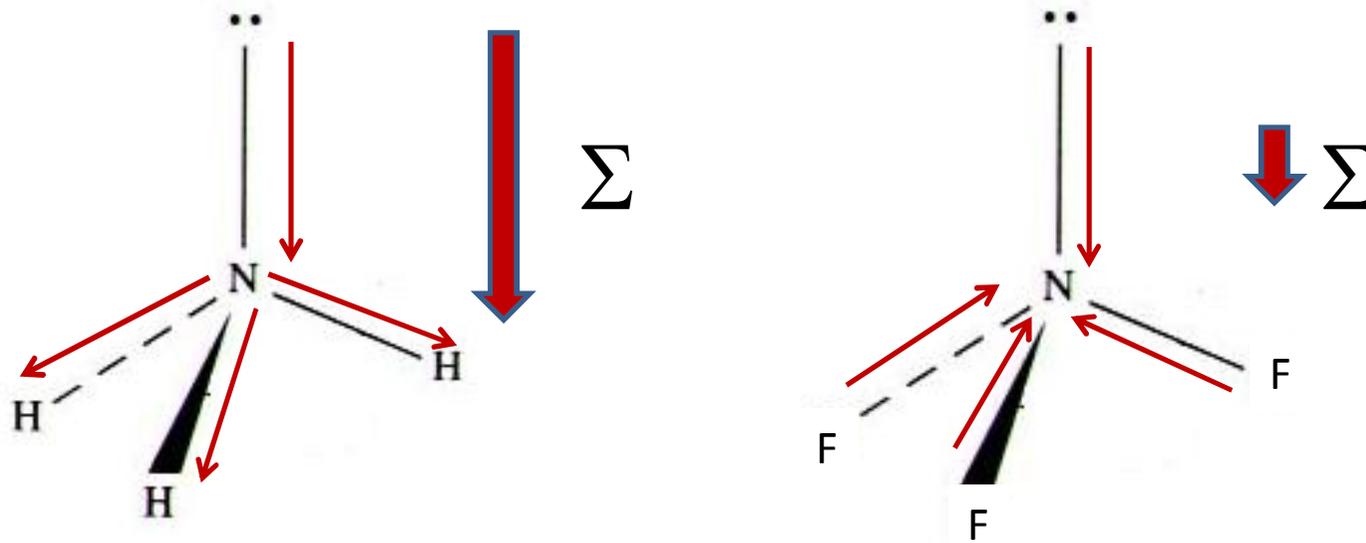


$P_e = 1,72 D$



$P_e = 2,5 D$

Влияние неподеленной пары на дипольный момент



Центр электронной плотности на гибридной sp^3 АО не совпадает с ядром и создает дипольный момент направленный в сторону ядра.

$$P_e = 1,5 \text{ D}$$

$$P_e = 0,2 \text{ D}$$

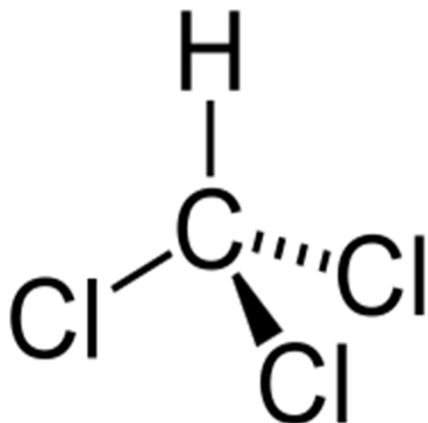
Электроотрицательность

Группа	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Период																		
1	H 2,1																	He
2	Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
3	Na 0,99	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,60
6	Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
Лантаноиды	*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27		
Актиноиды	**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,291		

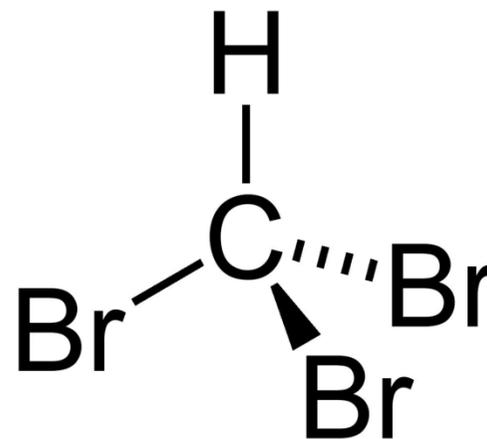
Чем больше разность ЭО, тем более полярная связь

Влияние электроотрицательности на дипольный момент

Молекула	Длина связи, Å	P_e , D	$\Delta\text{ЭО}$
HF	0,92	1,86	1,88
HCl	1,27	1,04	1,06
HBr	1,41	0,79	0,86
HJ	1,61	0,38	0,56

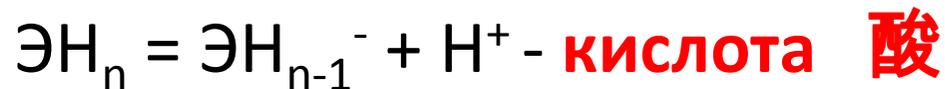


$P_e = 1,15 \text{ D}$
 $\Delta\text{ЭО (C-Cl)} = 0,61$



$P_e = 0,99 \text{ D}$
 $\Delta\text{ЭО (C-Br)} = 0,41$

Влияние полярности связи Э-Н на кислотные свойства



PH_3	H_2S	HCl
$\Delta\text{ЭО} = 0,09$	0,48	1,06



Растет полярность связи

НЕТ кислотных
свойств

Слабая кислота

Сильная кислота

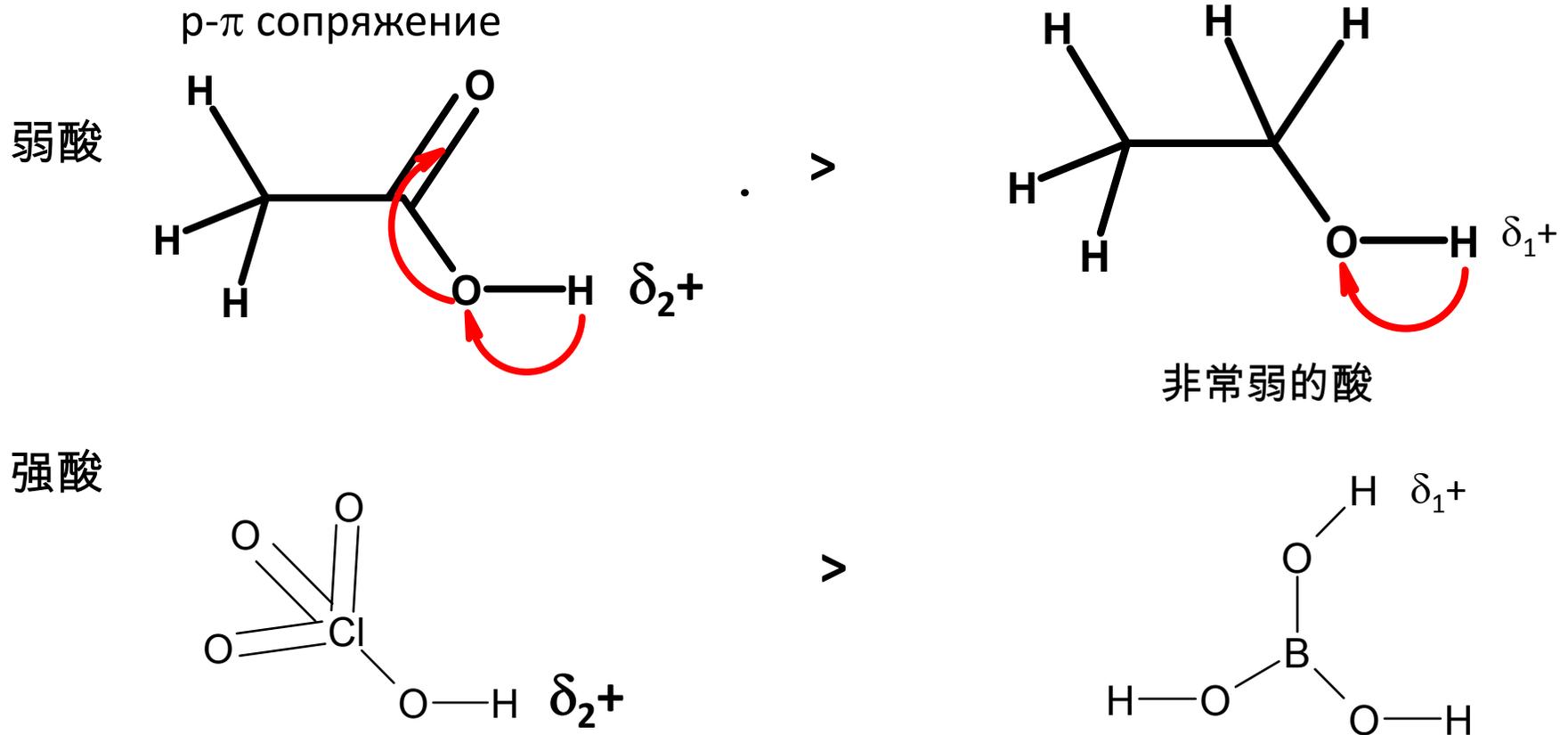
弱酸

强酸

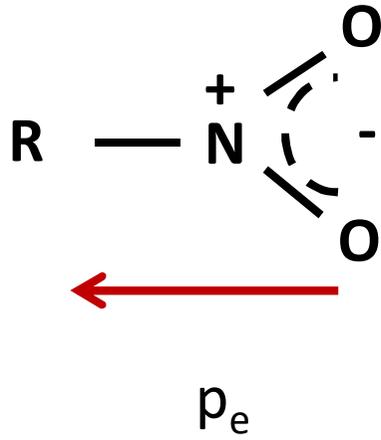
Влияние p-π сопряжения

Способность к диссоциации кислородсодержащих кислот сильно зависит от полярности OH – связи.

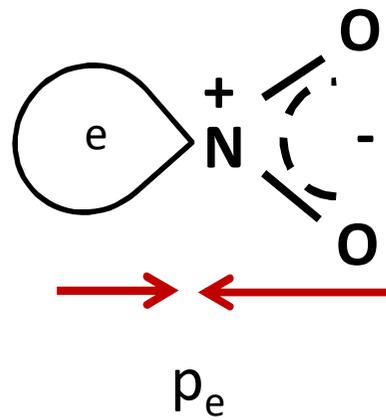
Кислотные свойства



NO₂ группа



$R = C_6H_5 \quad P_e \approx 4 D$
 $R = CH_3 \quad P_e \approx 3 D$



$P_e = 0,2 D$

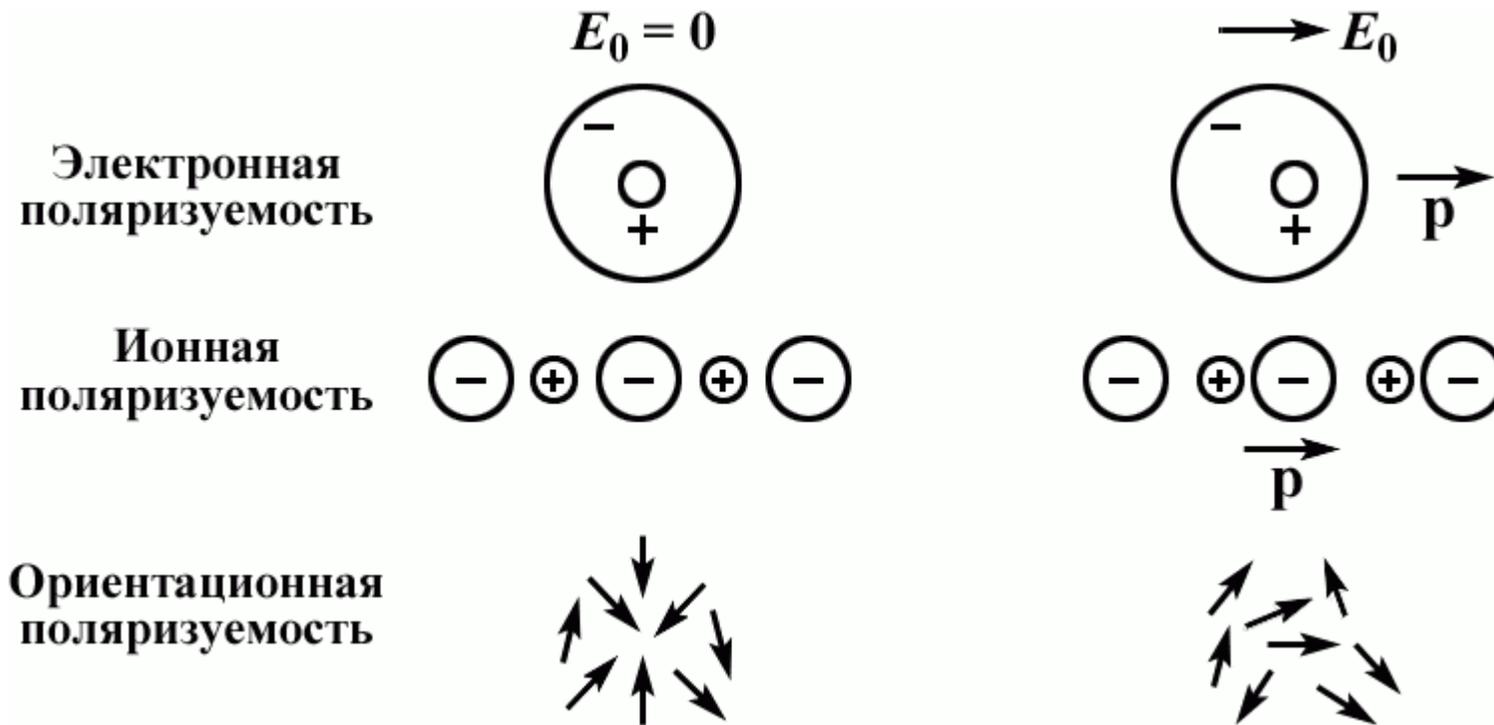
Поляризуемость 偏振性

Поляризуемость – свойство вещества приобретать дипольный момент в электрическом поле.

Ориентационная поляризуемость – молекулы вещества имеют постоянный дипольный момент

Электронная поляризуемость - смещение электронной плотности молекул в электрическом поле.

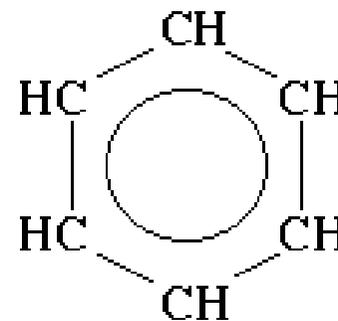
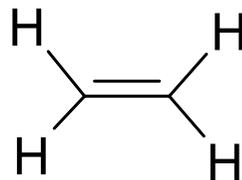
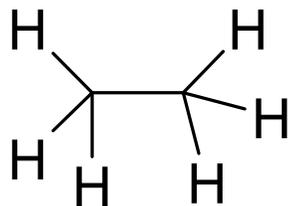
Ионная поляризуемость – (в ионных кристаллах) смещение ионов в электрическом поле относительно положения равновесия.



Электронная поляризуемость

Поляризуемость молекулы $\approx \Sigma$ поляризуемостей связей

CH_4



Поляризуемость молекул α , [м^3]

$2,7 \cdot 10^{-30}$

$4,3 \cdot 10^{-30}$

$3,7 \cdot 10^{-30}$

$9,9 \cdot 10^{-30}$

$$\alpha(\text{C-H}) = \alpha(\text{CH}_4)/4 = 0,675 \cdot 10^{-30}$$

$$\alpha(\text{C-C}) = \alpha(\text{C}_2\text{H}_6) - 6 \cdot \alpha(\text{C-H}) = 0,25 \cdot 10^{-30}$$

$$\alpha(\text{C=C}) = \alpha(\text{C}_2\text{H}_4) - 4 \cdot \alpha(\text{C-H}) = 1,00 \cdot 10^{-30}$$

$$\alpha(\pi \text{ C}_2\text{H}_4) = \alpha(\text{C=C}) - \alpha(\text{C-C}) = 0,75 \cdot 10^{-30}$$

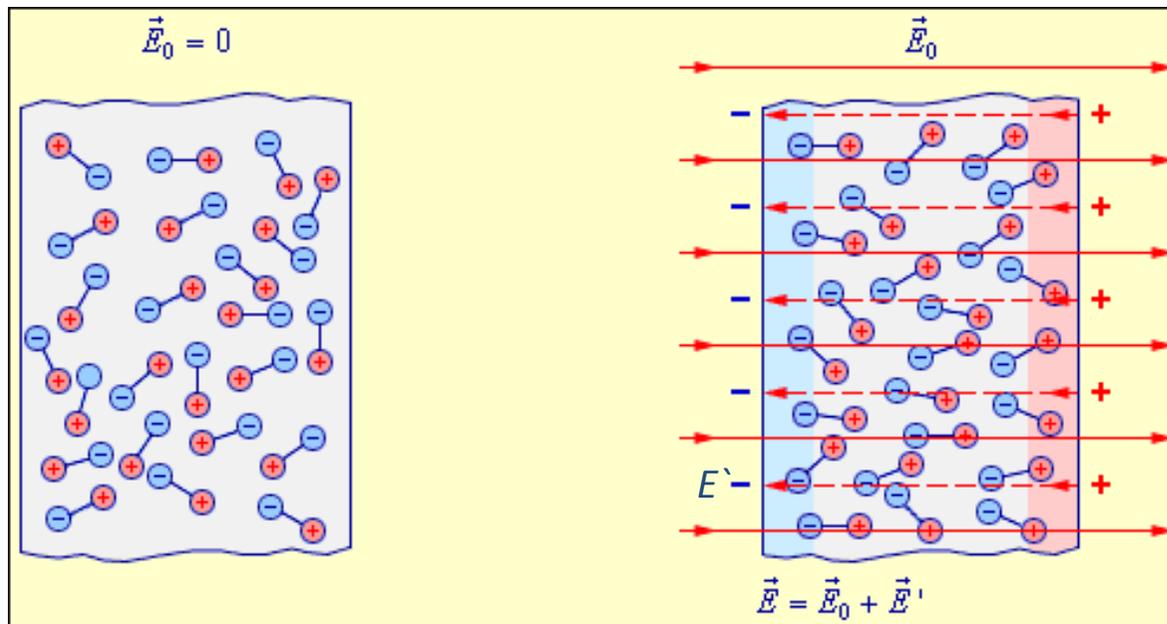
$$\alpha(\pi \text{ бензола}) = \alpha(\text{C}_6\text{H}_6) - 6 \cdot \alpha(\text{C-H}) - 6 \cdot \alpha(\text{C-C}) = 4,31 \cdot 10^{-30}$$

Полная поляризуемость вещества

$$P_{\text{ориент}} \sim p_e^2 / 3kT$$

$$P_{\text{электр}} \sim 4\pi\epsilon_0\alpha$$

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{ориент}} + P_{\text{электр}}$$



Поляризуемость вещества приводит к тому, что электрическое поле внутри диэлектрика меньше, чем внешнее. Ослабляется взаимодействие заряженных частиц.

Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость среды ϵ показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$\epsilon = f(\text{поляризуемость})$

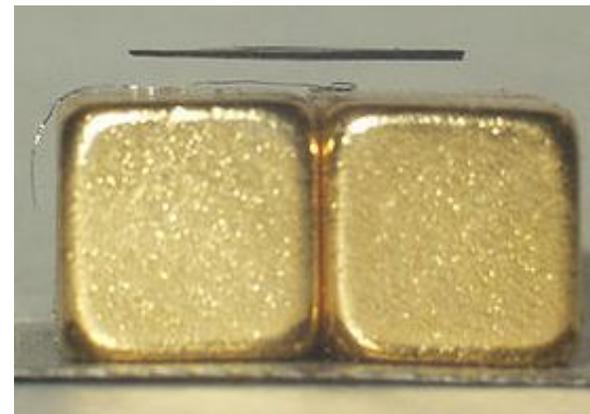
Вещество	Вода	ацетон	Бензол	Этанол	Гексан
ϵ	80,7	21,4	2,2	25,0	2,0

Вода хорошо растворяет ионные кристаллы NaCl

Магнитные свойства вещества

Магнитная восприимчивость 磁感应敏感性 – отношение намагниченности вещества к напряженности внешнего магнитного поля. χ

Диамагнетизм 反磁性 - вещество намагничивается против направления внешнего магнитного поля. $\chi = -10^{-6} - -10^{-4}$



<http://www.livescience.com/5688-mice-levitated-lab.html> - летающая мышь.

Парамагнетизм 顺磁性 – вещество намагничивается в направлении внешнего магнитного поля $\chi = +10^{-6} - +10^{-4}$

Ферромагнетизм 铁磁性 - вещество намагничивается в направлении внешнего магнитного поля $\chi = +10 - +1000$

Соотношение между магнитным моментом (μ) и моментом импульса (P) электрона .

Представим себе, что электрон вращается по орбите радиуса r со скоростью \mathbf{V} , подобно току, циркулирующему по окружности



$$\mu = \left(q_e \frac{v}{2\pi r} \right) \cdot (\pi r^2) \cdot \frac{m_e}{m_e}$$

Соотношение между магнитным моментом (μ) и моментом импульса (P) электрона (продолжение) .

Механический момент импульса равен импульс умножить на плечо

$$P = m_e \cdot v \cdot r$$

подставим в предыдущую формулу и получим

$$\mu = \frac{q_e}{2m_e} \cdot P$$

Вывод: любая движущаяся заряженная частица должна обладать магнитным моментом μ и взаимодей. с магн. полем – орбитальный магнитный момент

Спиновый магнитный момент

Внутренний магнитный момент не связанный с движением электрона в атоме, только с наличием спинового квантового числа.

Для электрона

$$\mu_e = g_e \mu_B [S(S+1)]^{1/2}$$

Для протона

$$\mu_p = g_p \mu_p [S(S+1)]^{1/2}$$

$$g_e = 2,0023 \quad g_p = 5,58 \text{ – Фактор Ланде}$$

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл – магнетон Бора}$$

$$\mu_p = \mu_B / 1840$$

Орбитальный магнитный момент – важен в частицах, где много неспаренных электронов на d и f орбиталях.

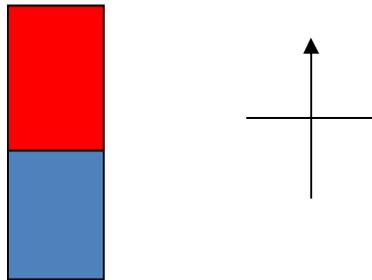
Ядерный магнитный момент (спин ядер) гораздо меньше, чем электронный ($\mu_p = \mu_B/1840$).

В большинстве случаев наиболее важен электронный момент, связанный со спином электрона (или электронов).

$$\mu_e = g_e \mu_B [S(S+1)]^{1/2}$$
$$S = n/2$$

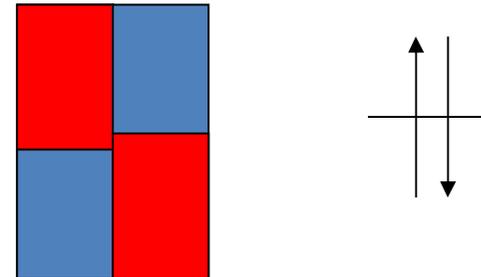
Где n – число неспаренных электронов.

Неспаренный электрон



МАГНИТ

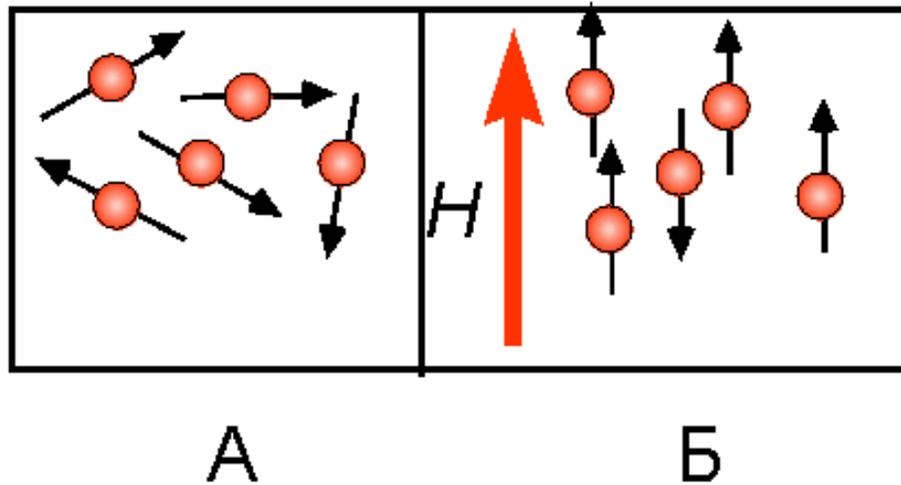
Спаренные электроны



НЕ МАГНИТ

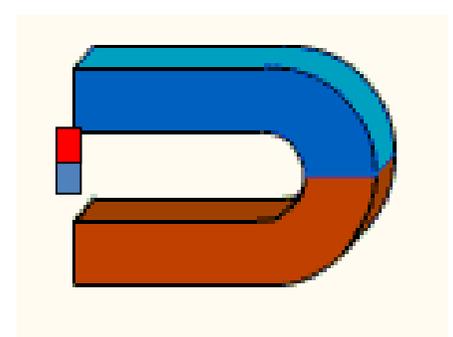
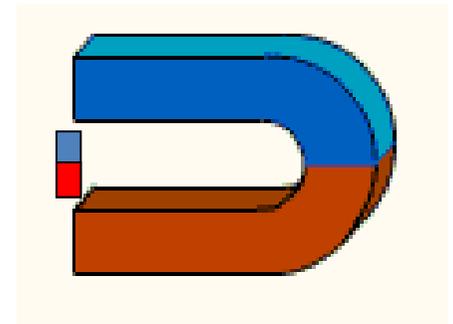
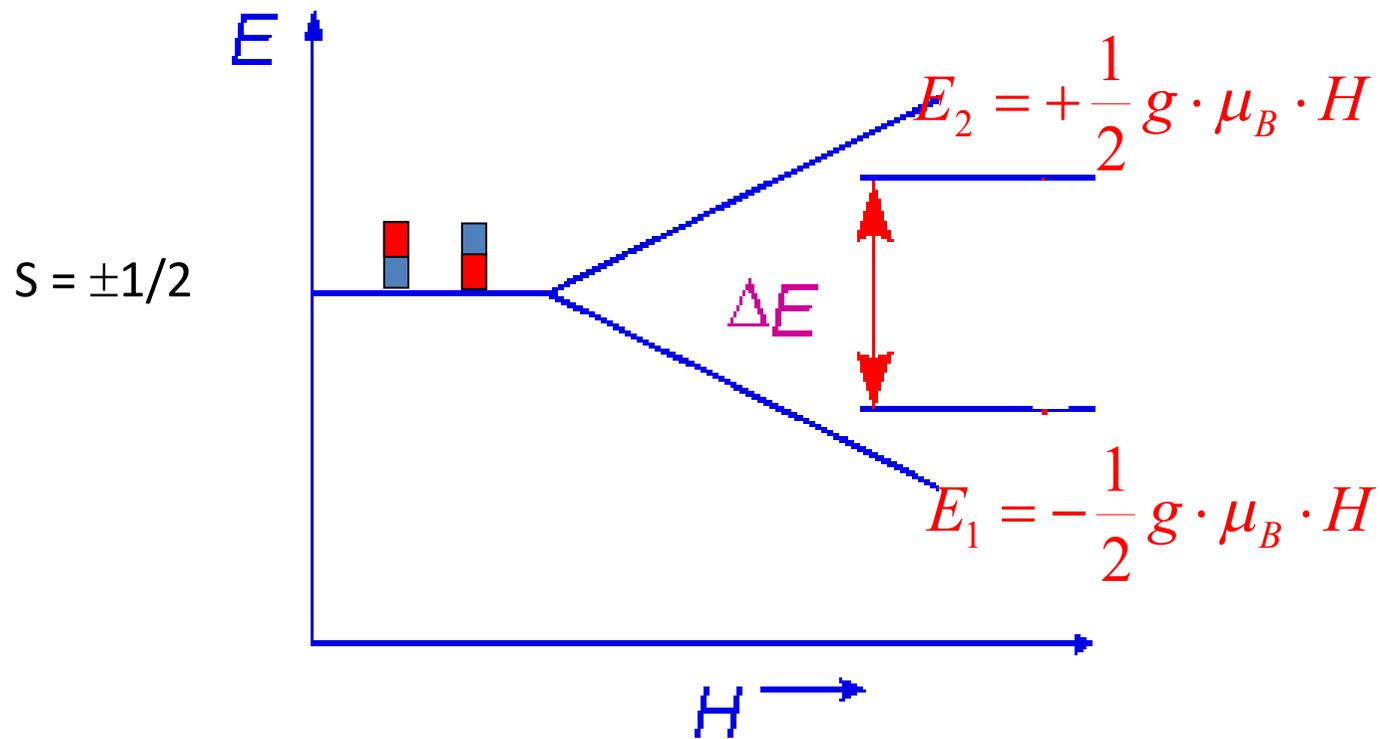
Поэтому парамагнетизм – только если есть неспаренные электроны

Ориентация магнитных моментов электронов в магнитном поле .



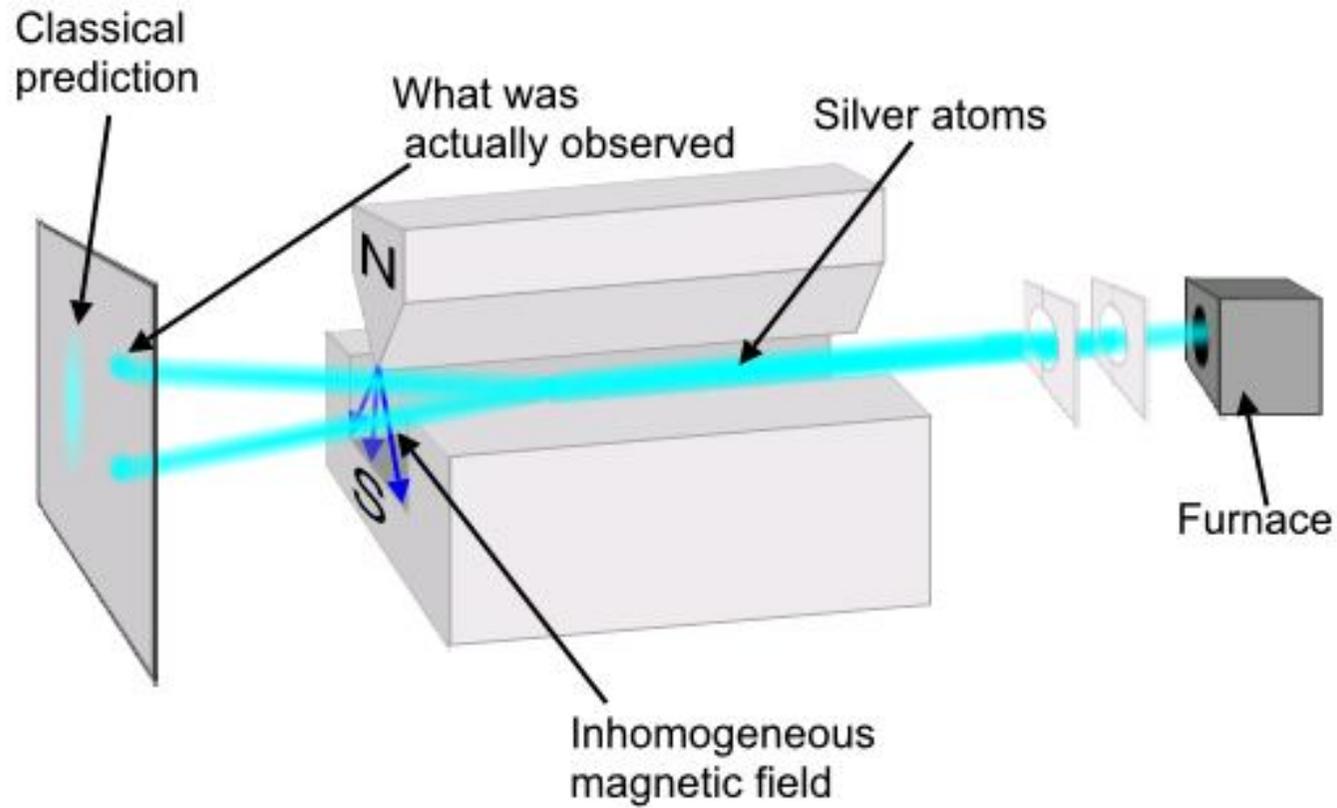
При наложении внешнего магнитного поля H магнитные моменты электронов ориентируются в поле в зависимости от величины проекции спинового магнитного момента (рис. Б). В случае 1 несп. электрона проекции на ось, совпадающую с направлением поля может быть только 2 ($\pm 1/2$)

Расщепление энергетических уровней одного электрона в магнитном поле (эффект Зеемана).



ВЫГОДНО

Опыт Штерна – Герлаха. Спин электрона.



Ag - [Kr] $5s^1 4d^{10}$ 1 неспаренный электрон. $S = \pm 1/2$

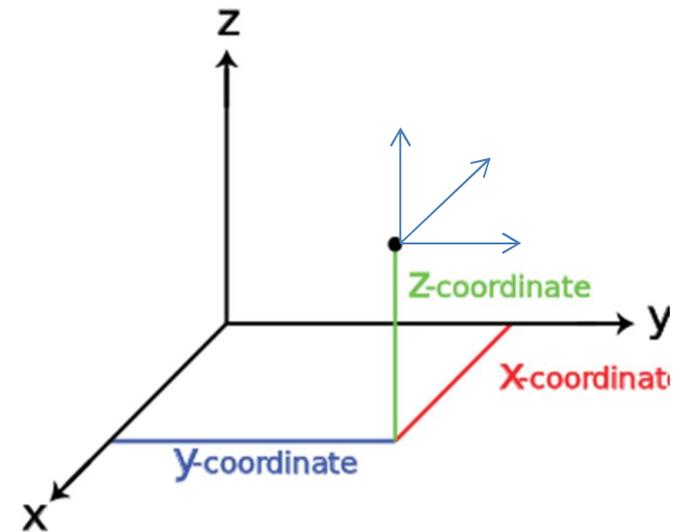
Состояние многоатомных частиц

Перейдем от рассмотрения движения (распределения) электронов к движению ядер атомов в составе молекулы.

Степени свободы

Мы живем в трехмерном пространстве. Три координаты ядра атома – три степени свободы. **Атом** может двигаться в трех направлениях – **три степени свободы**.

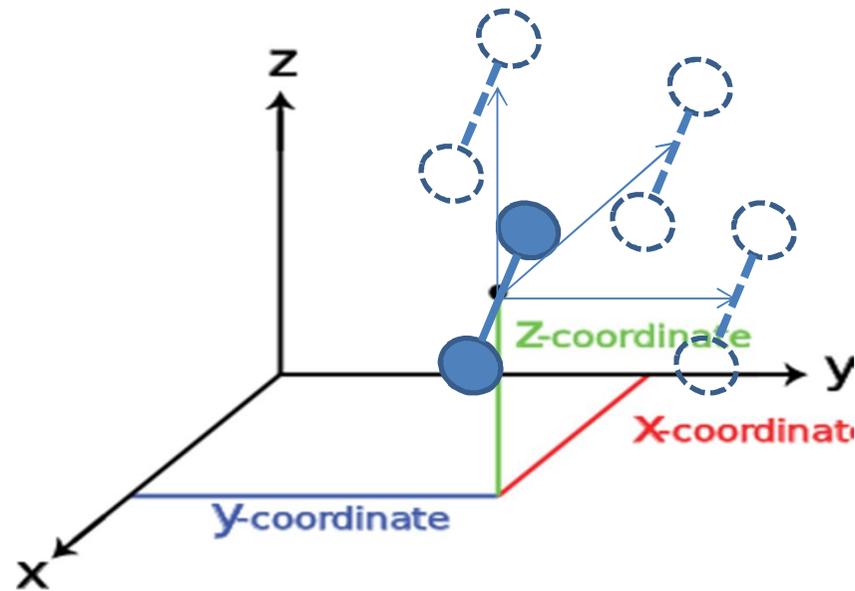
В молекуле они сохраняются – **частица из n атомов имеет $3n$ степеней свободы**. Но несколько видоизменяются.



Атом – три степени свободы
一个原子 - 三自由度

Типы движения атомов в молекуле

1. Поступательное движение молекулы как целого. Движение **центра масс** молекулы в трех направлениях – 3 степени свободы молекулы. Поступательные степени свободы

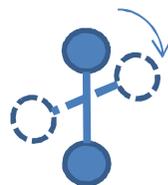


Любая молекула имеет 3 поступательных степени свободы

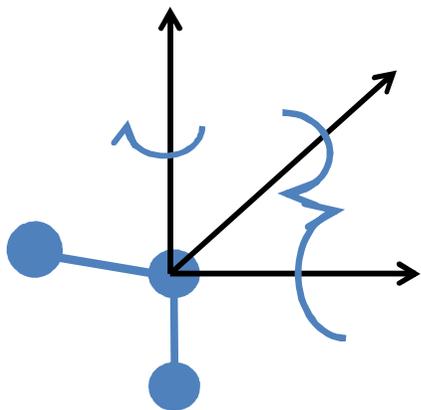
一个分子 - 三平移自由度

Типы движения атомов в молекуле

2. Вращательное движение молекулы как целого. Центр масс молекулы неподвижен – меняется ее ориентация в пространстве. Вращательные степени свободы - 转动自由度



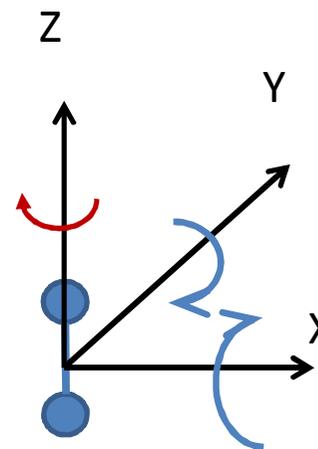
Для нелинейной молекулы – три оси вращения, три степени свободы.



Нелинейная

3 вращательных степени свободы

Для линейной молекулы – две оси вращения, две степени свободы.

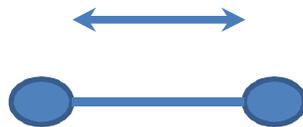


Линейная

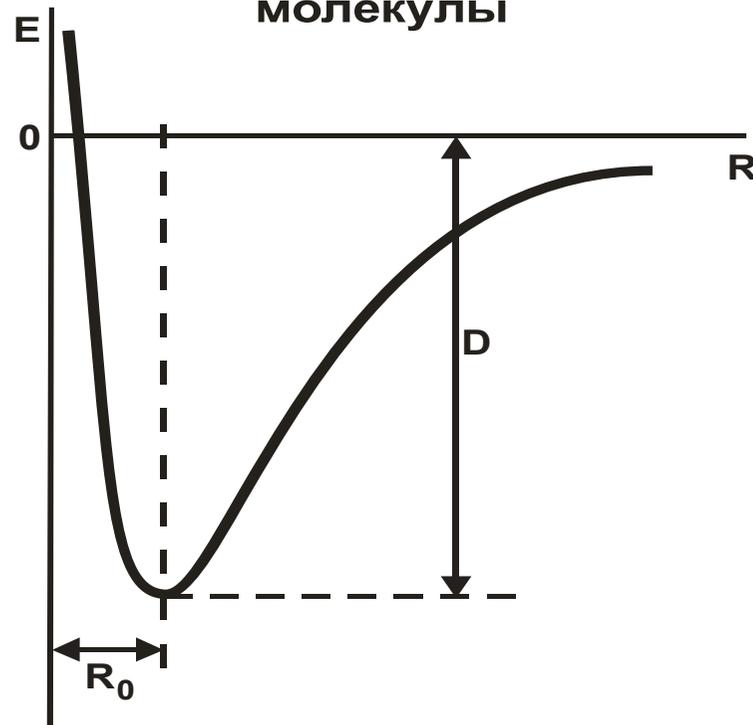
2 вращательных степени свободы

3. Колебательное движение атомов – $3n-5(6)$ степеней свободы.

Колебательные степени свободы 振动自由度



Кривая
потенциальной энергии $E(R)$
молекулы



R_0 Равновесное расстояние между ядрами

D Энергия химической связи

R_1 – минимальное расстояние
между ядрами;

R_2 – максимальное расстояние
между ядрами.

Т.к. не бывает полностью
замороженных колебаний, то
полная энергия молекулы $E_{\text{п}}$
всегда больше минимума (D),
а расстояние между ядрами
колеблется в пределах от R_1
до R_2 .

Расчет числа степеней свободы



3 атома

Всего $3 \cdot 3 = 9$ степеней
свободы

Поступательных – 3

Вращательных – 2
(линейная)

Колебательных $9 - 3 - 2 = 4$



5 атомов

Всего $3 \cdot 5 = 15$ степеней
свободы

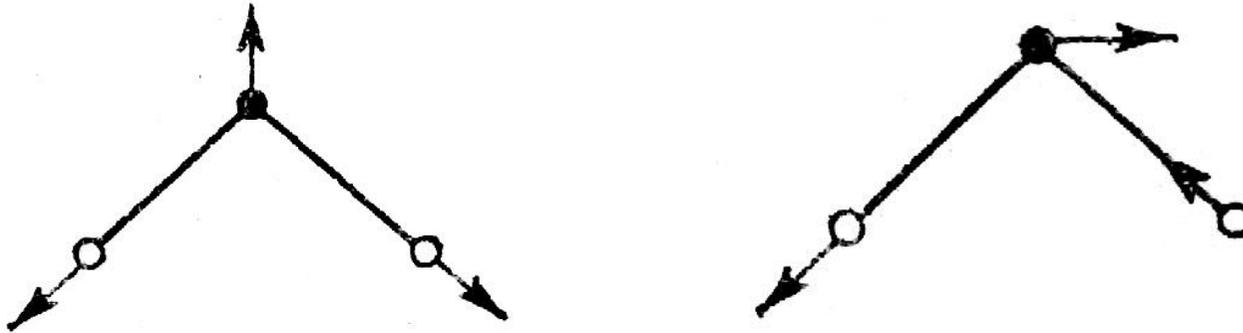
Поступательных – 3

Вращательных – 3
(нелинейная)

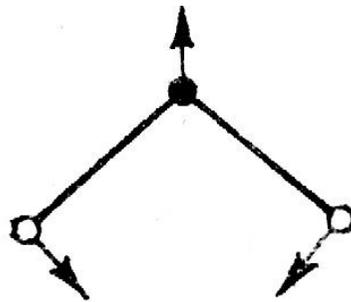
Колебательных $15 - 3 - 3 = 9$

Типы колебаний в нелинейной молекуле H_2O .

Валентные колебания 伸缩振动 – меняется длина связи

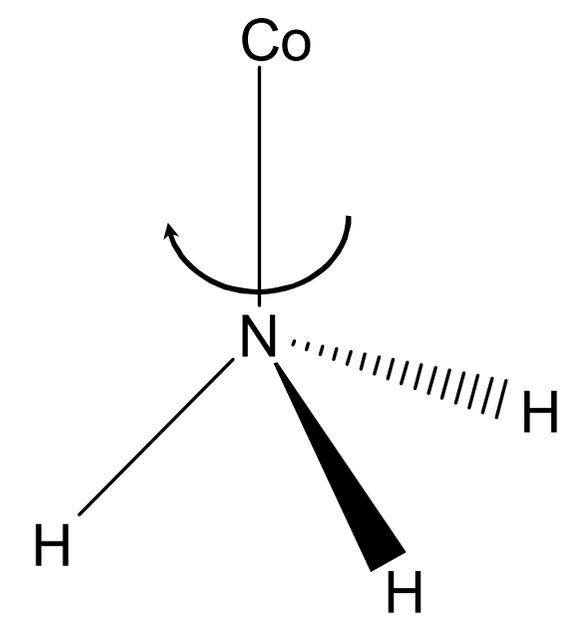
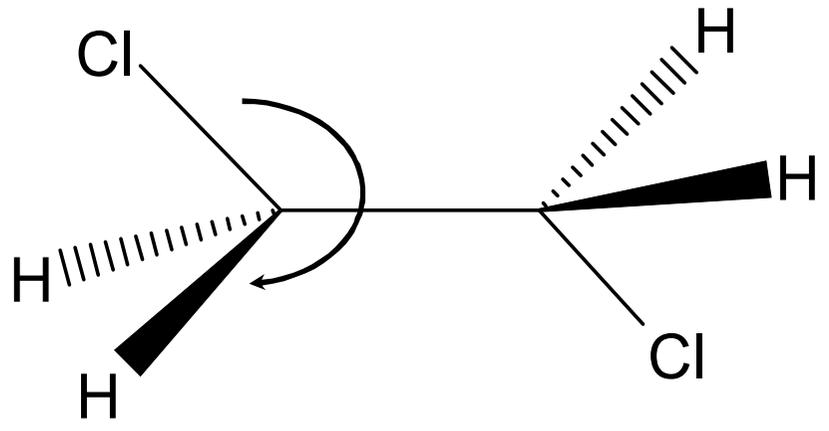


Деформационные колебания 弯曲振动 – меняется угол между связями

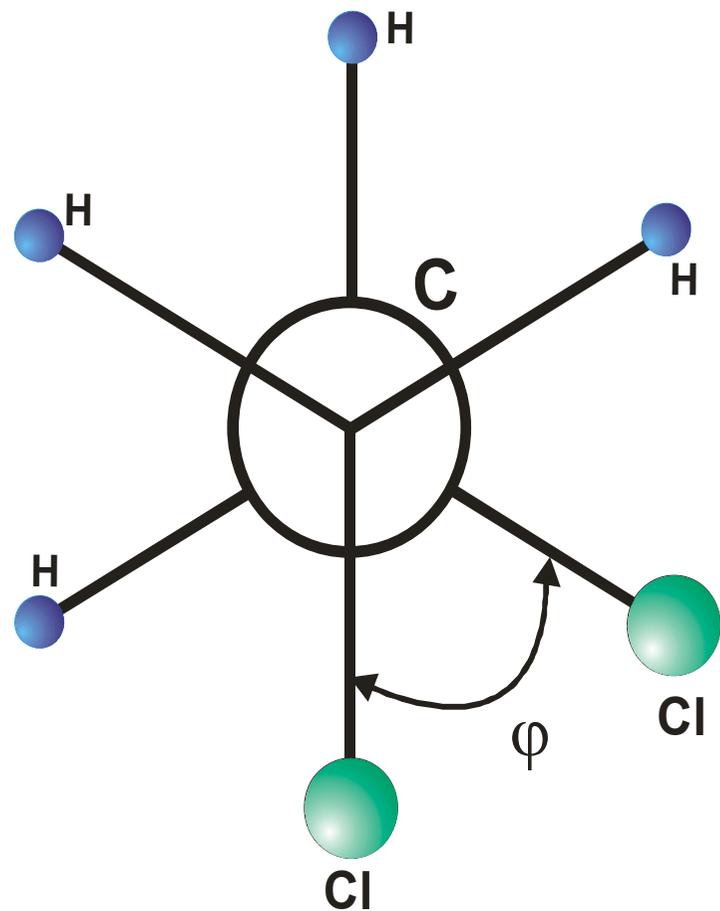


У 3-х атом. нелинейной М. всего 9 степеней свободы. Из них: 3 – поступательных;
3 – вращательных; 3 – колебательных.

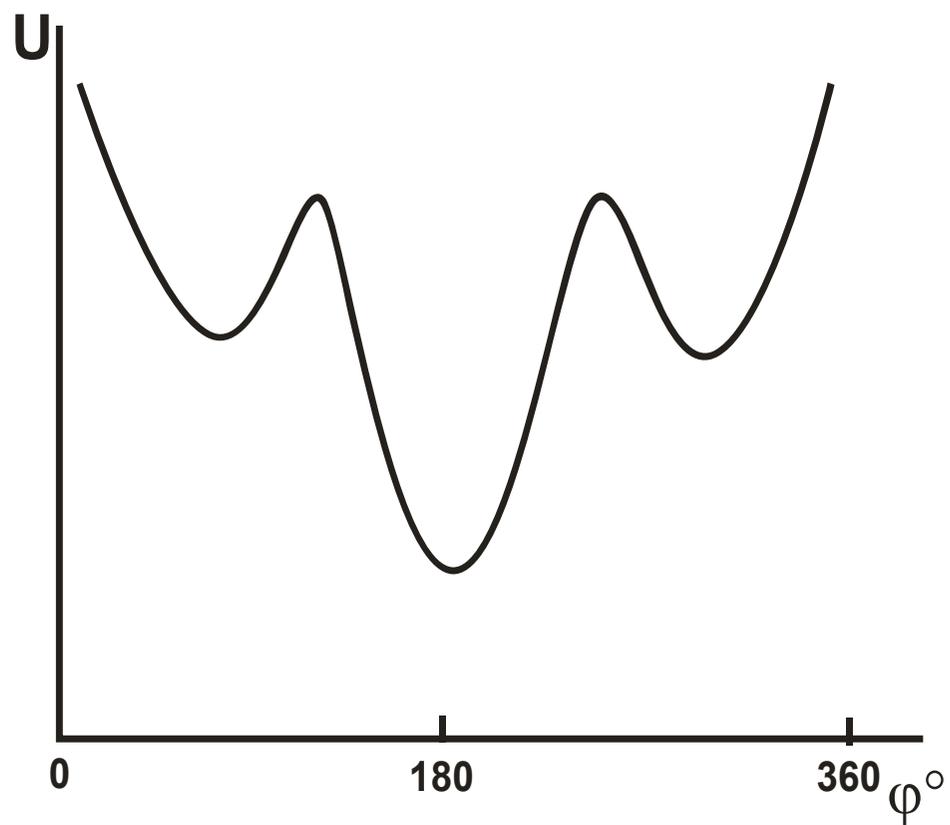
Торсионные 扭转振动 колебания



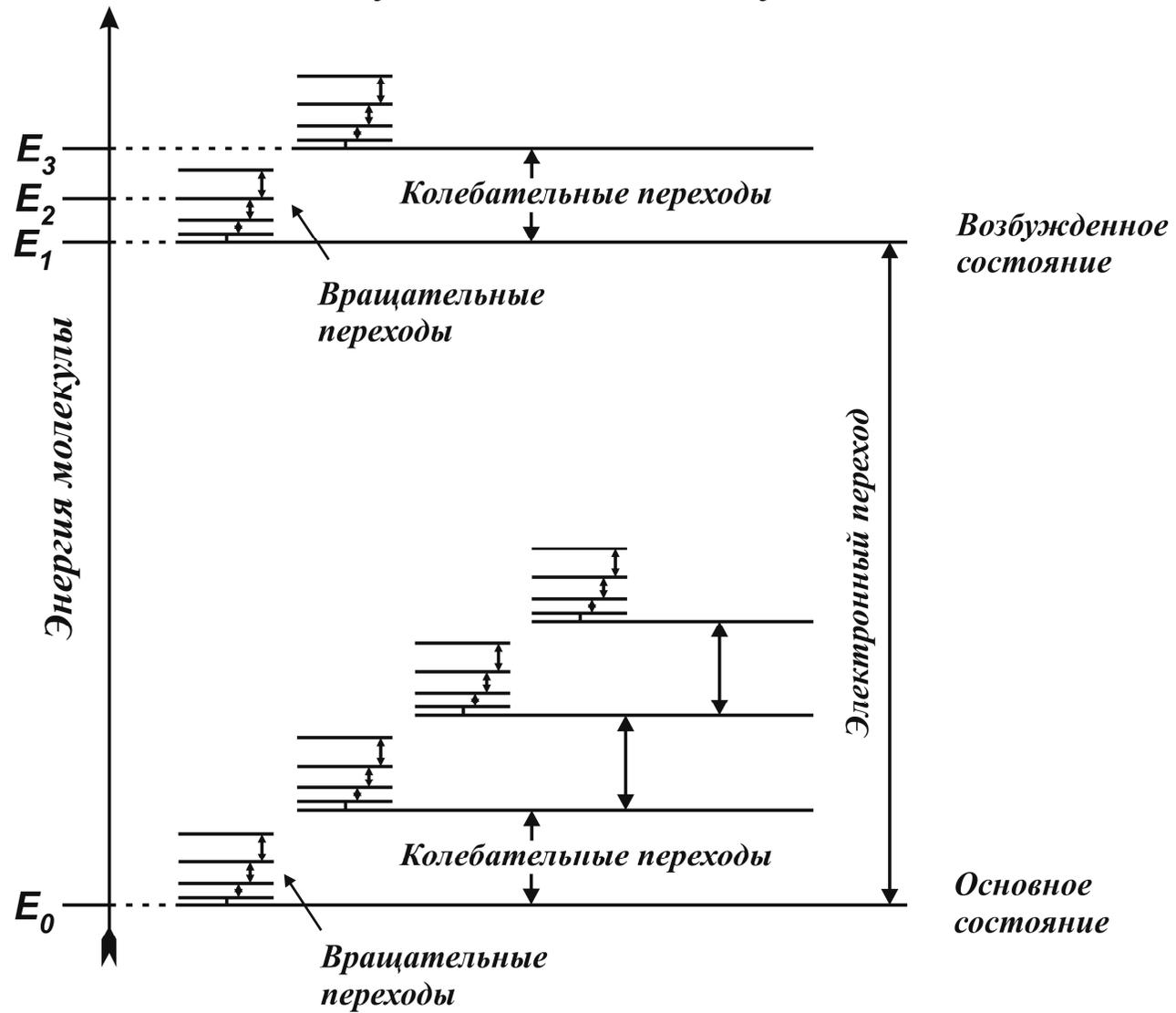
Молекула дихлорэтана
в проекции Ньюмена



Энергия молекулы дихлорэтана
как функция торсионного угла



Дискретность вращательных и колебательных уровней двухатомной молекулы



Одна молекула имеет определенную энергию, отвечающую определенному уровню.

Много молекул?

Распределение Больцмана. Великая Китайская Стена.



У подножия стены
всегда много людей.

Я



На вершине стены, куда
тяжело подняться почти
никого нет!

В мире молекул все
точно так же.

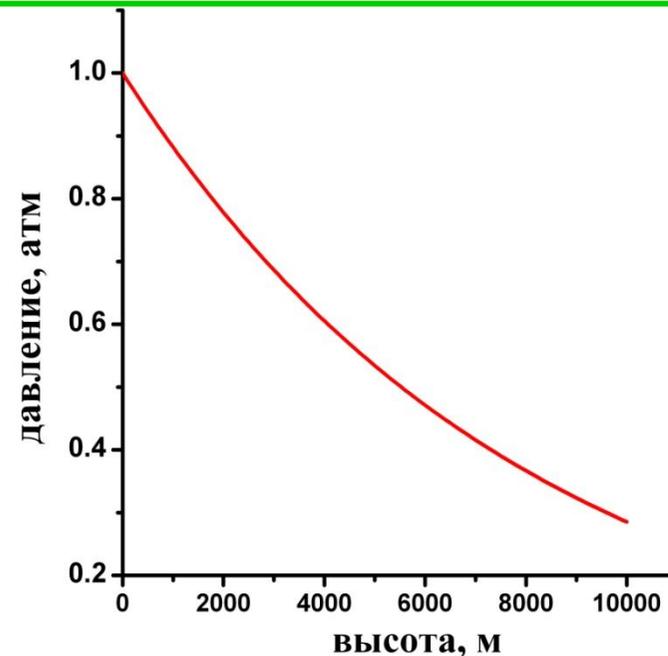
Распределение Больцмана .

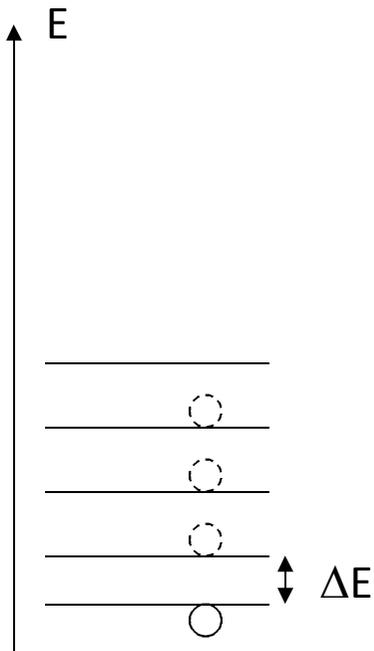
$$\omega_i = A \cdot e^{-E_i / k_B T}$$

W_i – вероятность найти частицу в состоянии с энергией E_i .

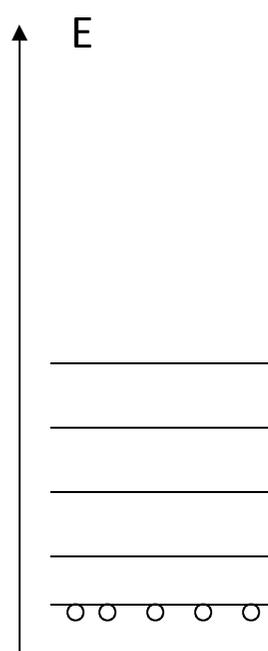
Барометрическая формула (зависимость давления от высоты) – частный случай Распределения Больцмана.

$$P = P_0 \exp\left(-M_r g \frac{h - h_0}{RT}\right)$$



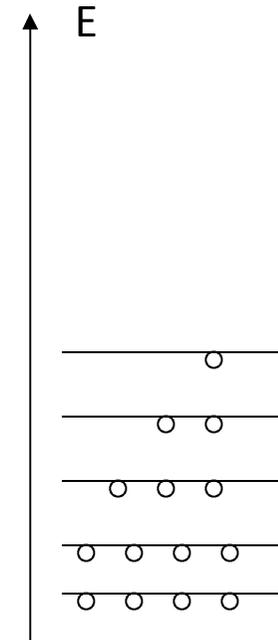


Одна молекула



Много молекул

$$\Delta E \gg kT$$



Много молекул

$$\Delta E \ll kT$$

Заселенность энергетических уровней - число частиц находящихся на определенном энергетическом уровне.

Зависит от температуры и энергии уровней.

Распределение частиц по уровням энергии

Одна частица 一个粒子



Ансамбль частиц 粒子的合奏

Спектроскопия, квантовая химия

Термодинамика вещества

Если ΔE (для одной молекулы) $\ll kT$, то заселено достаточно много уровней.

Средняя энергия 平均能量 ансамбля частиц описывается законами классической механики. Энергия равномерно распределяется по **соответствующим степеням свободы**.

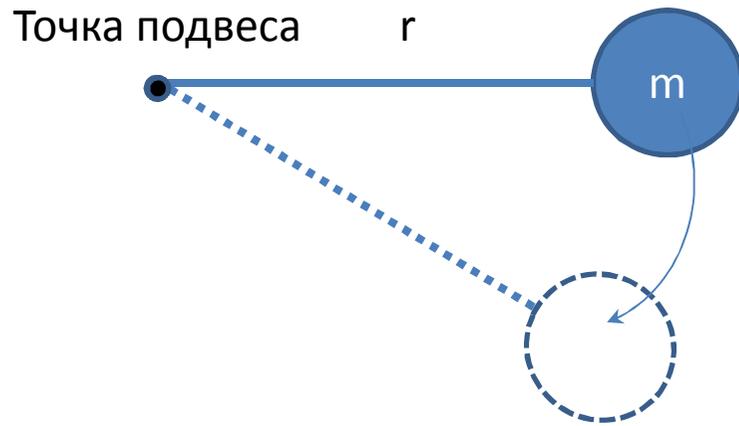
Энергию **поступательного движения** молекул можно считать **непрерывной**.
Дискретность уровней очень мала.

3 поступательных степени свободы 三平移自由度

$$E_{\text{пост}} = 3/2 RT \text{ Дж/моль}$$

Энергия вращательного движения молекул

Самый простой пример



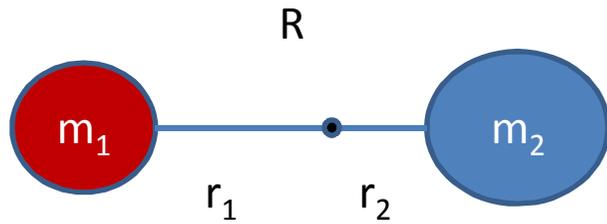
$$E_{\text{вр}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \frac{m\omega^2 r^2}{2} \frac{mr^2}{mr^2} =$$
$$\frac{m^2 \omega^2 r^4}{2mr^2} = \frac{M^2}{2I}$$

M – момент импульса, I – момент инерции

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad \text{- дискретен (квантован)}$$

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Энергия вращательных уровней двухатомной молекулы CO



$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$m_1 r_1 = m_2 r_2$ - т.к. атомы движутся вокруг центра масс с одинаковой угловой скоростью.

$$r_1 = \frac{m_2}{(m_2 + m_1)} R$$

$$r_2 = \frac{m_1}{(m_2 + m_1)} R$$

Для CO – $I = 1,43 \cdot 10^{-46}$ кг*м²

$$I = \frac{m_1 m_2}{(m_2 + m_1)} R^2$$

при $T = 300$ К (комнатная температура)

$$kT = 4,14 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$$

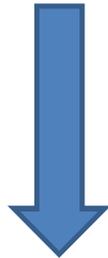
Какому вращательному уровню это близко?

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1) \quad J(J + 1) \approx 105 \quad J = 9 - 10$$

$$\omega = \frac{M}{I} = \frac{h\sqrt{J(J+1)}}{I} \approx 10^{14}, \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

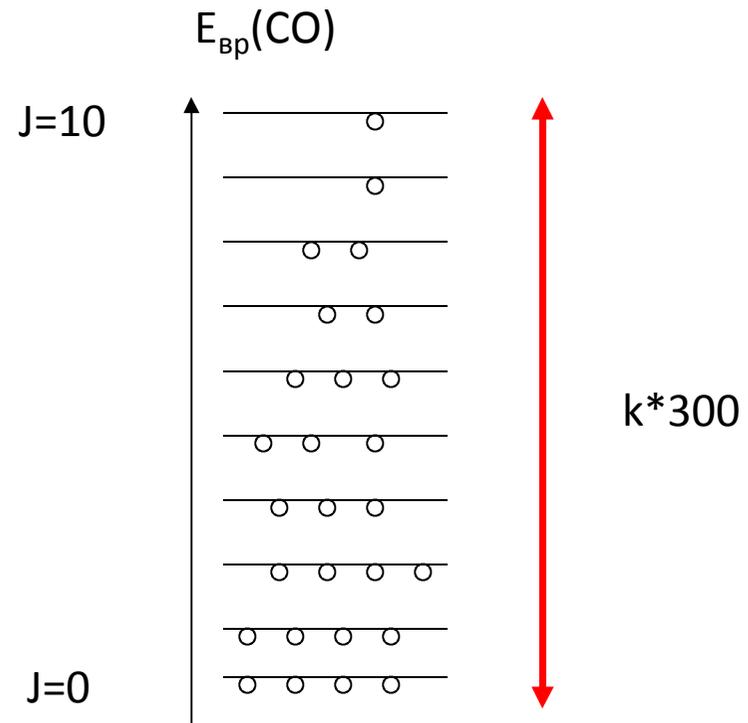
Энергия вращательного движения ансамбля молекул

При температурах, близких к комнатным и выше – заселенность вращательных уровней достаточно велика



Для ансамбля молекул можно оперировать **средней энергией**

$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2} RT$ для одного моля частиц на одну вращательную степень свободы.

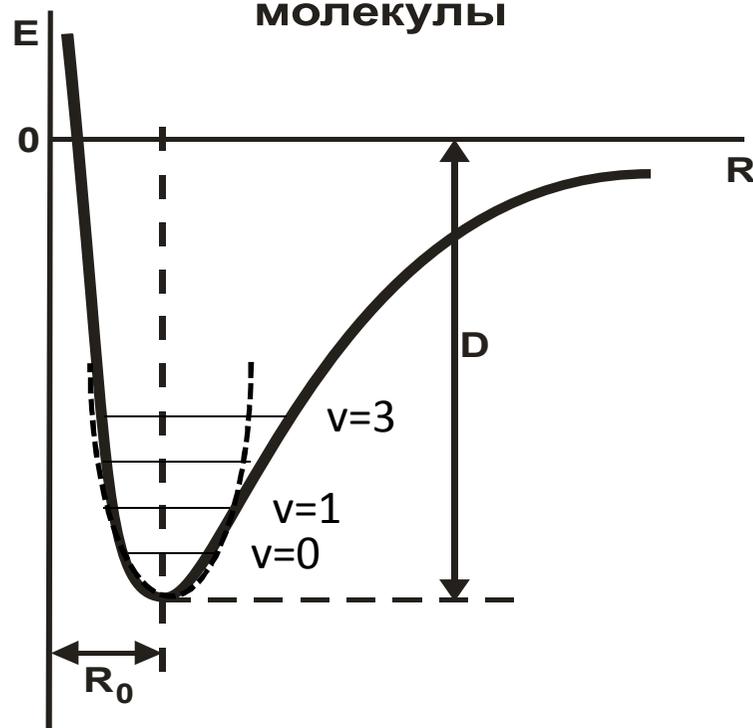


Для CO $E_{\text{вр}} = RT$ Дж/моль,

для H_2O $E_{\text{вр}} = \frac{3}{2} RT$ Дж/моль

Энергия колебательного движения молекул

Кривая
потенциальной энергии $E(R)$
молекулы



R_0 Равновесное расстояние между ядрами

D Энергия химической связи

«Дно» потенциальной кривой приближенно парабола

$$U = \frac{k(r - R_0)^2}{2}$$

Гармонический осцилятор.



$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k - жесткость «пружины»

$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_2 + m_1)}$ приведенная масса.

Жесткость «пружины» для химической связи – энергия связи

Заселенность колебательных уровней

$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Для CO $\nu = 6.5 \cdot 10^{13}$ Гц.

Вспомним распределение Больцмана

$$\frac{\omega_1}{\omega_0} = \frac{e^{-E^1/kT}}{e^{-E^2/kT}} = e^{-h\nu/kT}$$

Для молекулы CO при температуре 300 К

$$\frac{\omega_1}{\omega_0} = 3 \cdot 10^{-5}$$

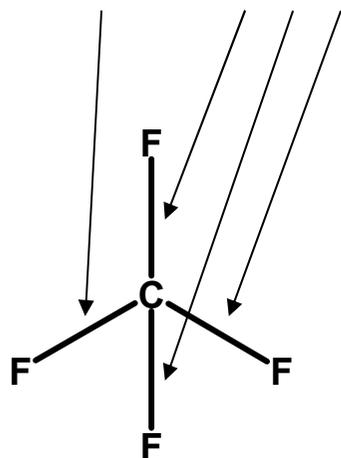
Выводы:

1. Гармоническое приближение вполне корректно для большинства молекул при невысокой температуре.
2. Для ансамбля молекул вклад колебательных степеней свободы в полную энергию **как правило незначителен**.
3. При высоких температурах (зависит от конкретной молекулы), если колебательные уровни достаточно заселены, **на одну колебательную степень свободы $E_{\text{кол}} = RT$**

Нековалентные взаимодействия

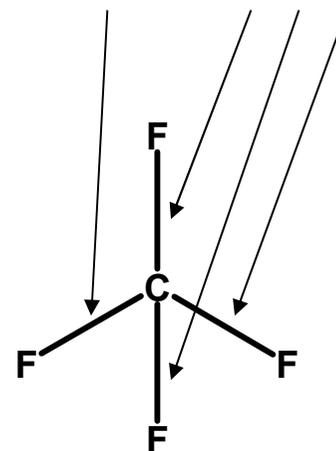
非共价键相互作用

Ковалентная связь
共价键



Нековалентное
взаимодействие

Ковалентная связь
共价键



Диполь – дипольные взаимодействия. Ориентационное взаимодействие

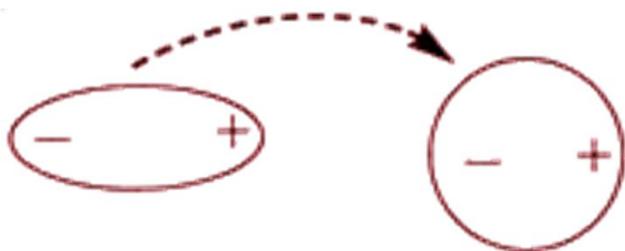


Взаимодействие между двумя **постоянными диполями** – только для **полярных молекул**

$$E_{\text{ориент}} = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{p_{e1}p_{e2}}{3kT} \frac{1}{r^6}$$

p_{e1}, p_{e2} – дипольные моменты взаимодействующих молекул.

Диполь – дипольные взаимодействия. Индукционное взаимодействие



Постоянный диполь

Наведенный диполь

Молекула, имеющая **постоянный дипольный момент**, взаимодействует с соседней **неполярной частицей**, вызывая смещение электронной плотности. Образуется **индуцированный (наведенный) диполь**.

$$E_{\text{индукц}} = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{p_{e1}\alpha_2}{1} \frac{1}{r^6}$$

p_{e1} – дипольный момент первой молекулы, α_2 - поляризуемость второй молекулы

Диполь – дипольные взаимодействия. Дисперсионное взаимодействие



Мгновенный диполь – результат движения электронов и ядер в неполярных молекулах

$$E_{\text{дисп}} = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{1} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{1}{r^6}$$

α_1 , α_2 – поляризуемость молекул, I_1 , I_2 – потенциалы ионизации.

Диполь-дипольные взаимодействия

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{дисп}} + E_{\text{ориент}} + E_{\text{инд}} = -\frac{\alpha_{\text{дисп}}}{r^6} - \frac{\alpha_{\text{ориент}}}{r^6} - \frac{\alpha_{\text{инд}}}{r^6}$$

Притяжение

Вещество	$\alpha_{\text{дисп}}$ *10 ⁷⁹ Дж*м ⁶	$\alpha_{\text{ориент}}$ *10 ⁷⁹ Дж*м ⁶	$\alpha_{\text{инд}}$ *10 ⁷⁹ Дж*м ⁶
H ₂	13,2	0	0
O ₂	41,3	0	0
He	1,2	0	0
CO	67,5	0,057	0,0034
HCl	105	18,6	5,4
H ₂ O	48,8	197	10
SO ₂	309	128	105

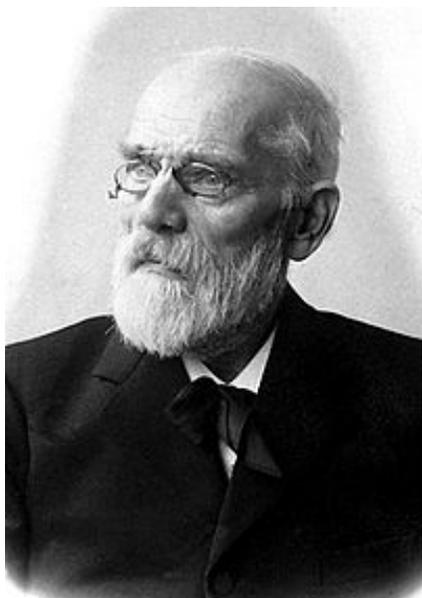
Неспецифические –

существуют для всех молекул

Диполь-дипольные –

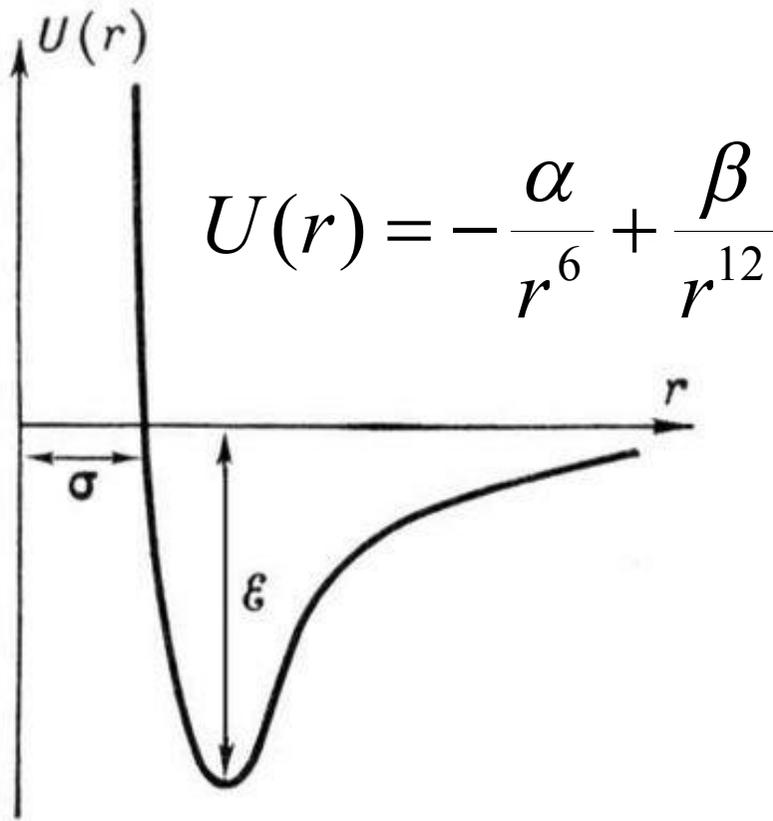
природа взаимодействий дипольная

Ван-дер-Ваальсовы



Разные обозначения
одного и того же типа
взаимодействий

Потенциал Леннарда-Джонса.



Зависимость потенциала $U(r)$ межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса от расстояния r между молекулами. Расстояние $r = \sigma$ — наименьшее возможное расстояние **между неподвижными молекулами**, ϵ — глубина «потенциальной ямы» (**энергия связи между молекулами**).

β/r^{12} — отталкивание электронных оболочек

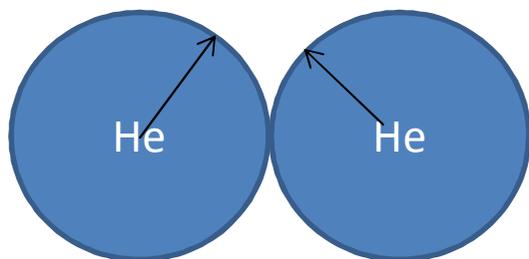
$E_{\text{вдв}} = 0,01 - 0,1$ эВ на молекулу

Размер атома

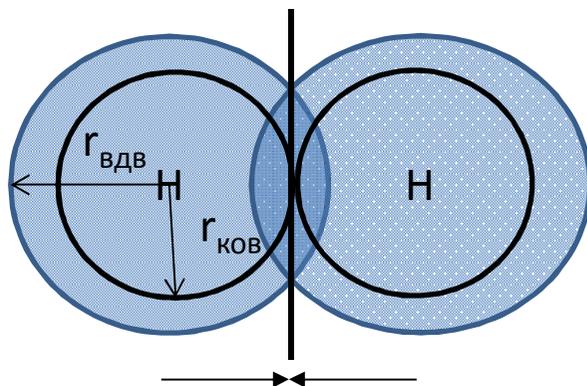
Радиус Ван-дер-Ваальса – радиус сферы вокруг атома на которой силы притяжения равны силам отталкивания.

Максимально возможное сближение атомов **без образования ковалентной связи**, т.е. без перераспределения электронных оболочек.

Есть в справочниках.



Ковалентный радиус – меньше чем радиус Ван-дер-Ваальса



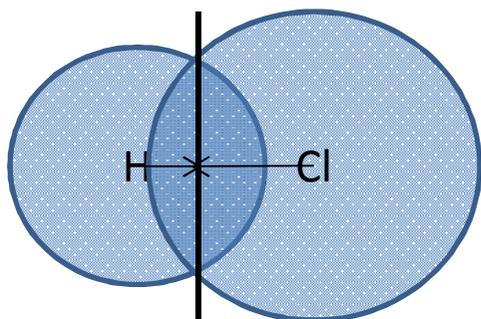
Для неполярной молекулы

$$r_{\text{КОВ}} = \frac{1}{2} l_{\text{СВЯЗИ}}$$

Зависит от типа связи, кратности связи

Для полярной молекулы:

$$l_{\text{СВЯЗИ}} = r_{\text{КОВ}}^{(1)} + r_{\text{КОВ}}^{(2)}$$



Современный метод определения ковалентных радиусов – карты электронной плотности

Ковалентные и Ван-дер-Ваальсовы радиусы некоторых элементов

Ковалентный радиус для
одинарных связей, Å

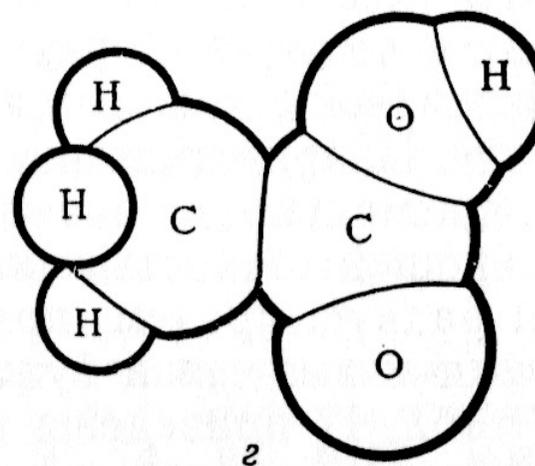
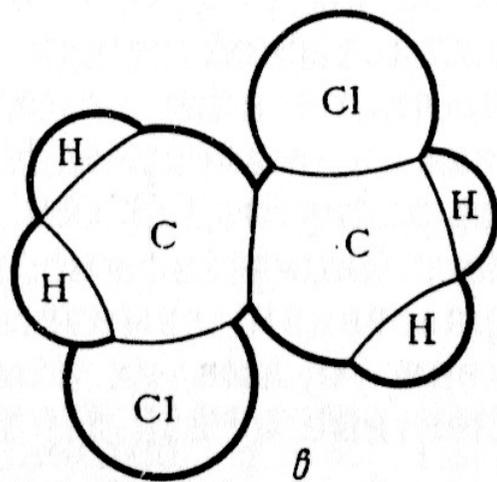
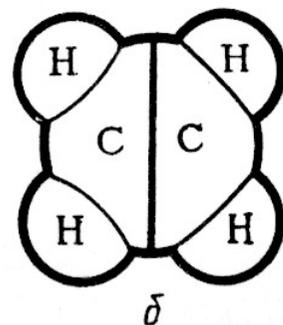
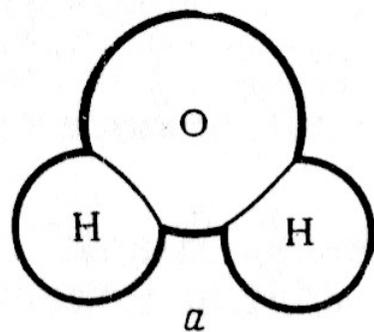
H	0,32	Li	1,33
N	0,71	P	1,11
O	0,63	S	1,03
F	0,64	Cl	0,99
Na	1,55	K	1,96

Радиус Ван-дер-Ваальса, Å

H	1,17	He	1,22
N	1,50	P	1,90
O	1,40	S	1,85
F	1,35	Cl	1,80
Ne	1,62	Ar	1,92

Ковалентный радиус углерода 0,76 Å (C-C), 0,67 Å (C=C), 0,60 Å (C≡C)

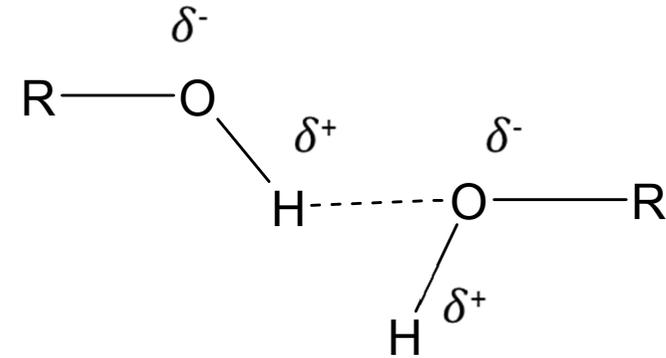
Модели молекул.



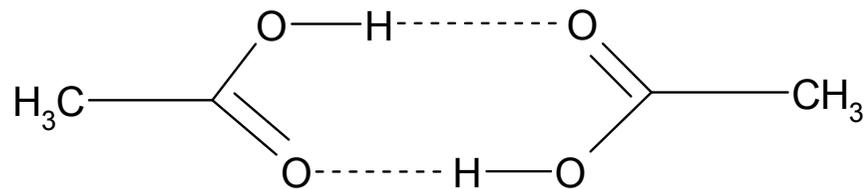
а - вода; б – этилен; в – дихлорэтан; г – уксусная кислота.

Специфические межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь.

Большая полярность ковалентных связей ОН, NH, HF. Наличие неподеленной пары у атомов O, N, F.

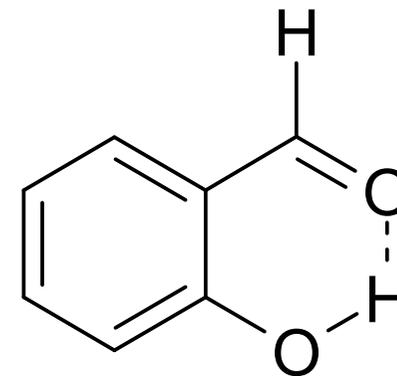


Межмолекулярная водородная связь



В газовой фазе - димеры

Внутримолекулярная водородная связь



Водородная связь.

Как правило $E_{\text{вод}} = 0,1 - 0,4$ эВ на молекулу



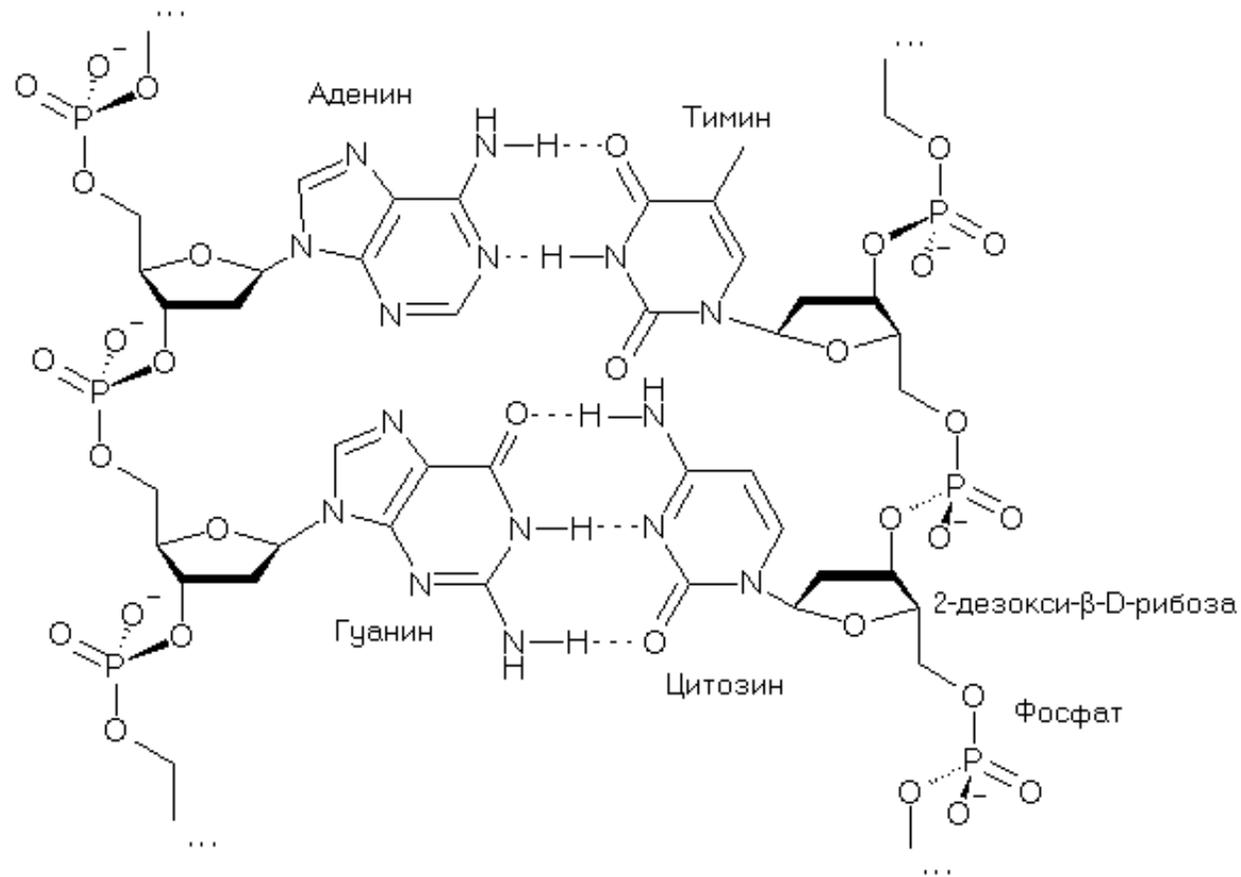
$$d(\text{H-F}) = 1,13 \text{ \AA}$$



$$d(\text{H-F}) = 0,92 \text{ \AA}$$

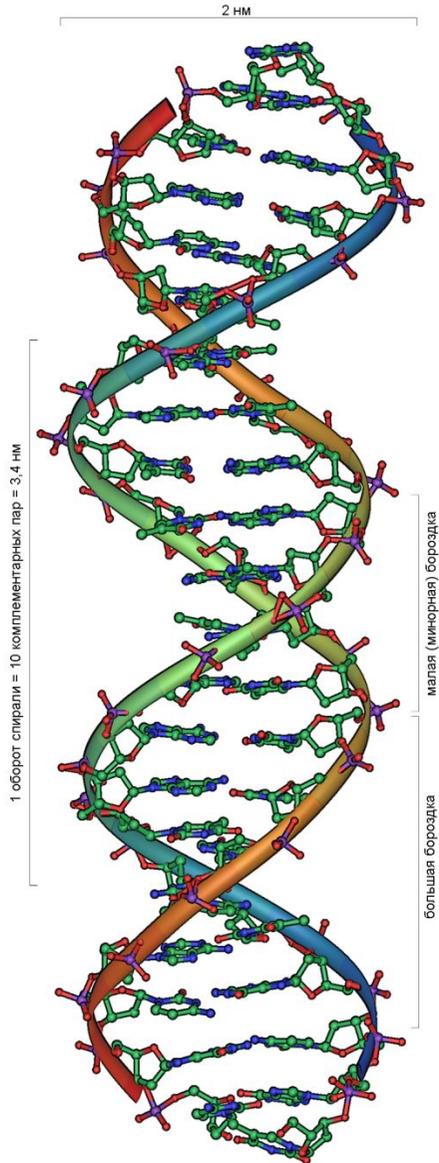
$E_{\text{вод}}(\text{HF}_2^-) \approx 1$ эВ что уже сравнимо с энергиями ковалентных связей

Водородная связь.

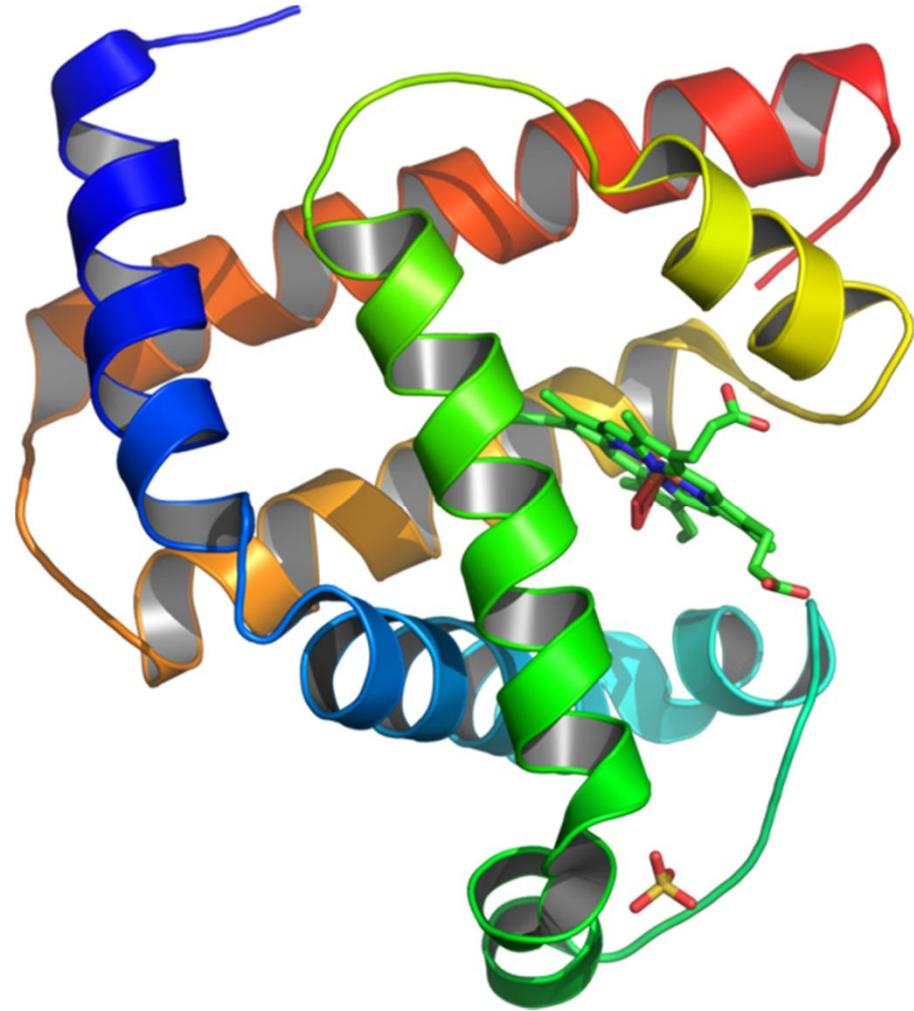


Водородные связи в молекуле ДНК. Каждая связь достаточно слабая.

Водородная связь.



Молекула ДНК –много Н-связей



Белок миоглобин

Ионная связь.

NaCl, KF, MgCl₂ и другие

Разница электроотрицательностей

$\Delta\text{ЭО} = 2,17$ (NaCl), $3,16$ (KF), $1,85$ (MgCl₂)

В **твердом состоянии** образуют ионные кристаллы:

Na⁺ Cl⁻, K⁺ F⁻, Mg²⁺ Cl₂⁻

Ионная связь.



Расстояние между ионами в кристалле $2,82 \text{ \AA}$

Заряд каждого из ионов $- 1q_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$

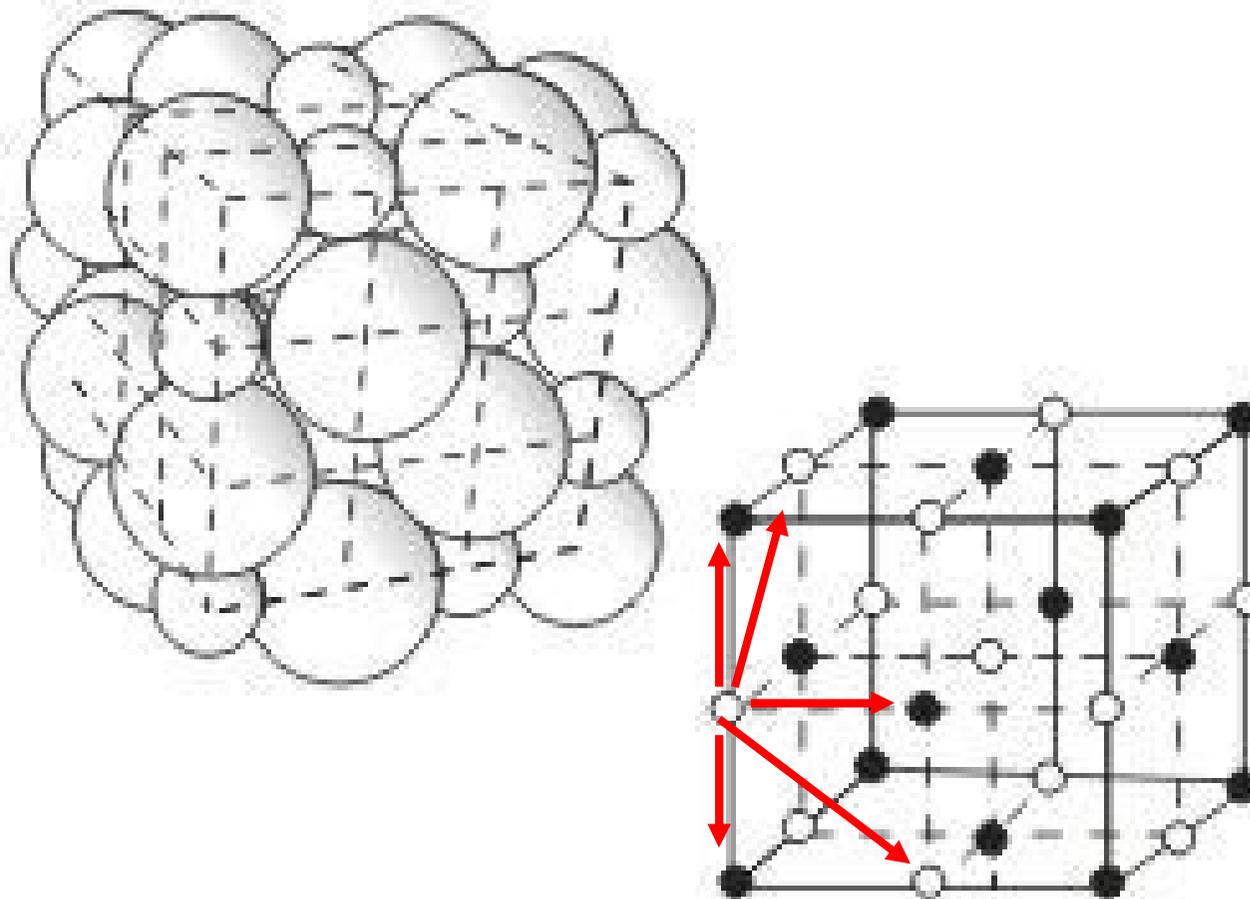
$$E = q_1 q_2 / (4\pi\epsilon_0 R) = (1,6 \cdot 10^{-19})^2 / (4 \cdot 3,14 \cdot 0,885 \cdot 10^{-11} \cdot 2,82 \cdot 10^{-10})$$

$$E = 0,081 \cdot 10^{-17} \text{ Дж} = 8,1 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = \mathbf{5,1 \text{ эВ}}$$

Сравнимо с энергией ковалентной связи

$$E_{\text{ион}} \approx E_{\text{ков}} > E_{\text{вод}} > E_{\text{вдв}}$$

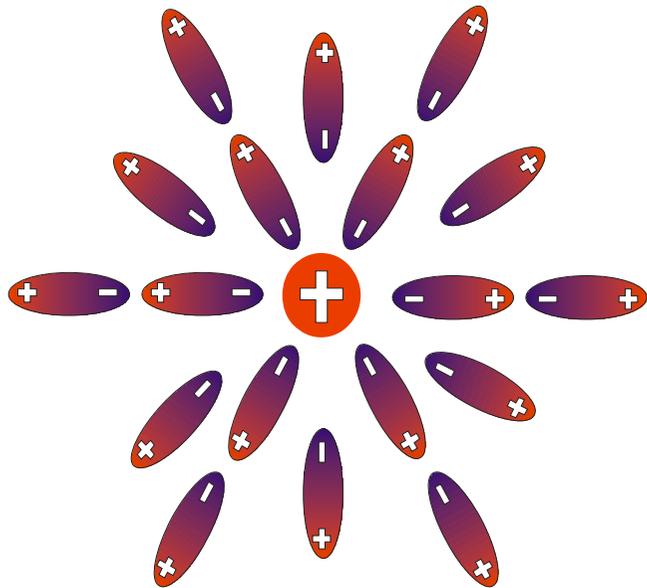
Ионная связь.



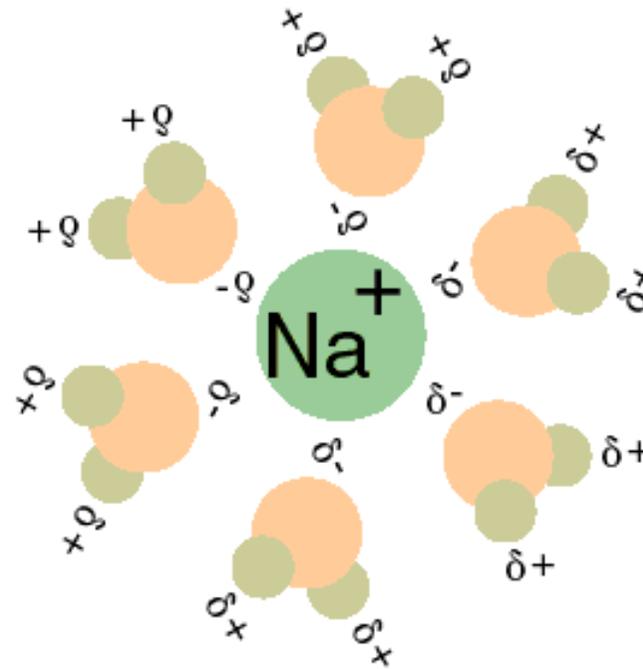
Структура NaCl (ГЦК). КЧ=6

Ион-дипольное взаимодействие.

Схема гидратации иона



Na⁺ в H₂O



В растворах электролитов **ионы** электролита ориентируют **молекулы растворителя** так, что формируется **сольватная оболочка**.

Ориентация полярной молекулы около иона

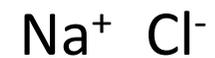
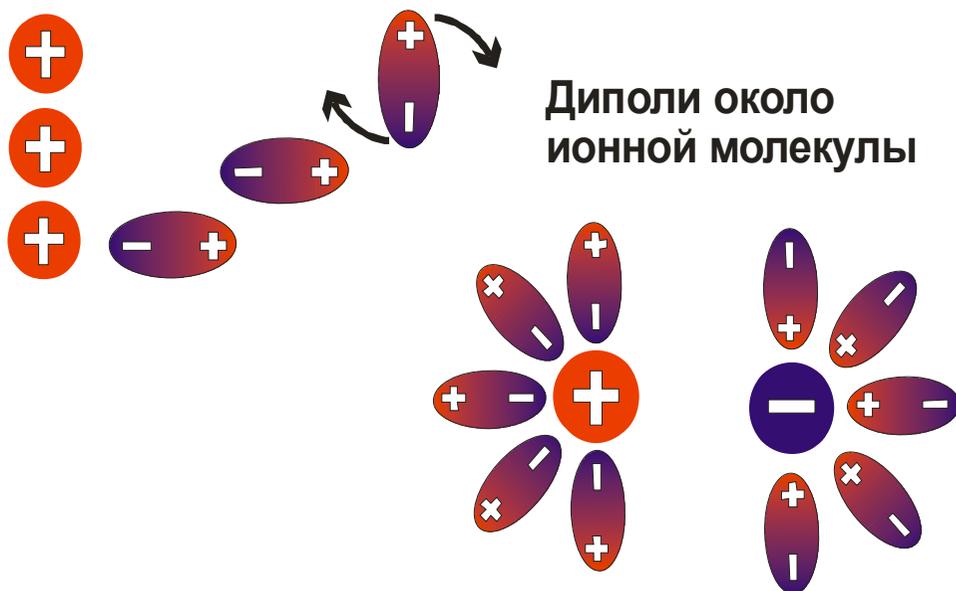
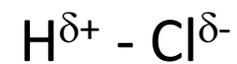
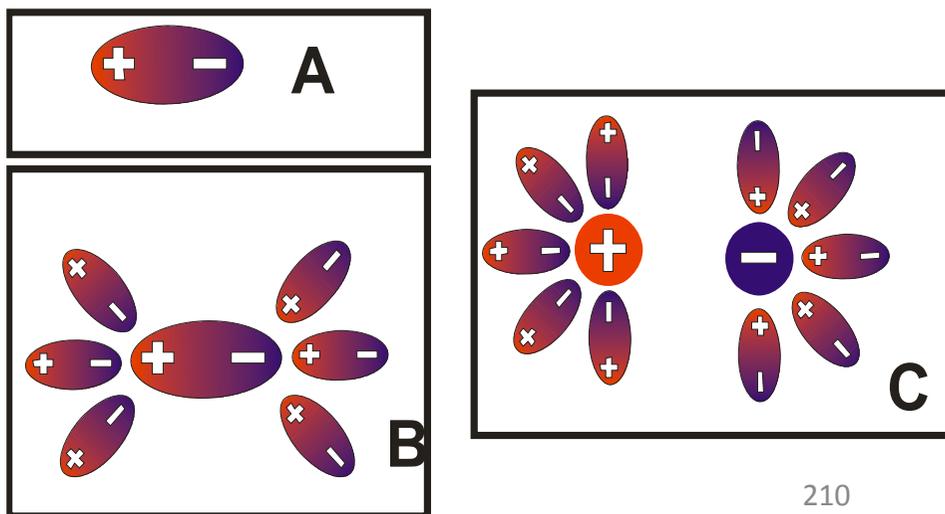


Схема перехода полярной структуры в ионную



Физические методы исследования строения веществ

Электромагнитное излучение (ЭМИ)

Фотон 光子 – волна 波 и частица 粒子 одновременно.

Фотон 光子 – квант электромагнитного излучения

Энергия фотона $E = h\nu = hc/\lambda = hc\omega$

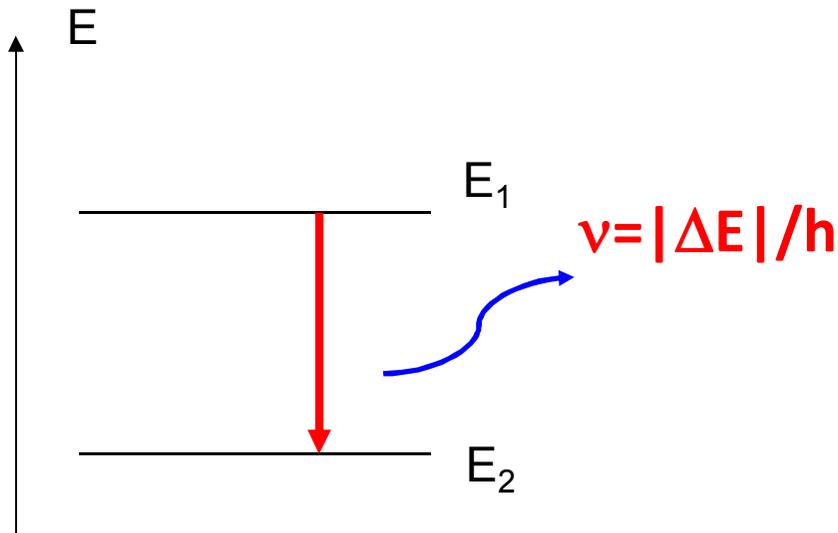
ν - частота 频率 излучения, Гц (с^{-1})

λ - длина волны 波长 излучения, м (нм, Å)

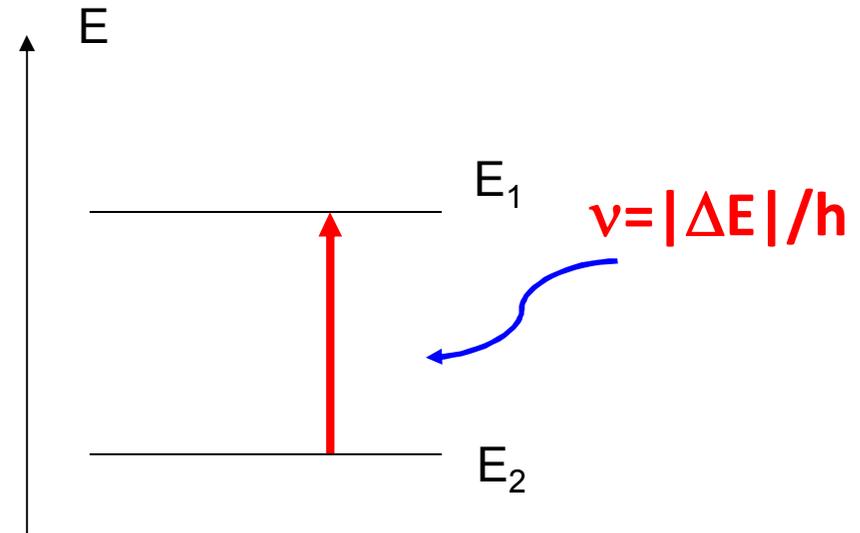
ω - волновое число 波数 излучения, м^{-1} , (см^{-1})

Испускание или поглощение фотонов происходит только тогда, когда в системе возможен переход между состояниями с разной энергией.

$$E_{\text{фотон}} = h\nu = |E_1 - E_2|$$



$\Delta E = E_2 - E_1 < 0$
 Энергия выделяется.
 Фотон излучается.

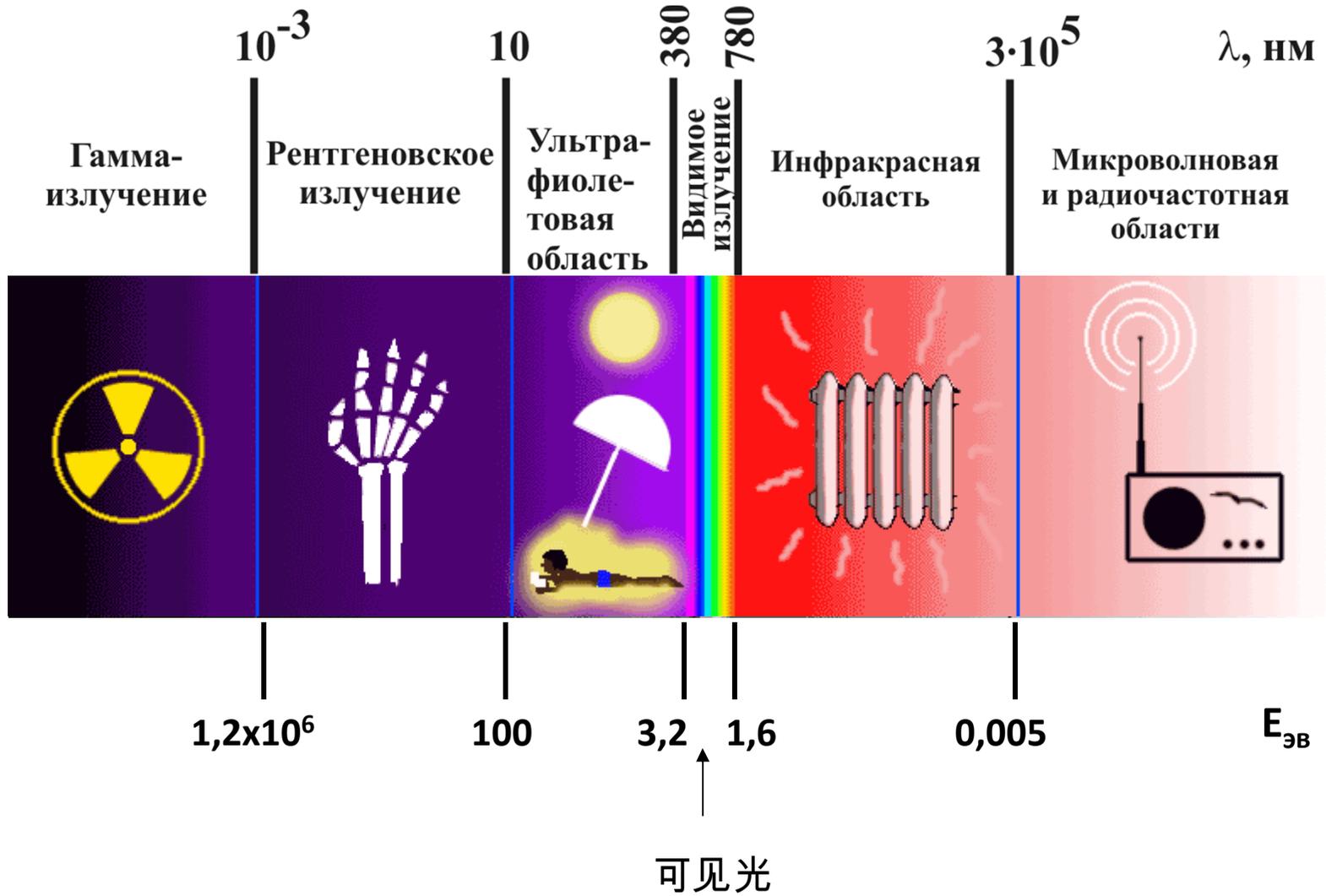


$\Delta E = E_1 - E_2 > 0$
 Энергия поглощается.
 Фотон поглощается.

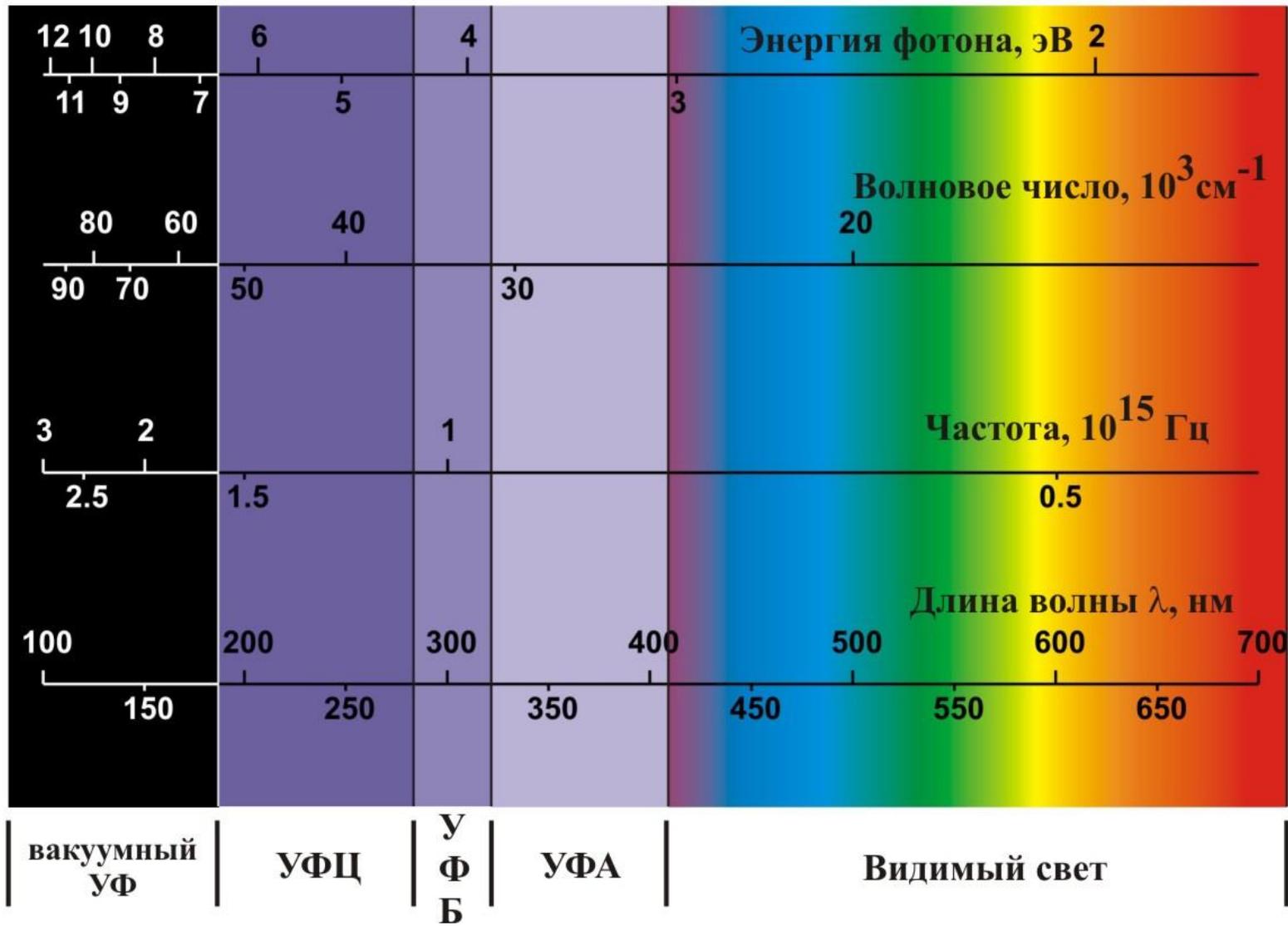
$\nu, \lambda > 0$ всегда.

Один фотон – одна частица

Шкала ЭМИ.



Видимый свет.



紫外线

可见光

Спектр поглощения (испускания)

Любая частица имеет свой набор дискретных уровней энергии (электронных, колебательных, вращательных) и строго определенный набор переходов между уровнями.



Для каждого вещества существует определенный набор частот фотонов, которые могут излучаться или поглощаться –

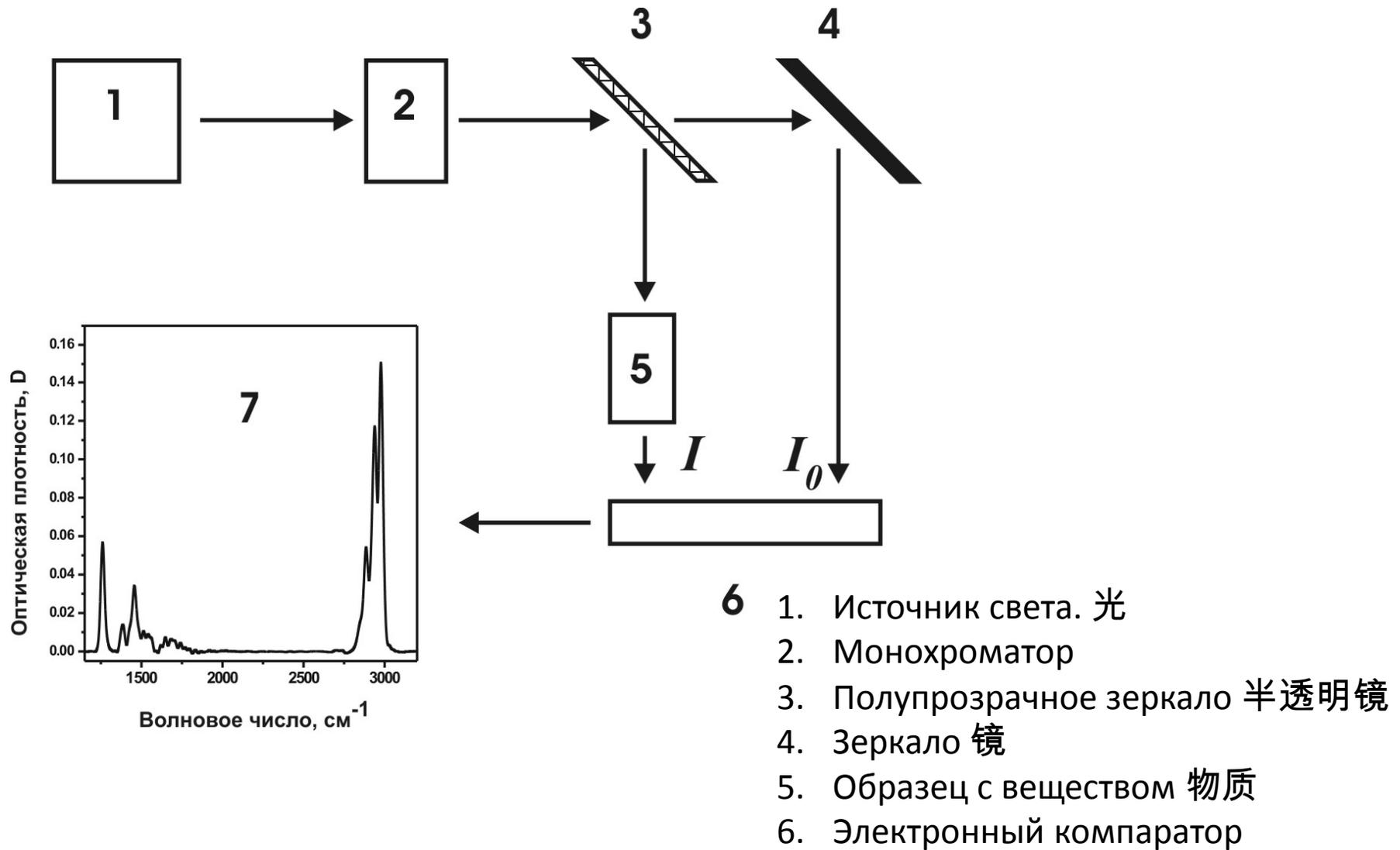
спектр поглощения или испускания.

吸收光谱 发射光谱

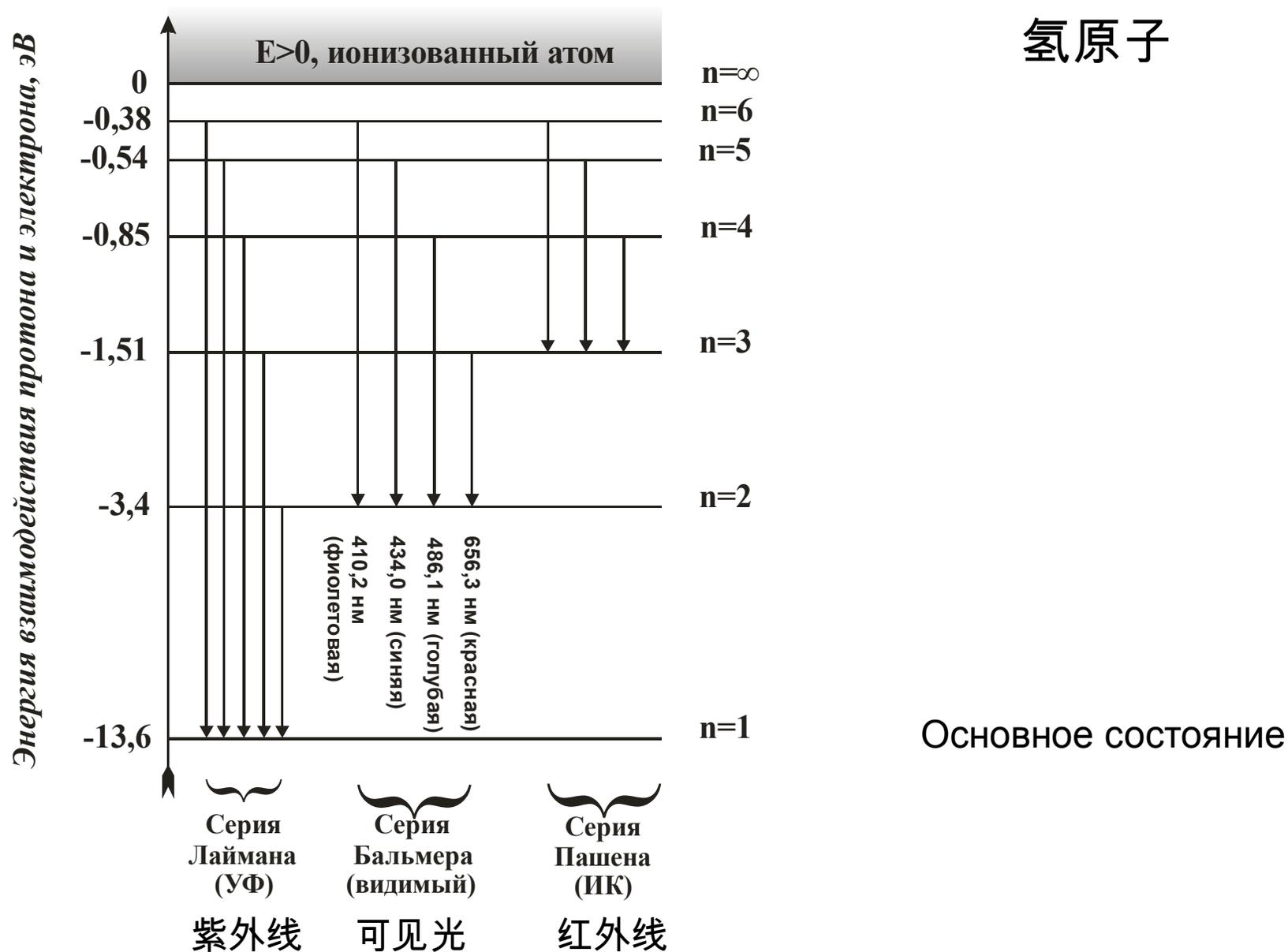


При этом в разных диапазонах ЭМИ будут проявляться разные типы переходов

Как записывают спектр поглощения.



Электронная спектроскопия. Атом водорода



Линейчатые спектры возбужденных атомов.

Длина волны испускаемого света, нм

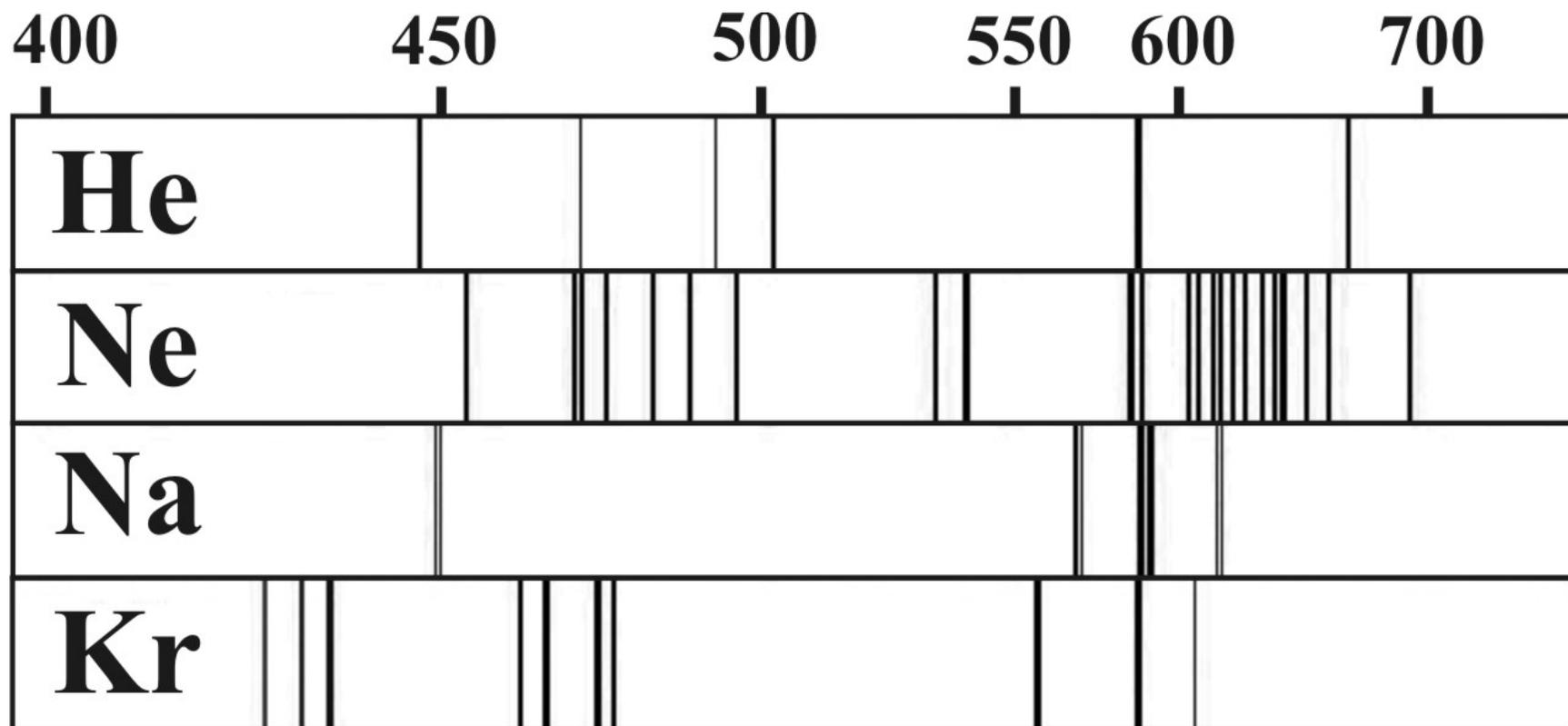
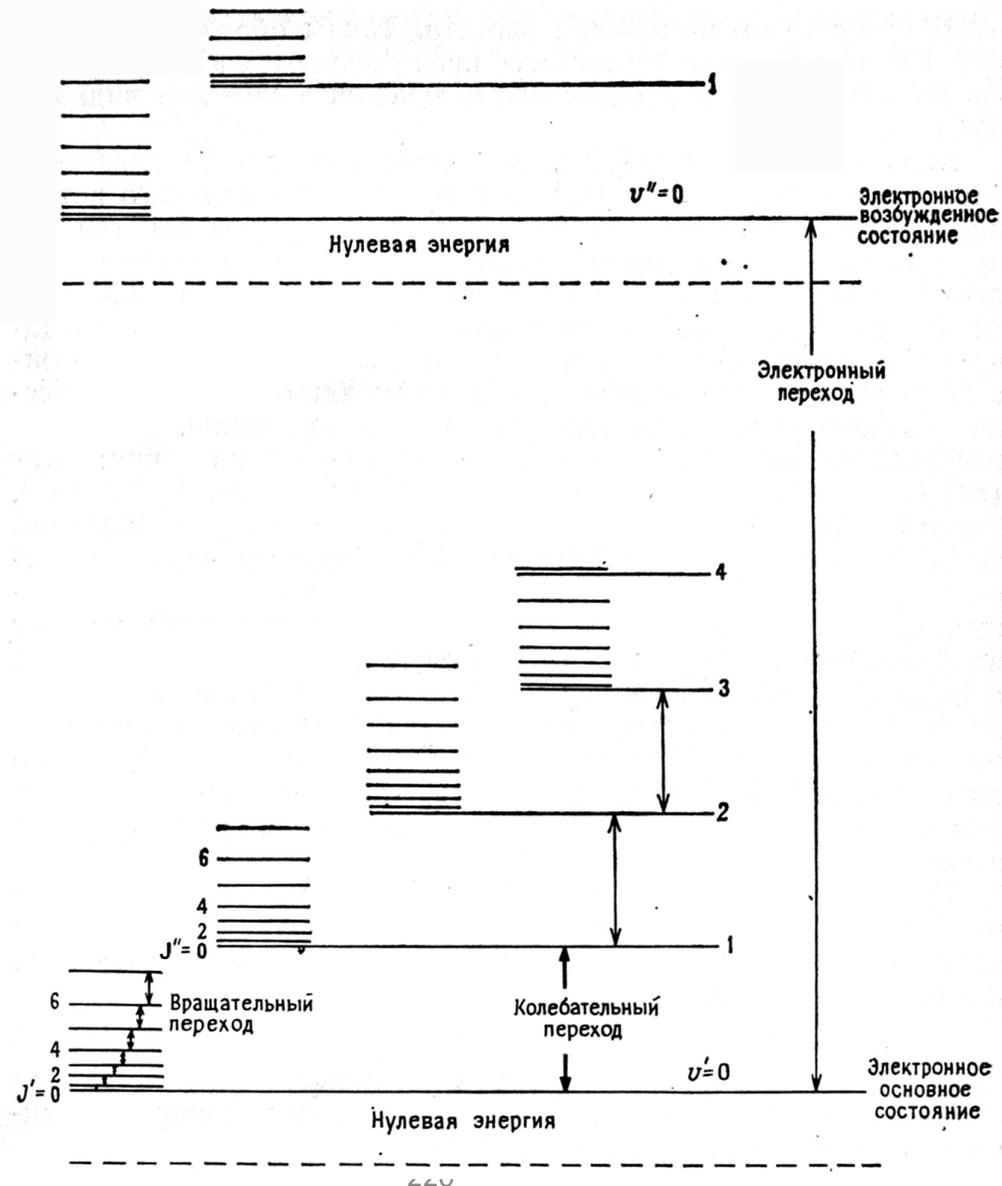
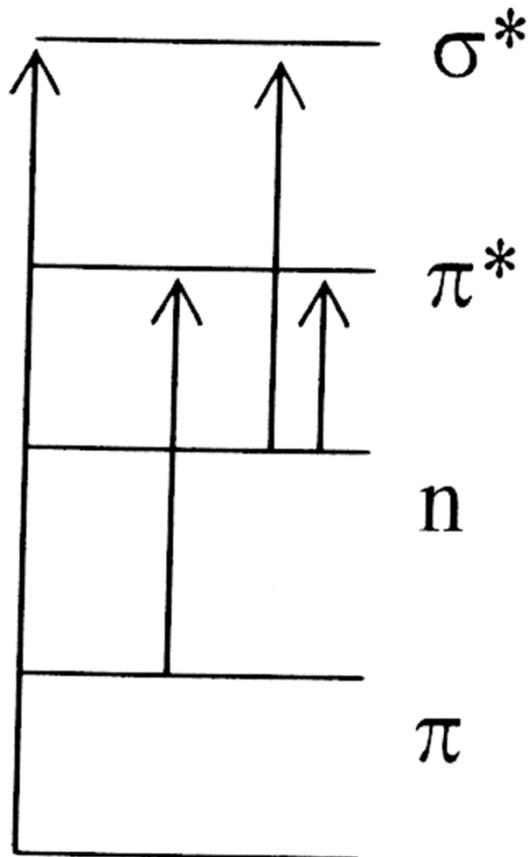


Схема переходов в молекуле.



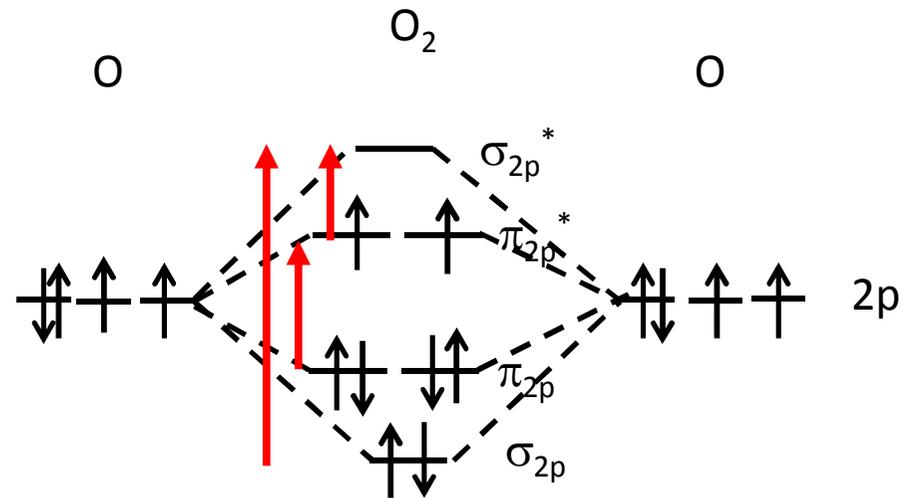
Вид спектроскопии	Природа энергетических уровней	Примерный интервал между энергетическими уровнями,		Примерная длина волны ЭМИ, нм
		кДж/моль	эВ	
<i>Электронная или видимая/УФ спектроскопия</i>	Электронные	$10^2 \div 10^3$	$1 \div 10$	$10^3 \div 10^2$
<i>Колебательная или инфракрасная спектроскопия (ИК)</i>	Колебательные	$1 \div 100$	$10^{-2} \div 1$	$10^5 \div 10^3$
<i>Вращательная или микроволновая спектроскопия</i>	Вращательные	$10^{-3} \div 10^{-1}$	$10^{-5} \div 10^{-3}$	$10^7 \div 10^5$
<i>Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)</i>	Спиновые состояния валентных электронов	$10^{-4} \div 10^{-2}$	$10^{-6} \div 10^{-4}$	$10^8 \div 10^6$
<i>Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР*)</i>	Спиновые состояния ядра атома	10^{-6}	10^{-8}	10^{10}

Схема электронных переходов в молекуле.



Порядок убывания энергии переходов

$$\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} > \Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} > \Delta E_{n \rightarrow \sigma^*} > \Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$$

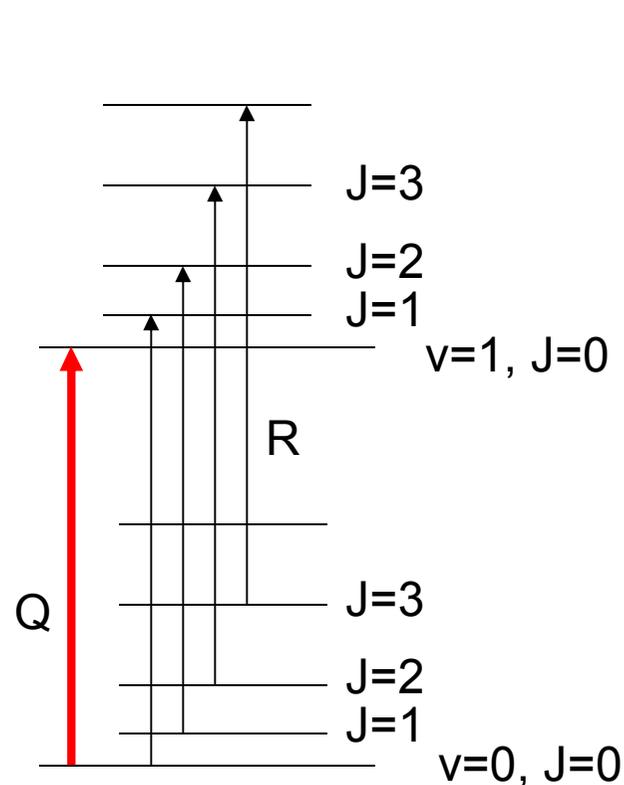
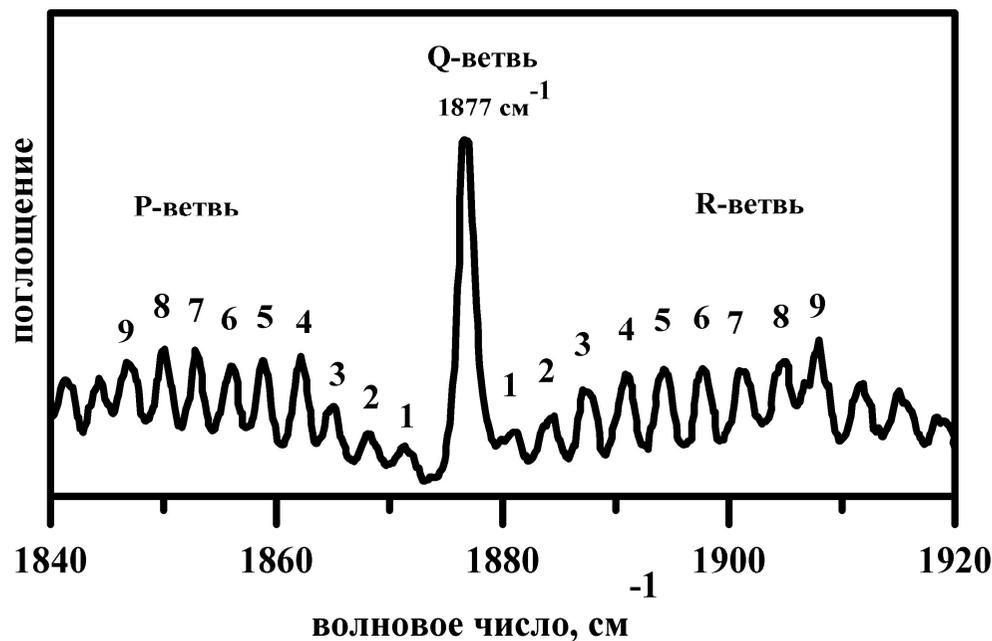


Колебательная 振动光谱 (инфракрасная ИК – infrared IR 红外光谱) спектроскопия

Длины волн и энергии фотонов отвечают инфракрасному излучению

红外辐射

Колебательно-вращательный спектр 振动 - 转动光谱 молекулы NO.



Число колебательных степеней свободы $3 \cdot 2 - 3 - 2 = 1$

Q-ветвь – увеличение колебат. кв. числа без изменения вращат., т.е. $\Delta j=0$

R-ветвь – то же, но $\Delta j=+1$

P-ветвь – то же, но $\Delta j=-1$

Частота колебания

$$E = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k - жесткость «пружины»
 $\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_2 + m_1)}$ приведенная масса.

Влияние массы

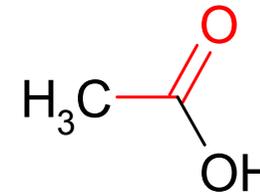
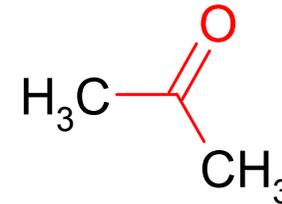
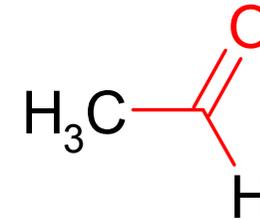
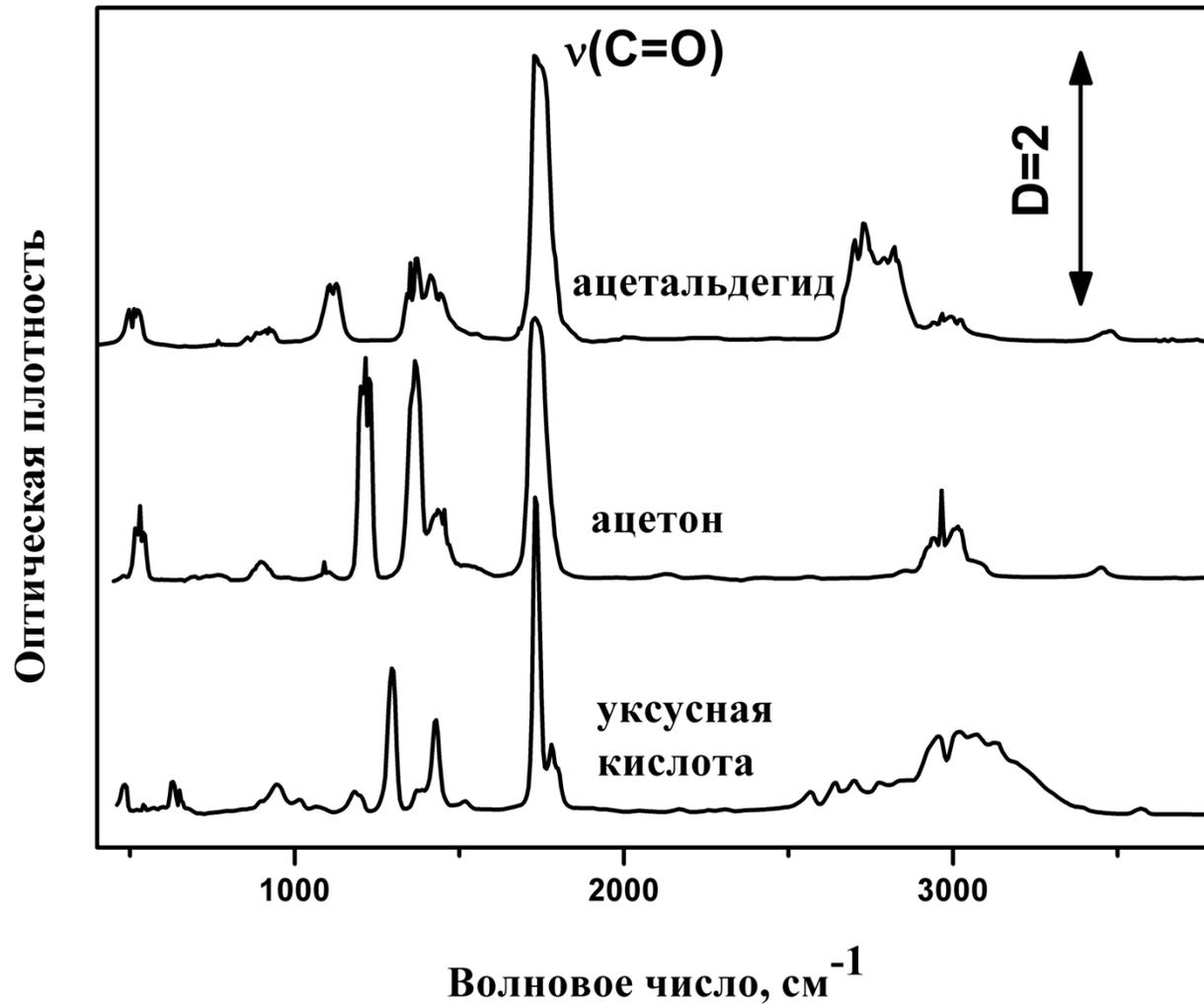
Молекула	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^3\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{37}\text{Cl}$
μ , а.е.м.	0,97	1,89	2,76	0,97
ω , см^{-1}	2886	2091	1739	2883

Влияние энергии связи

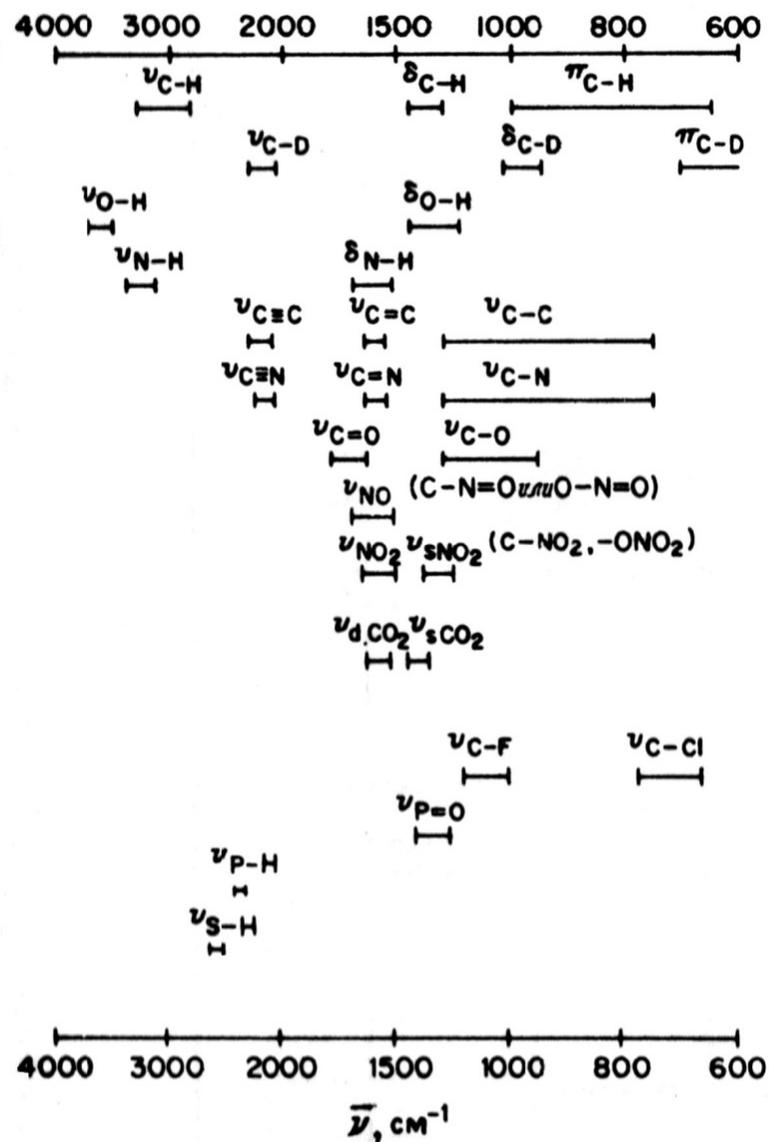
Молекула	$^1\text{H}^{19}\text{F}$	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{79}\text{Br}$	$^1\text{H}^{127}\text{I}$
μ , а.е.м.	0,95	0,97	0,99	0,99
$E_{\text{дисс}}$, эВ	5,87	4,48	3,79	3,09
ω , см^{-1}	2886	2091	1739	2883

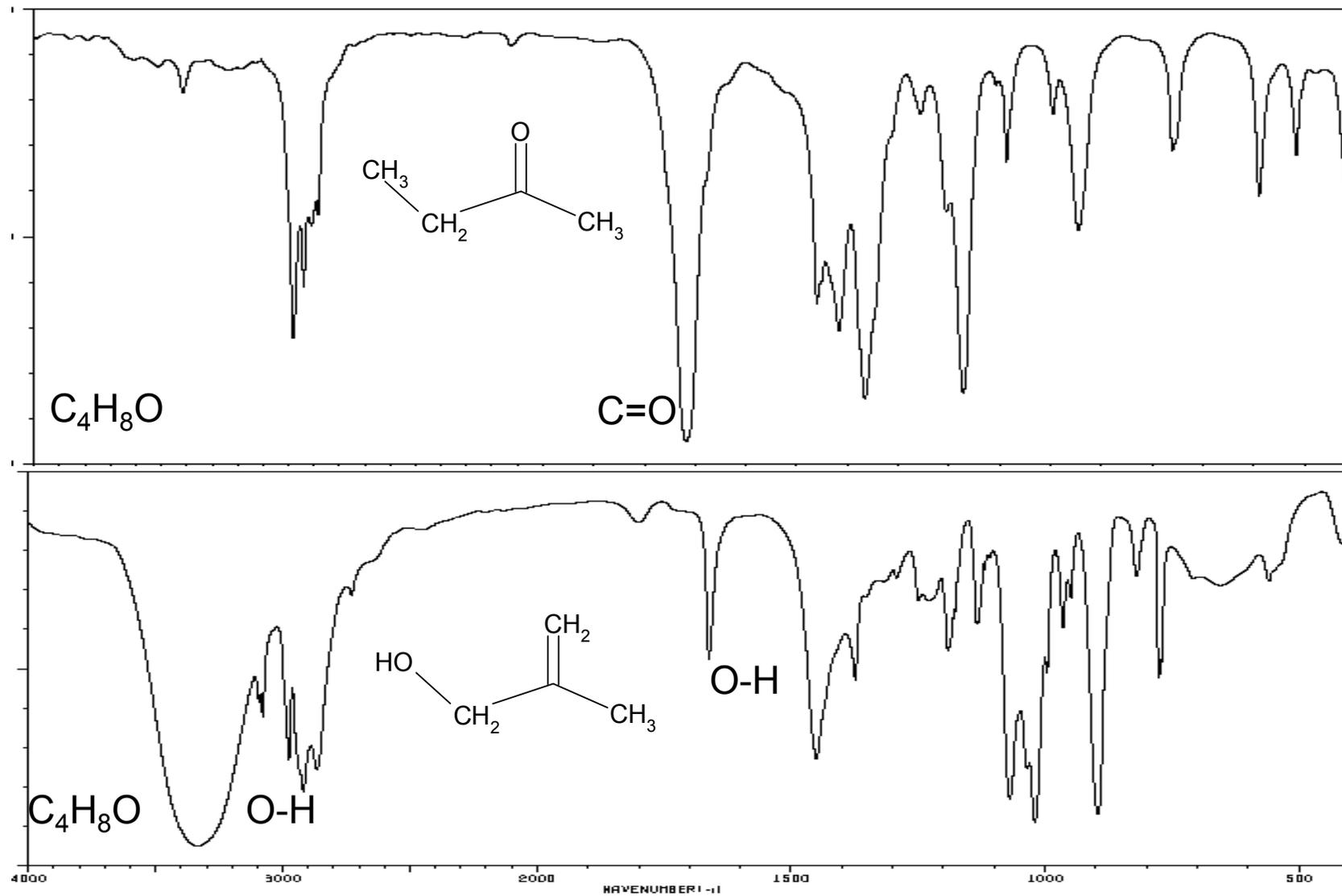
Многоатомные молекулы

$3n - 5(6)$ - много колебательных степеней свободы



Некоторые характеристические группы и их частоты в ИК спектроскопии органических соединений.





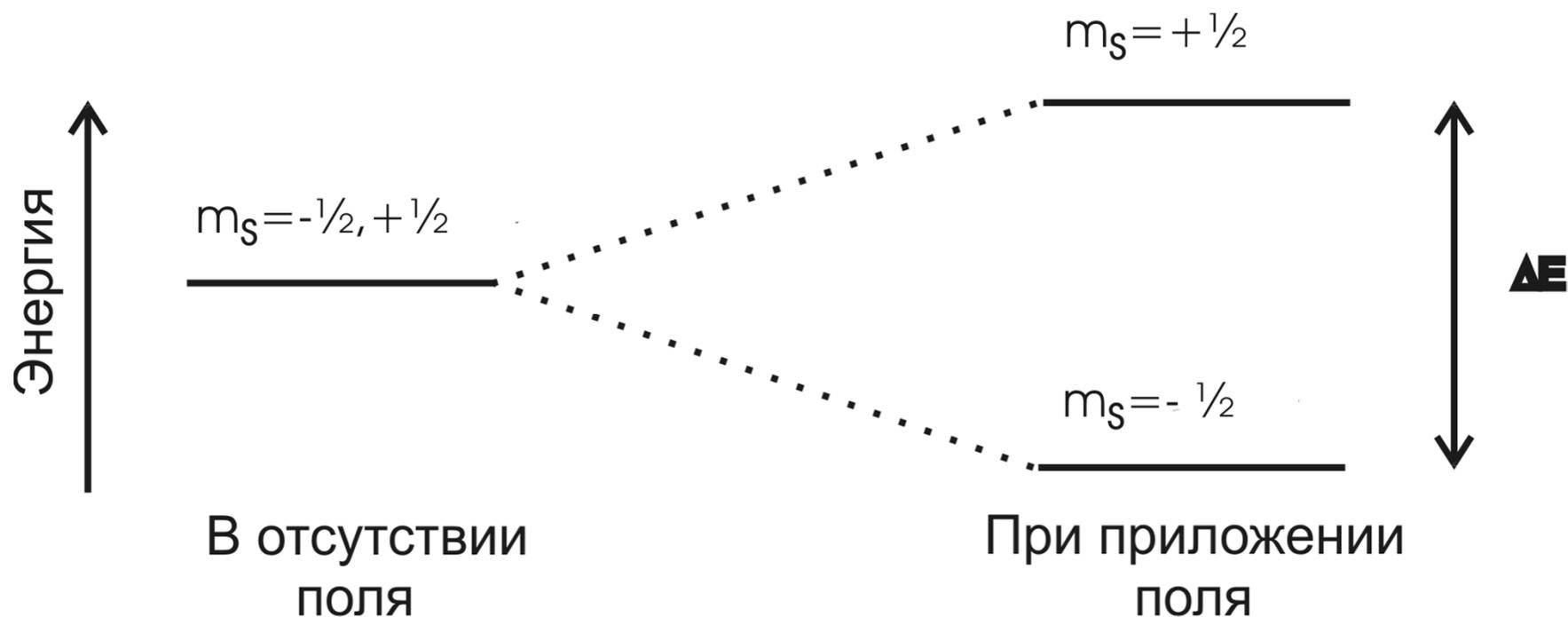
实验数据 - экспериментальный факт

Радиоспектроскопия

ЯМР и ЭПР

Взаимодействие излучения с веществом в магнитном поле 磁场

Расщепление спиновых уровней электрона в магнитном поле.

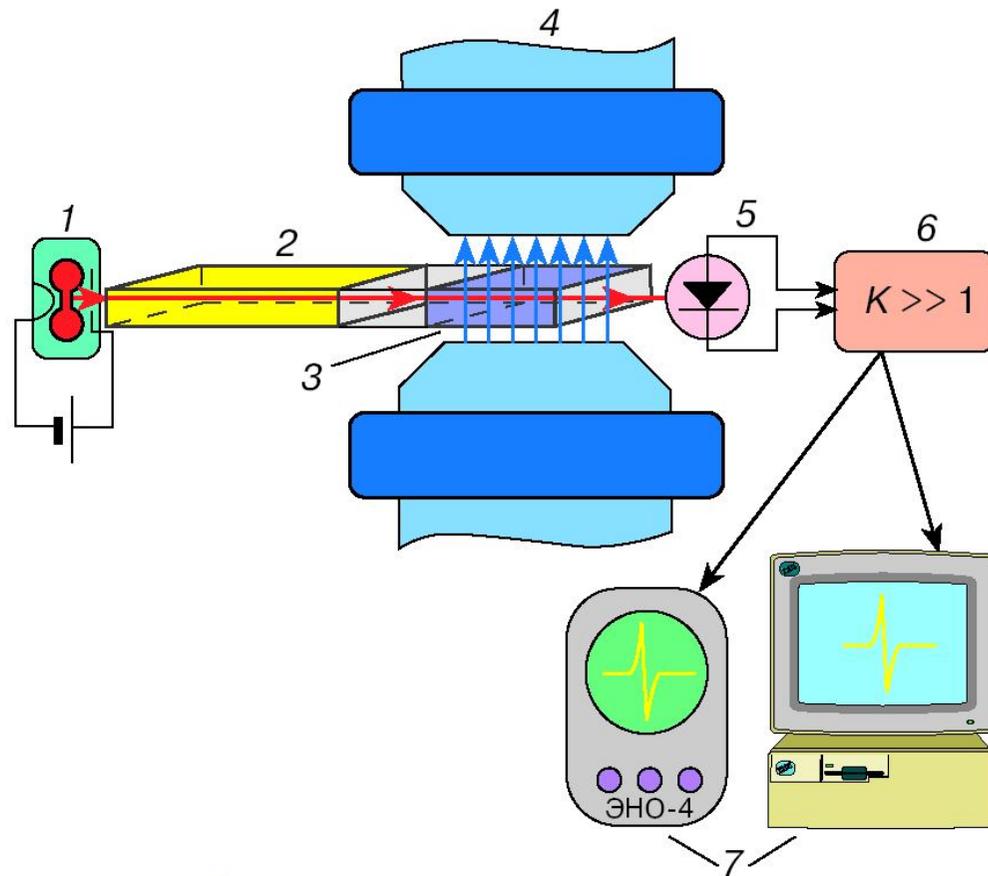


$$\Delta E = g\mu_B H = h\nu$$

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

电子顺磁共振

Устройство ЭПР спектрометра.

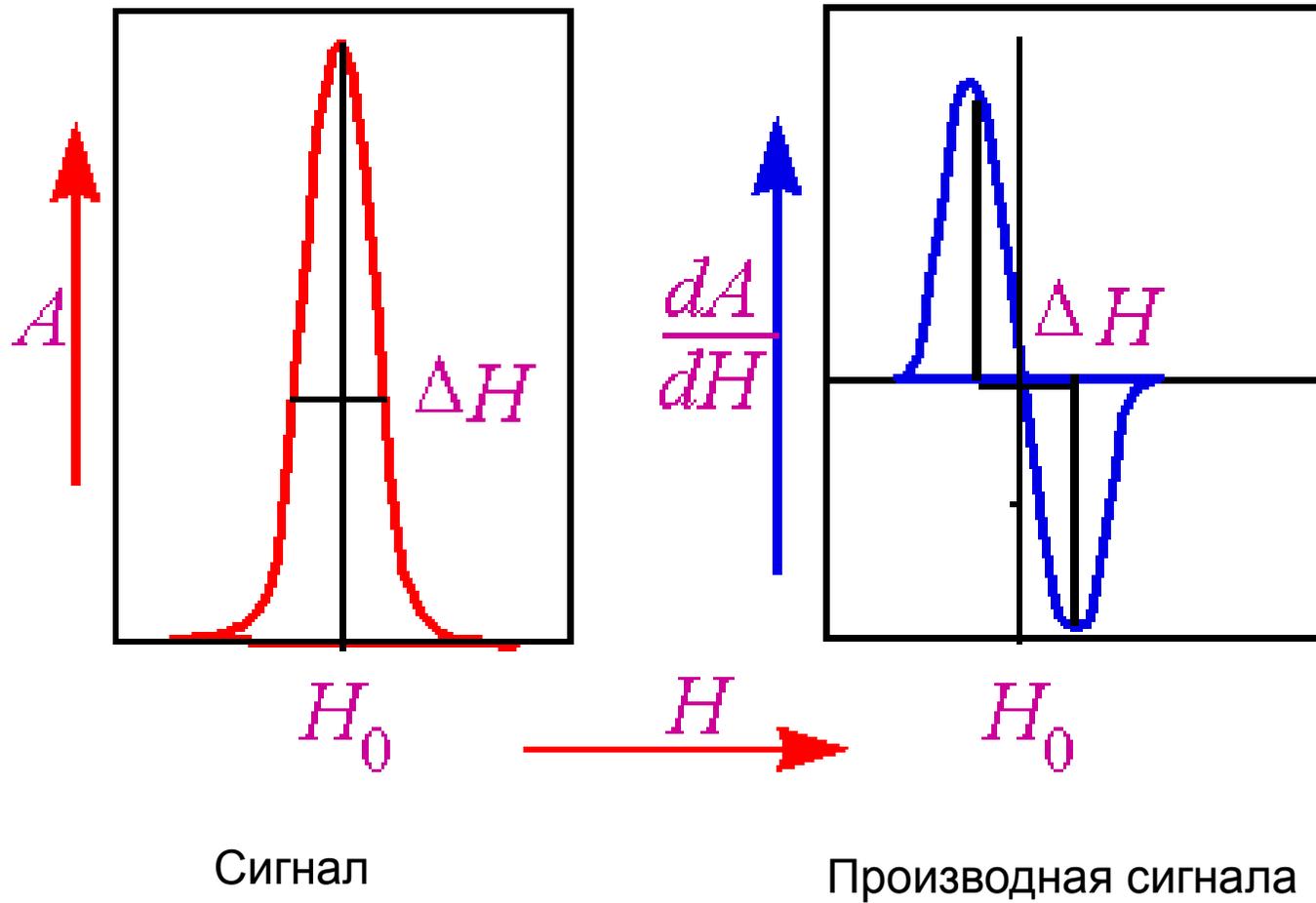


1 – источник излучения, 2 – волновод,
3 – резонатор с образцом,
4 – электромагнит,
5 – приемник излучения,
6 – усилитель,
7 – регистрирующее устройство

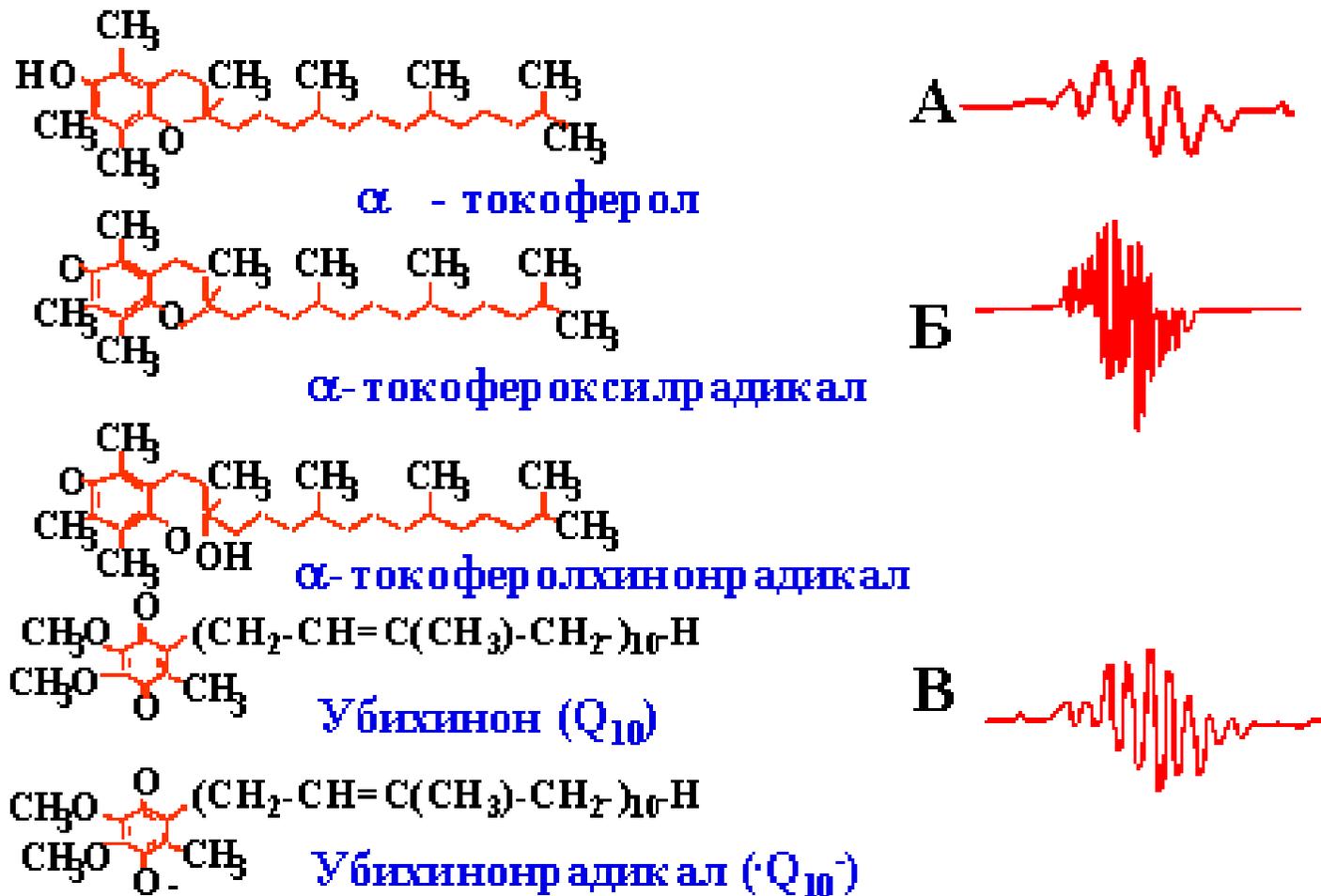
$$\Delta E = g\mu_B H = h\nu$$

В современных ЭПР спектрометрах
 $\nu \approx 100 \text{ ГГц} (10^{11} \text{ с}^{-1})$

ЭПР спектр электрона.



Примеры спектров ЭПР радикалов витаминов Е и D и их производных.

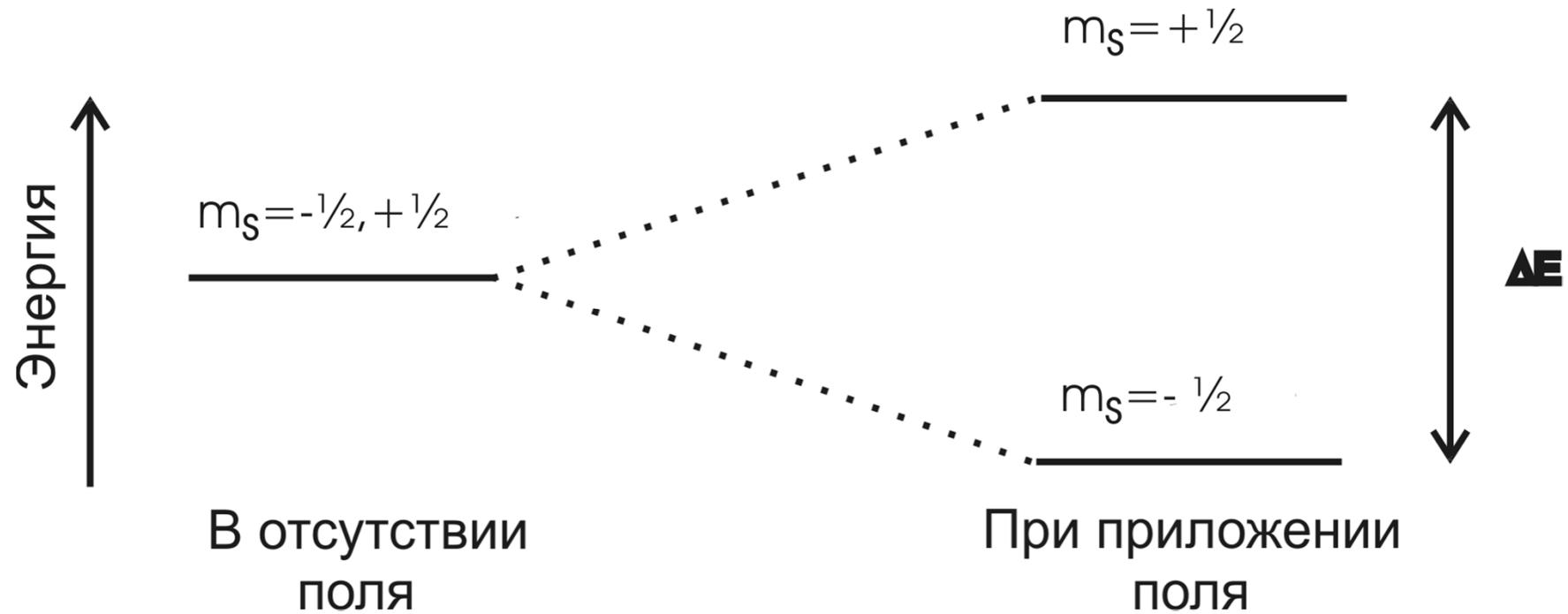


Радикал – частица, имеющая **неспаренные электроны**

原子团

未成对电子

Расщепление спиновых уровней протона в магнитном поле.



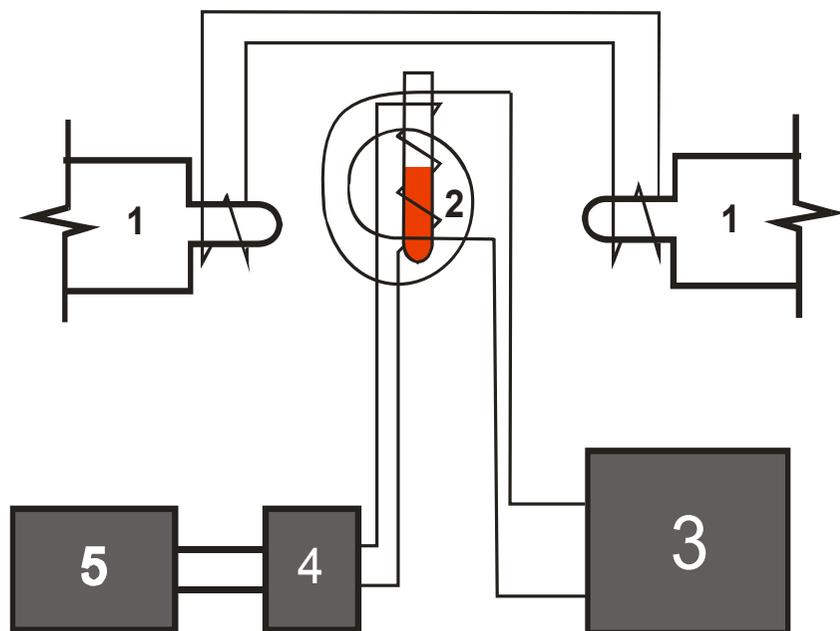
$$\Delta E = g\mu_I H = h\nu$$

Примеры ядер, для которых $S \neq 0$
 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{195}Pt

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

磁核共振

Схема спектрометра магнитного резонанса



- 1 - Магнит
- 2 - Образец
- 3 - Генератор радиочастоты
- 4 - Осциллограф или самописец
- 5 - Приемное и усилительное устройство

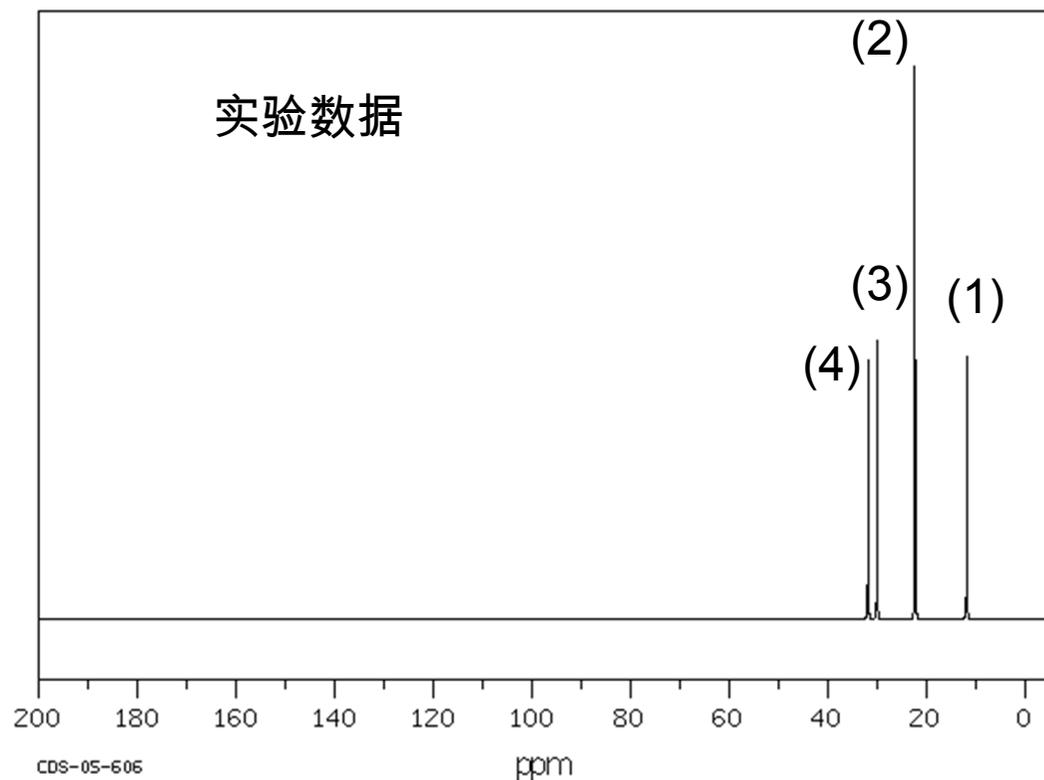


$$\Delta E = g\mu_I H = h\nu$$

В современных ЯМР спектрометрах
 $\nu = 300\text{-}600 \text{ МГц } (\approx 10^8 \text{ с}^{-1})$

Для каждого атомного ядра своя частота

Пример ^{13}C – ЯМР спектра



Химический сдвиг

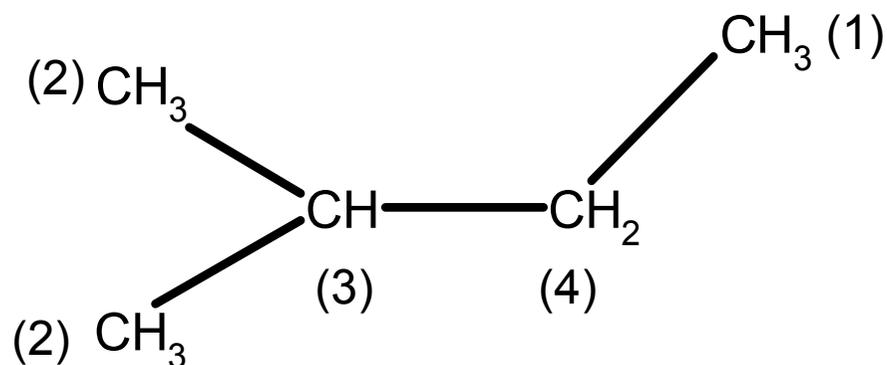
$$\delta = (\nu - \nu_0) / \nu_0$$

ν_0 – частота для стандартного соединения.

δ порядка 10^{-6}

1 миллионная доля

1 м.д. 1 ppm

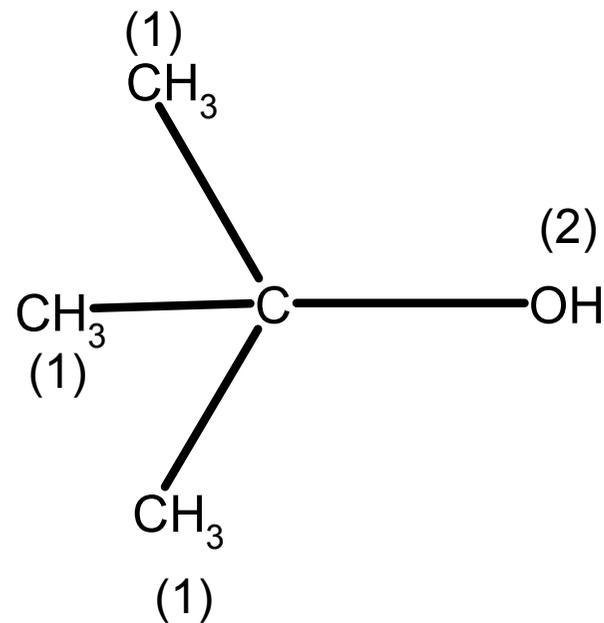
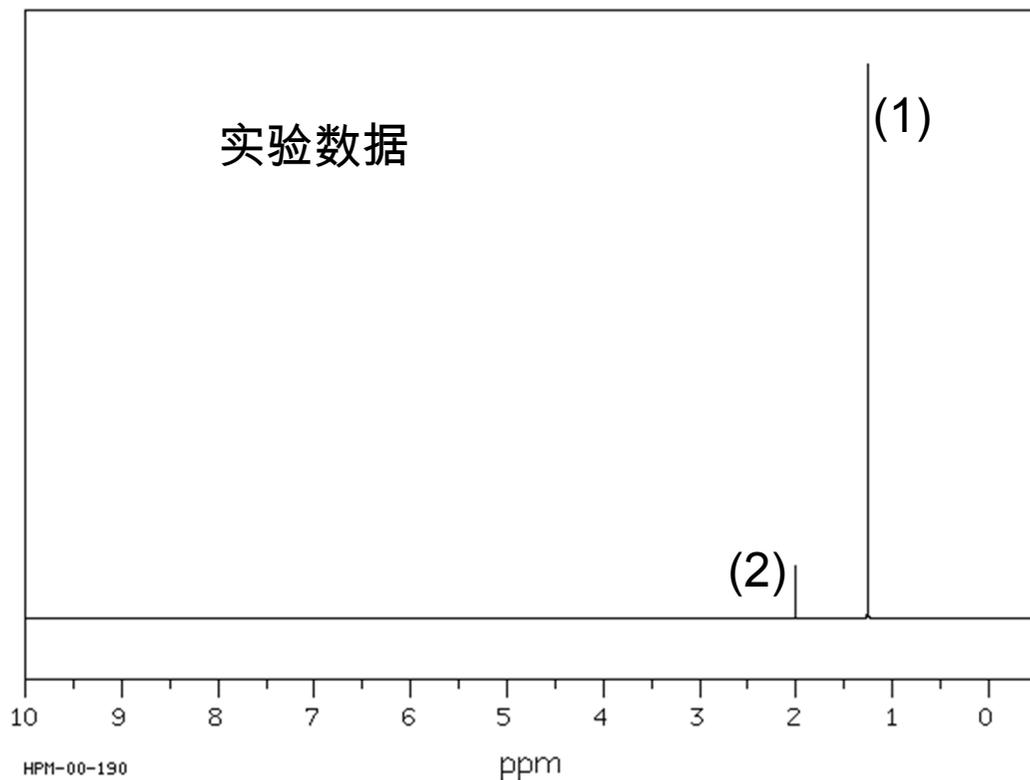


4 сигнала.

Отношение интенсивностей **1:1:2:1**

1:1:2:1

Пример ^1H – ЯМР спектра



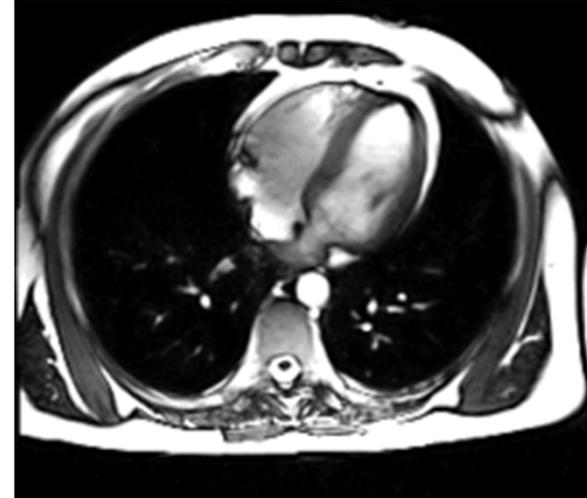
2 сигнала с соотношением интенсивностей 9 : 1

<http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/> - база данных спектров органических соединений

ЯМР в медицине – магнитно-резонансная томография (МРТ).



МРТ томограф



Наблюдение за работой сердца



МРТ изображение головы человека

Строение макроскопических систем

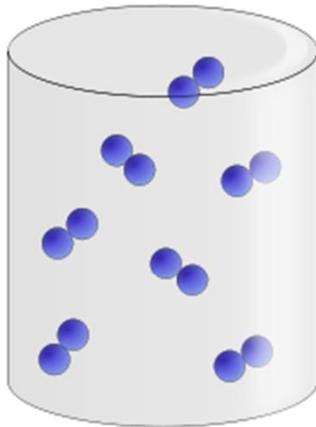
Параметры состояния системы
состав.

– давление, объем , температура,

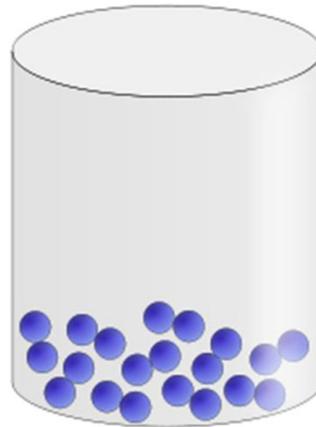
Уравнение состояния
параметры состояния.

– функция, связывающая между собой

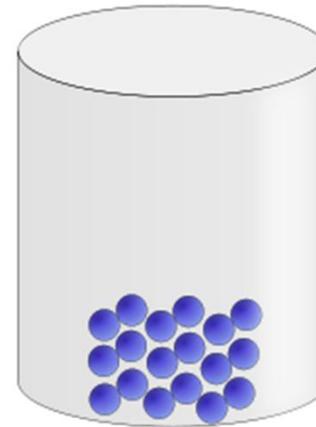
Основные агрегатные состояния вещества – газ, жидкость, кристаллическое



Газ



Жидкость



Твёрдое
тело

Газ - макросистема, в которой расстояния между частицами много больше размера частиц. Объем макросистемы в целом много больше, чем суммарный объем частиц в В-Д-В радиусах атомов. Не сохраняет объем и форму.

Идеальный газ 理想气体 – частицы (атомы или молекулы) рассматриваются как материальные точки, взаимодействующие только при соударениях.

Уравнение состояния идеального газа
Уравнение Менделеева - Клайперона

$$PV = n RT$$

P – давление, V – объем, n – количество вещества в молях, T – температура (K),
R – универсальная газовая постоянная.

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль}) = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{K} \cdot \text{моль})$$

Реальный газ 实际气体

В большинстве случаев уравнение Менделеева – Клапейрона достаточно.

При высоких давлениях (или при низких температурах) приходится учитывать

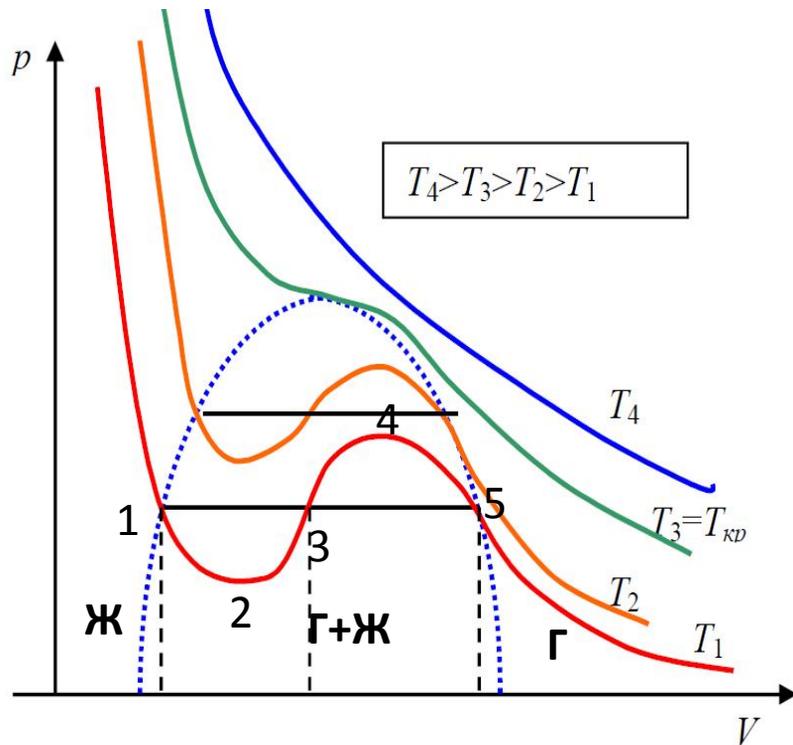
1. Объем, занятый частицами
2. Силы межмолекулярного взаимодействия

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(P + a/V^2) (V - nb) = n RT$$

a и b – константы, b – поправка, учитывающая объем молекул, a – поправка, учитывающая их взаимодействие

Уравнение состояния реального газа (Ван-дер-Ваальса).



T_4 – только газ.

T_3 – критическая температура

T_1 - справа до точки 5 только газ.

Прямая 5–3–1 - конденсация газа при постоянном давлении.

Одновременно и газ и жидкость.

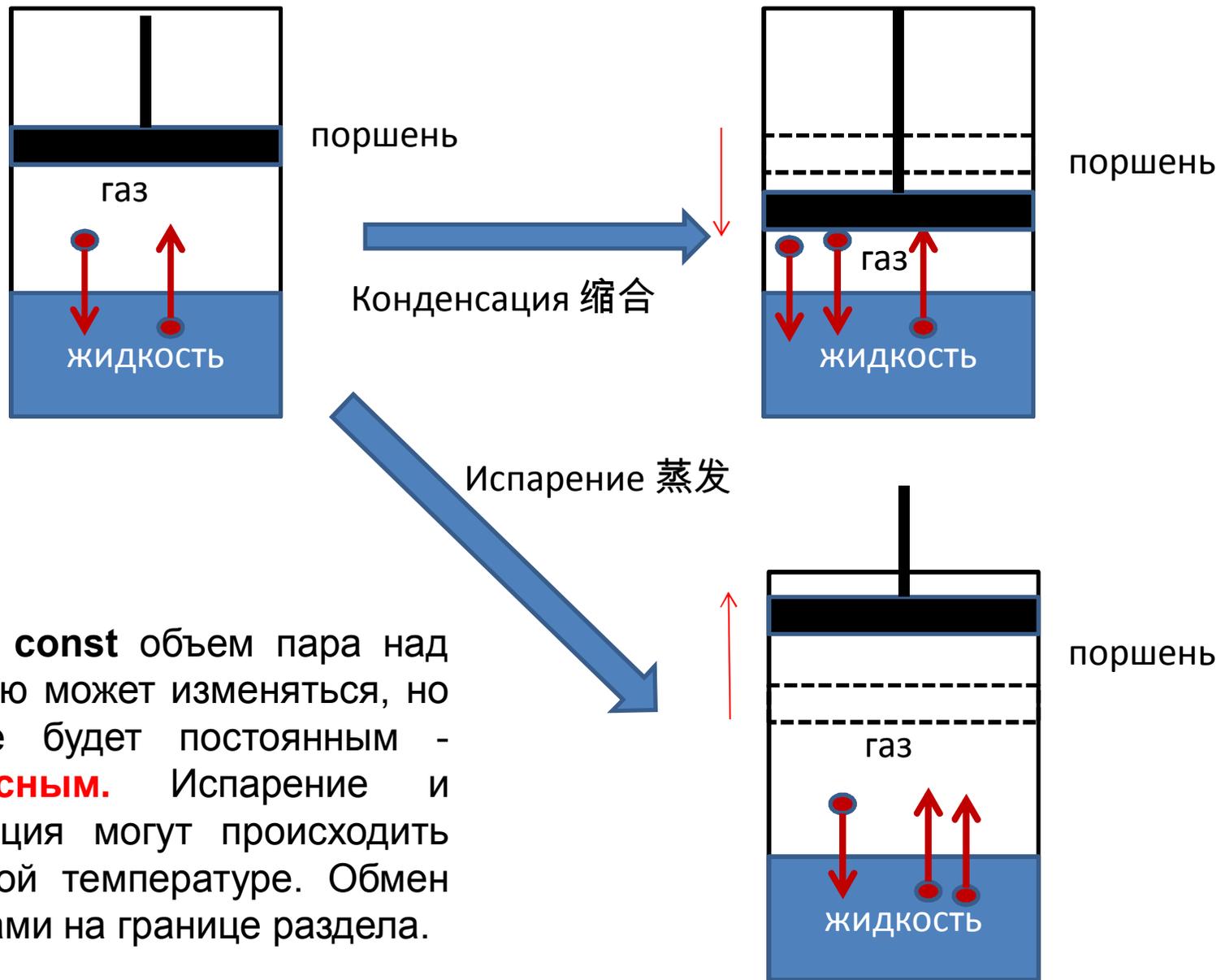
Слева от точки 1 – только жидкость.

Жидкость

Расстояние между частицами сравнимо с размером частиц. Отсутствует дальний порядок – нет упорядоченного расположения частиц по всему объему жидкости. Может присутствовать ближний порядок – упорядочение соседних частиц. Жидкость можно считать несжимаемой. Расстояние между частицами близко к ВДВ – расстояниям, уменьшение объема приводит к резкому возрастанию сил отталкивания (β/r^{12}). **Объем постоянный.**



При наличии свободного объема – молекулы вещества в жидком состоянии всегда находится в динамическом равновесии с молекулами, находящимися в газовой фазе.



При $T = \text{const}$ объем пара над жидкостью может изменяться, но давление будет постоянным - **равновесным**. Испарение и конденсация могут происходить при любой температуре. Обмен молекулами на границе раздела.

Температура кипения

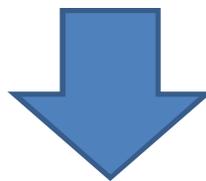
Кипение 沸腾 – испарение жидкости, происходящее по всему объему жидкости. В объеме идет образование пузырьков пара. Процесс будет происходить только при температуре, когда $p_{\text{пара}} = p_{\text{внешнее}}$.

Температура кипения 沸点 – температура при которой **равновесное давление пара равно внешнему давлению на жидкость**.

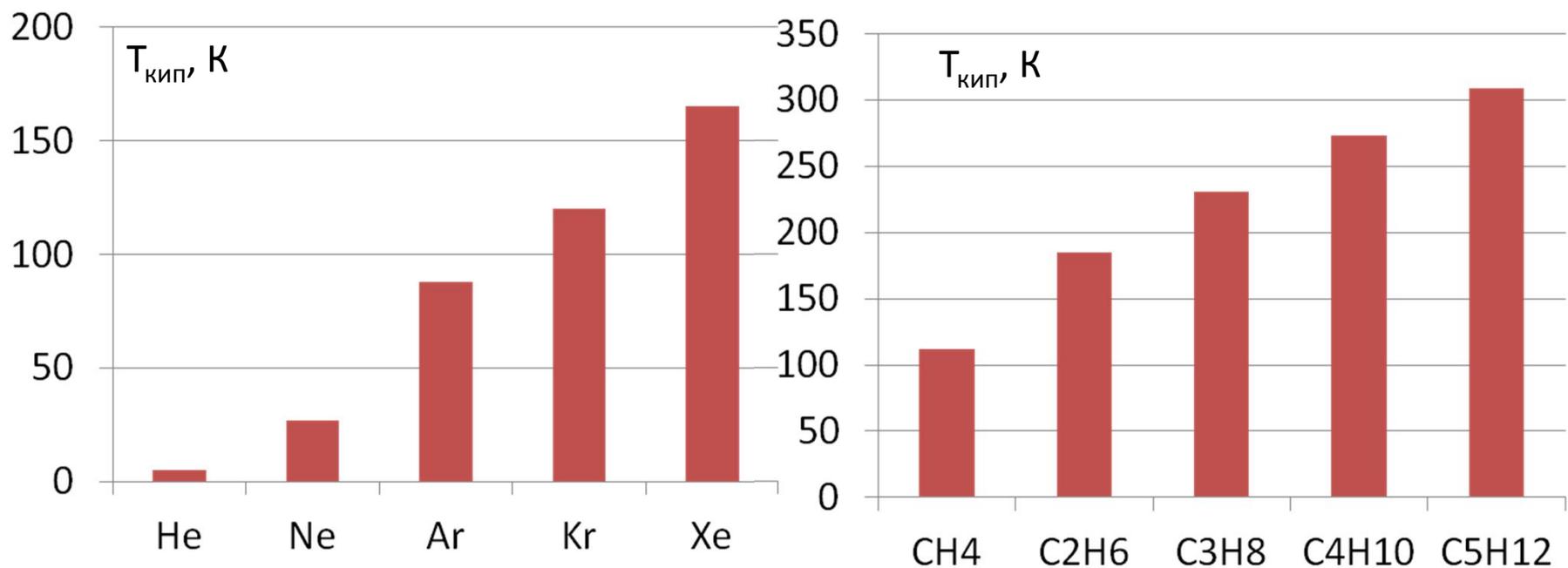
В справочниках – для атмосферного давления. 1 атм = 101,3 кПа.

Температура кипения – качественная характеристика межмолекулярных взаимодействий в жидкости.

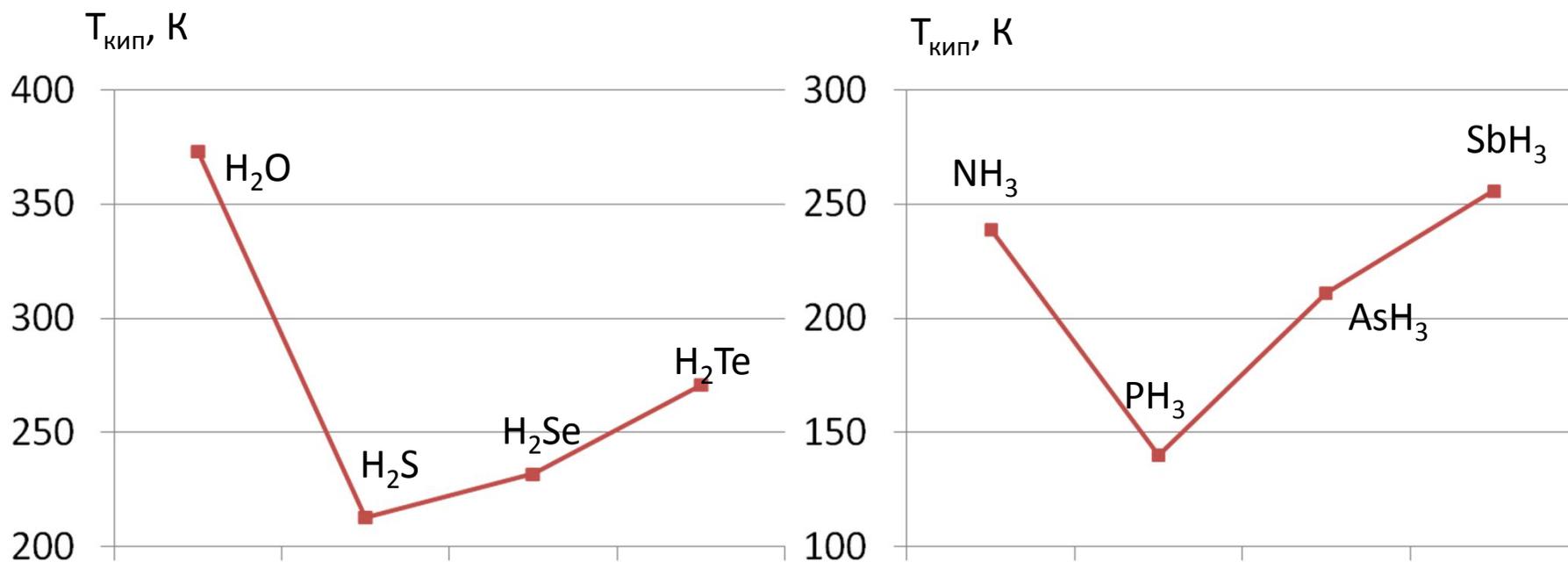
Чем сильнее межмолекулярные взаимодействия (притяжение), тем меньше молекул при заданной температуре будет переходить в газовую фазу.



Выше температура, которая необходима для достижения давления 1 атм.



В обоих случаях растёт масса частиц – увеличиваются неспецифические (диполь-дипольные, ВДВ) взаимодействия.



Специфические взаимодействия в H_2O и NH_3

водородная связь

Далее $T_{\text{кип}}$ растет, так как растет масса молекул и увеличивается $E_{\text{ВДВ}}$

Молекула	M_r , г/моль	$T_{\text{кип}}$, С	Тип взаимодействий между молекулами
C_3H_8	44	-42	Дисперсионные
C_3H_6	42	-48	
CH_3Cl	50,5	-24	Дисперсионные + индукционные + ориентационные
$(CH_3)_2O$	46	-25	
$C_2H_5NH_2$	45	-17	Все типы ВДВ взаимодействий + водородная связь
C_2H_5OH	46	+78	
$HCOOH$	46	+101	

Масса молекул примерно одинакова,
но разные типы межмолекулярных взаимодействий

Твердое тело

Жидкость

Ближний порядок

Произвольная ориентация молекул

Изотропия свойств.

Аморфное состояние

(быстро застывшая жидкость)

Ближний порядок

Произвольная ориентация молекул

Изотропия свойств

Отсутствие определенной температуры
плавления

Кристаллическое

Дальний порядок

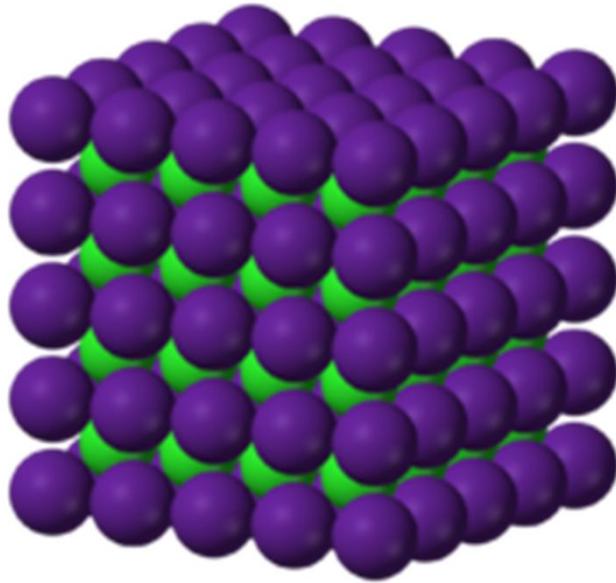
Одинаковая ориентация молекул

Анизотропия свойств

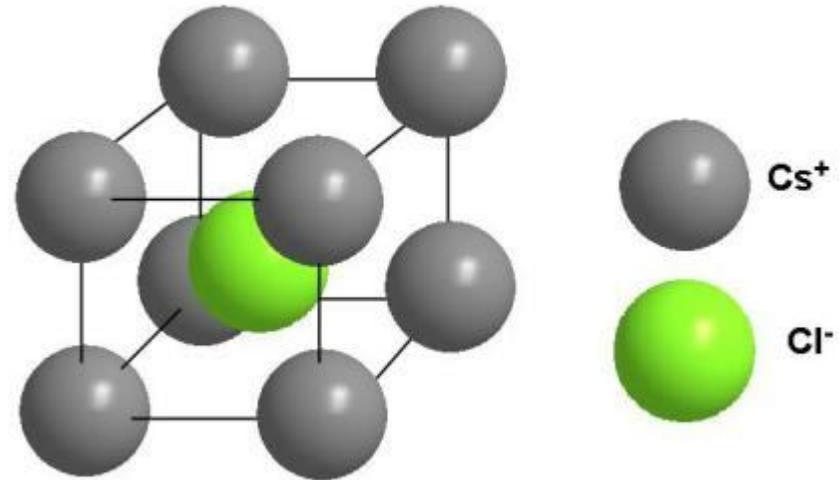
Характеристическая температура
плавления

Кристаллическая структура – строго упорядоченное расположение частиц (атомов, ионов, молекул) во всем объеме вещества. Расположение частиц в кристалле периодически повторяется.

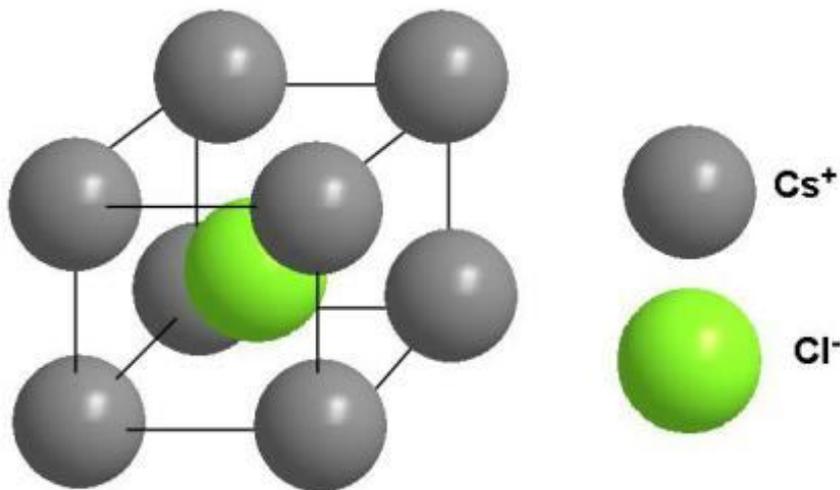
Элементарная ячейка – минимально возможный элемент кристаллической структуры, повторение которого по координатам (x,y,z) позволяет построить структуру кристалла в целом.



CsCl - структура



CsCl – элементарная ячейка



На один анион Cl^- приходится один катион Cs^+ , а на картинке их восемь? Что не так?

Каждая грань куба принадлежит двум соседним ячейкам,
Каждое ребро куба принадлежит четырем соседним ячейкам.
Каждая вершина куба принадлежит 8 соседним ячейкам одновременно.

Параметры элементарной ячейки

1. Геометрические - форма (куб, ромб, параллелепипед), длины ребер и углы между ними.
2. Число формульных единиц (атомов, молекул, ионов) каждого типа, приходящихся на одну ячейку.

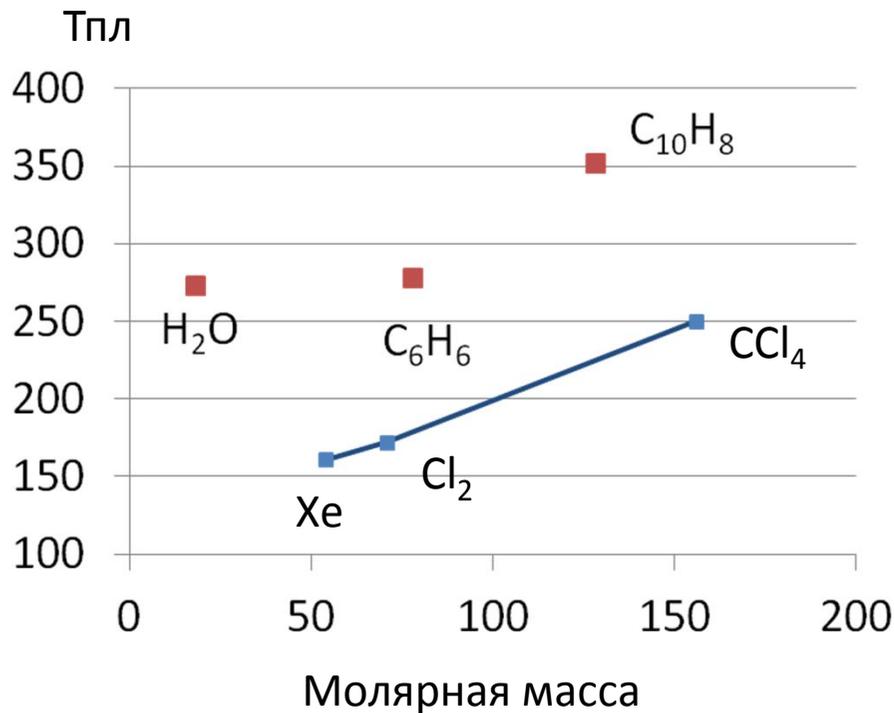
Классификация кристаллических решеток

Самое важное – тип взаимодействия между **структурными единицами 结构单元** (атомами, молекулами, ионами)

Энергия кристаллической решетки – энергия, которую надо затратить, чтобы разделить на бесконечное расстояние структурные единицы (атомы, молекулы, ионы).

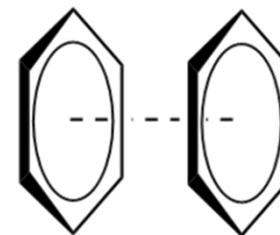
Молекулярные решетки

Взаимодействие между **структурными единицами** (атомами или молекулами) – Ван-Дер-Ваальсово или специфические нековалентные взаимодействия.



Температура плавления (Т – Ж) – качественная характеристика взаимодействий между структурными единицами в кристалле.

H₂O – сильные водородные связи. Бензол (C₆H₆), нафталин (C₁₀H₈) – π-стэкинг (π-stacking)



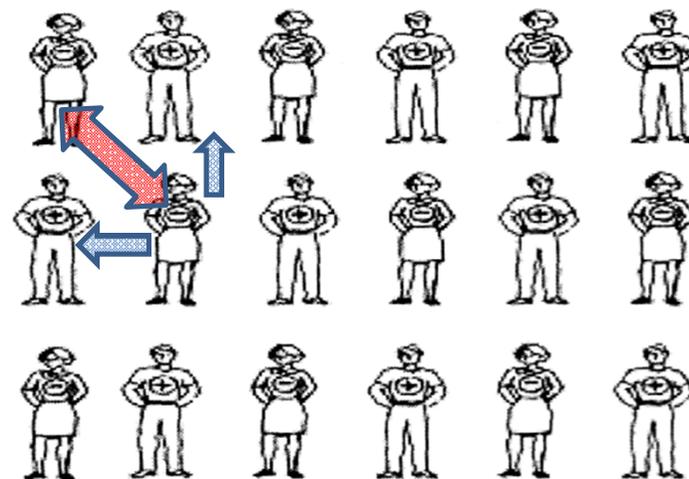
Ионные решетки

Структурными единицами являются ионы (катионы и анионы).
Взаимодействие электростатическое.
Примеры - CsCl, NaCl

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2}{2 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

$$1,1 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 7,4 \text{ эВ}$$

Электростатическое взаимодействие двух ионов сравнимо с энергией ковалентной связи и существенно больше энергии ВДВ взаимодействий.



Притяжение



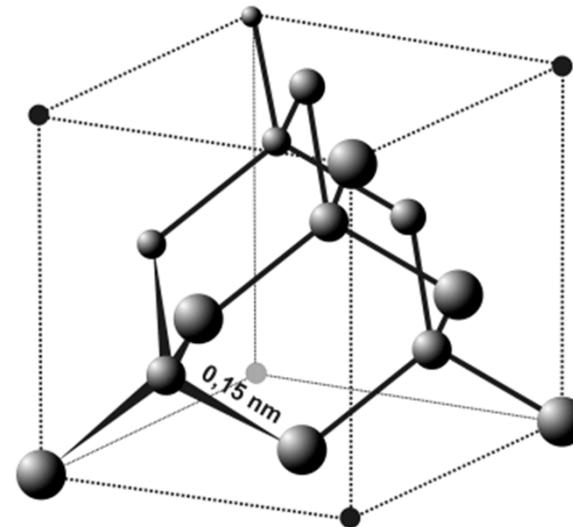
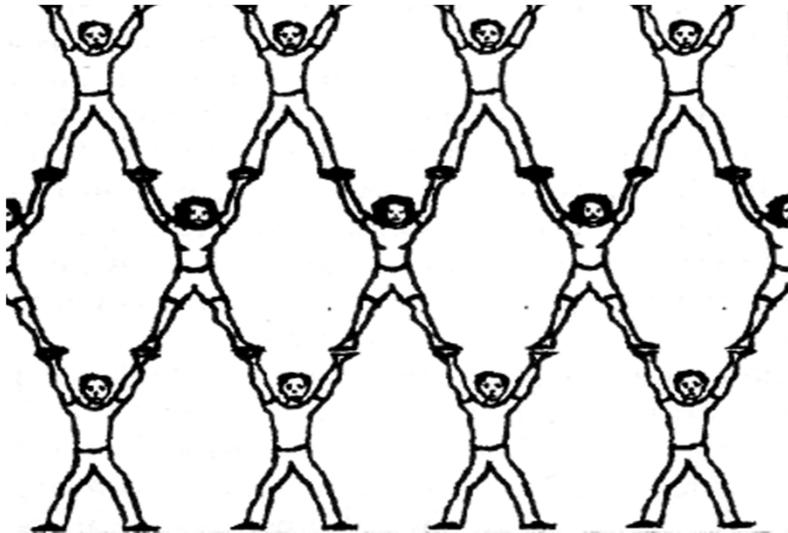
Отталкивание

Направленных связей нет. Каждый ион взаимодействует со всеми остальными ионами.

Ковалентные решетки.

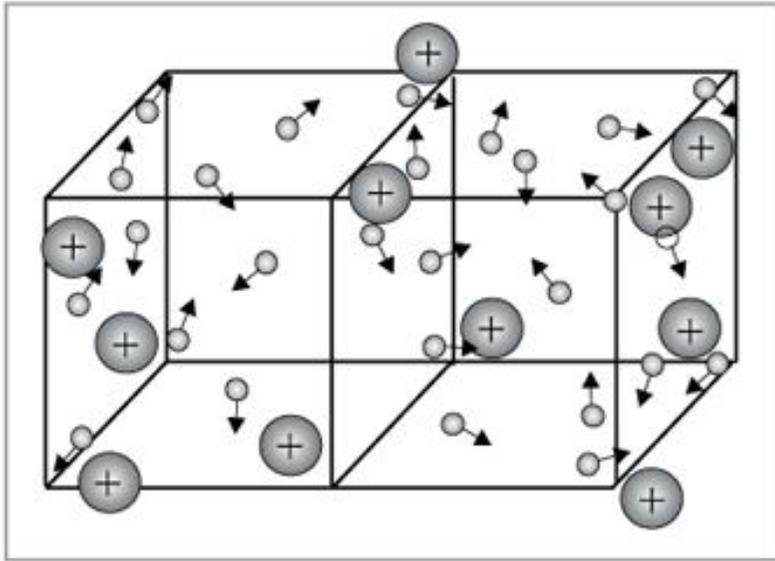
Структурными единицами являются атомы, образующие ковалентные связи.

Кристалл, как одна большая молекула. Примеры - алмаз, кварц (SiO_2)



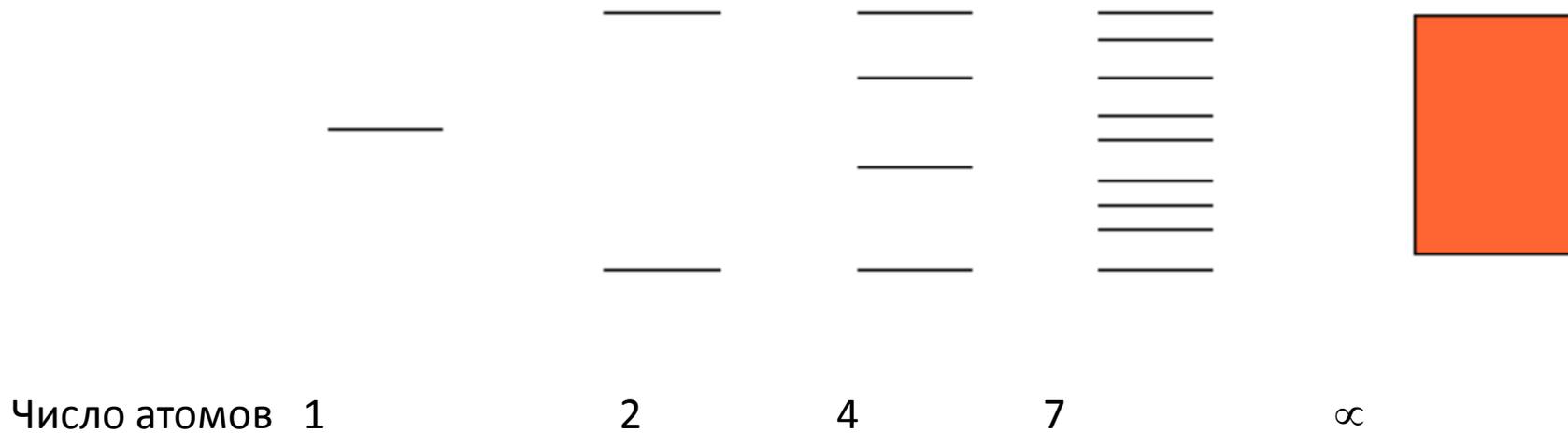
Энергия кристаллической решетки – очень высокая, поскольку связь между структурными единицами ковалентная

Металлические решетки



В узлах решетки находятся катионы металлов, валентные атомные орбитали которых образуют единую систему многоцентровых молекулярных орбиталей. «Электронное облако».

Энергия МО



Молекулярные решетки

1. Относительно низкие температуры плавления (как правило < 200 С)
2. Низкая механическая прочность
3. Растворяются в неполярных растворителях
4. Пластичность (нет направленных связей)

Ковалентные решетки

1. Высокие температуры плавления
2. Высокая механическая прочность
3. Плохо растворимы
4. Хрупкость

Ионные решетки

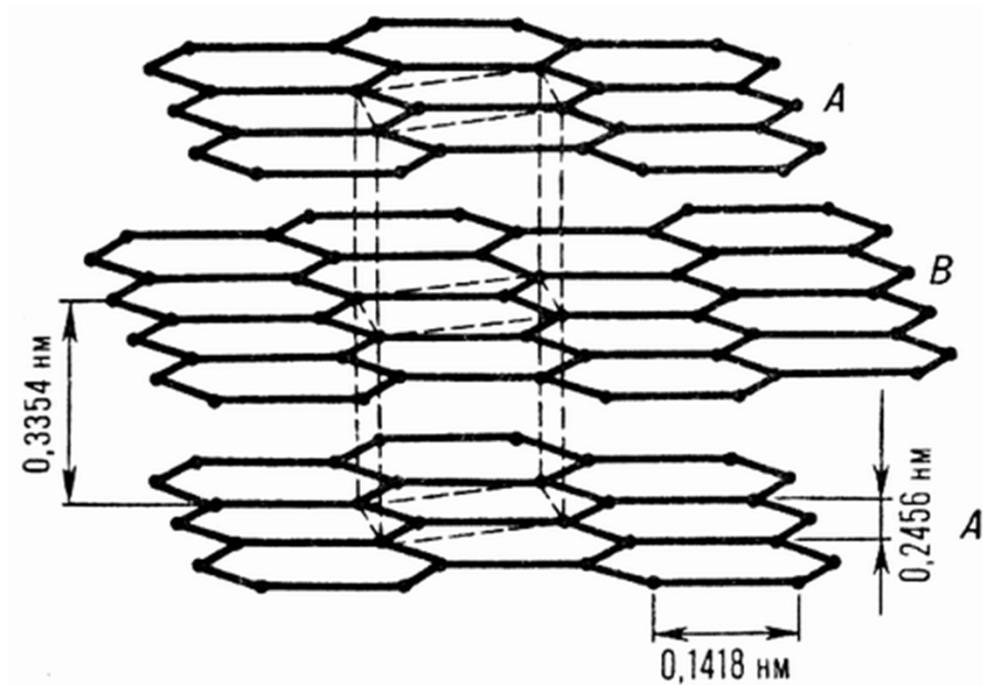
1. Относительно высокие температуры плавления
2. Высокая механическая прочность
3. Растворяются в полярных растворителях (сольватация)
4. Пластичность

Металлические решетки

1. Высокие температуры плавления
2. Высокая механическая прочность
3. Плохо растворимы.
4. Электропроводность

Промежуточные типы решеток

Графит

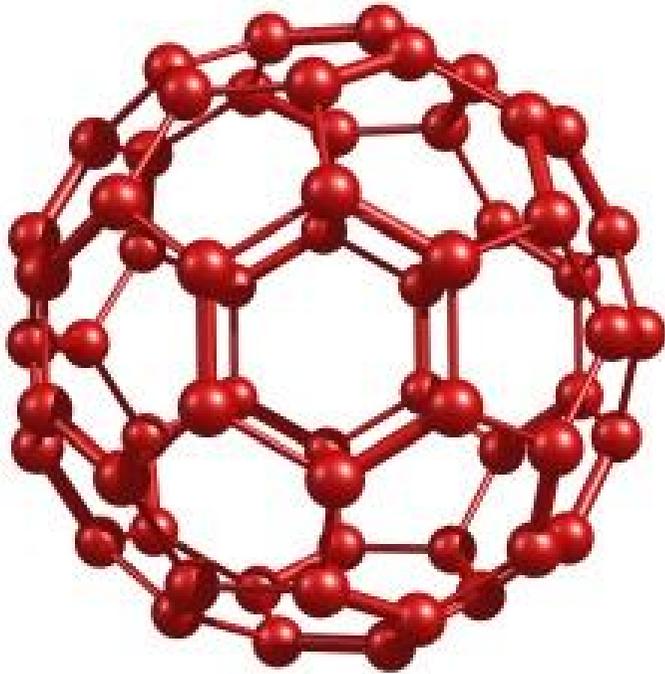


Слои – ковалентные связи (σ -связи) + единое электронное облако (π - орбитали)

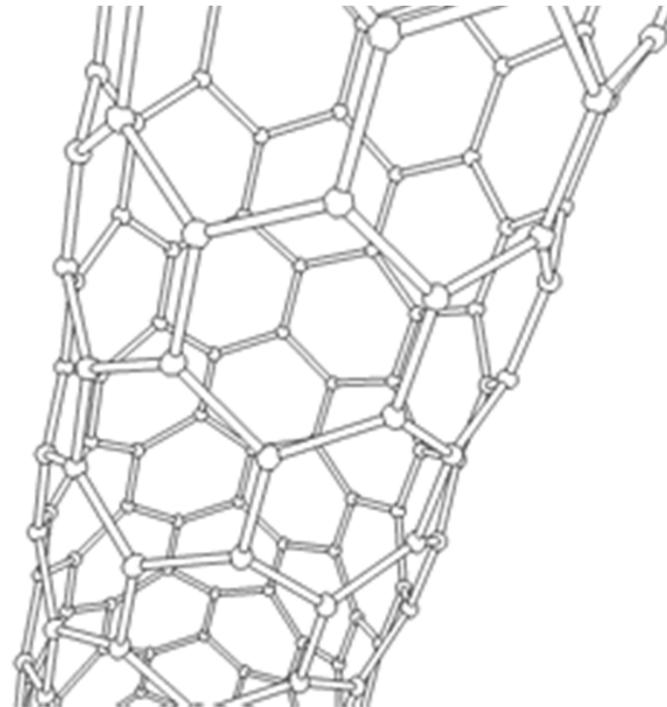
Между слоями – дисперсионное взаимодействие.

Проводит электрический ток – «металличность» решетки.

Аллотропные формы углерода.



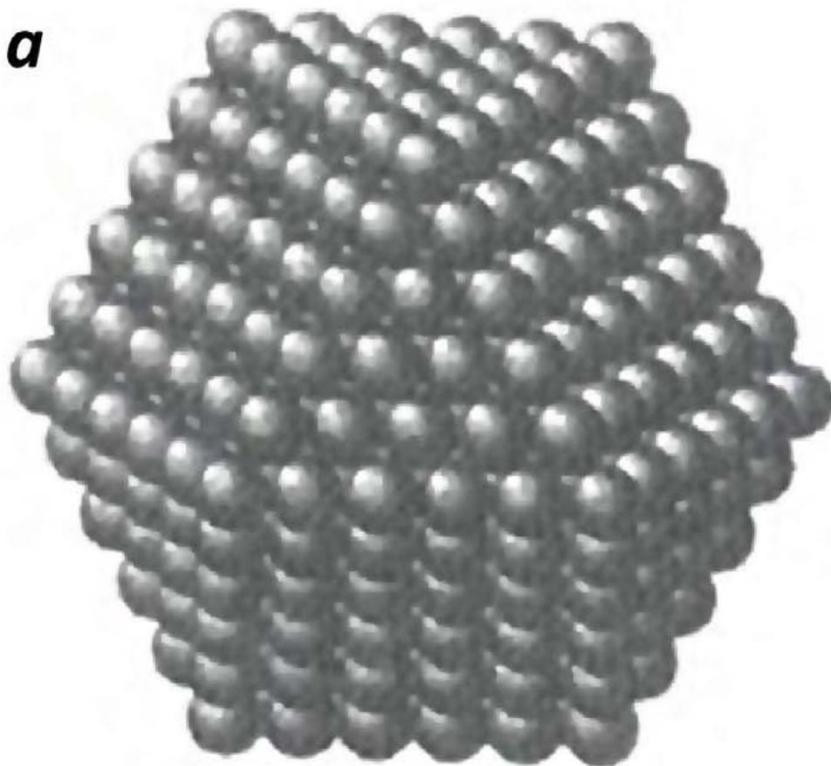
Фуллерен C₆₀



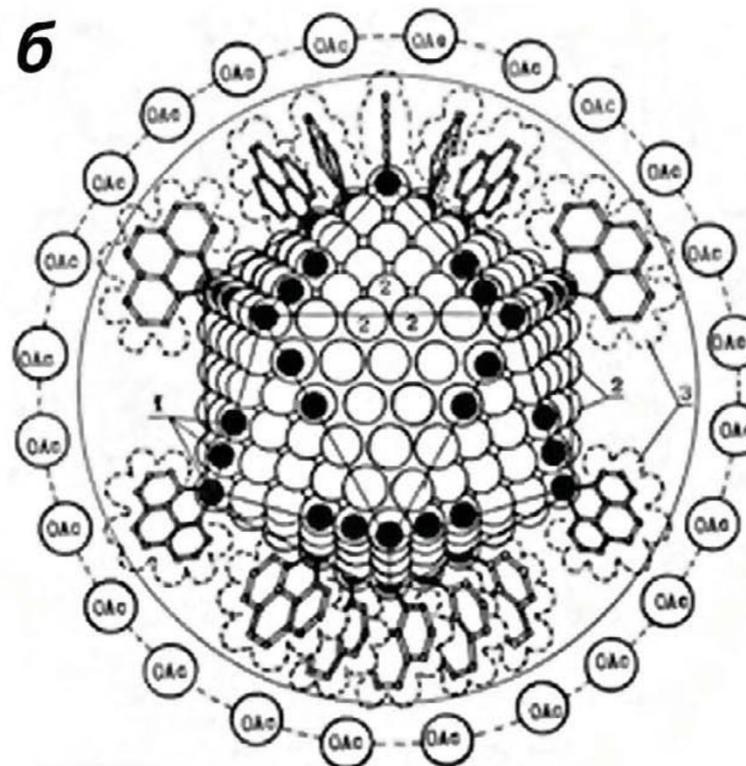
Нанотрубка

Мегакластеры – переход от молекул к кристаллам

a



б



$\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{O}_2)_{160}(\text{OAc})_{180}$ еще молекула или уже кристалл?

Растворы.

Раствор – однородная макросистема, состоящая из нескольких компонентов.
Принципиально – переменный состав

Агрегатное состояние любое – твердый, жидкий, газообразный.

Любая смесь газов является раствором по определению.

$$p_i = n_i RT/V$$

$$P_{\text{общ}} = \sum p_i = \sum n_i RT/V$$

Парциальное давление газа – давление любого из компонентов газового раствора

Воздух – примерно 78 % N₂, 21 % O₂, 1 % Ar (по молям)

При общем давлении 1 атм:

$$P(\text{N}_2) = 0,78 \text{ атм}, P(\text{O}_2) = 0,21 \text{ атм}, P(\text{Ar}) = 0,01 \text{ атм}.$$

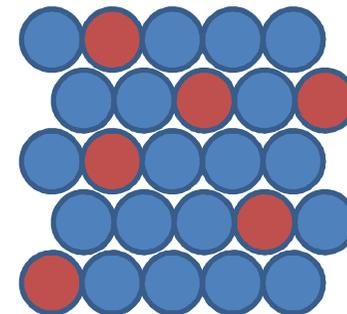
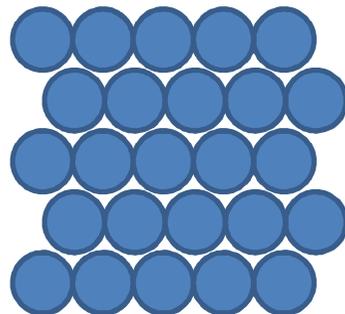
Твердые растворы

Кристаллические (или твердые аморфные) вещества переменного состава, состоящие из нескольких компонентов и сохраняющие однородность при изменении соотношения компонентов в определенных пределах.

Сплавы металл-металл: Ag-Au, Cu – Ni, Al-Mg

Твердые растворы металл – неметалл: Fe – C, Pd - H

Кристаллические твердые растворы – есть упорядоченность расположения структурных единиц, одни частицы замещают другие в решетке.



Жидкие растворы

Газ + Жидкость

Жидкость₁ + Жидкость₂

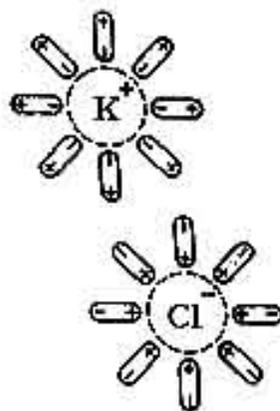
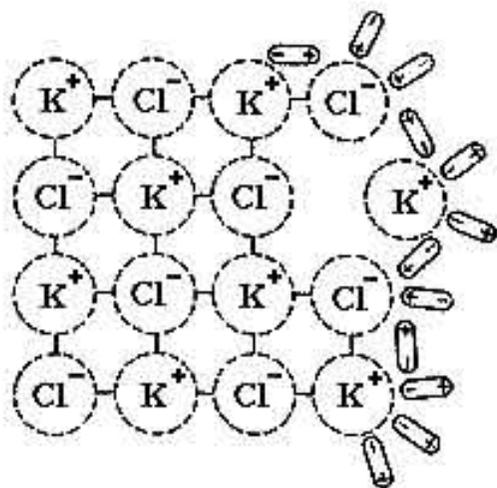
Твердое + Жидкость

Можно выделять **растворитель** и **растворенное вещество**. Для раствора Ж₁ + Ж₂ – только в том случае, если Ж₁ >> Ж₂

Взаимодействия в жидком растворе

1. Растворитель - растворитель
 2. Растворенное вещество – растворитель
 3. Растворенное вещество – растворенное вещество.
- ← Всегда присутствуют

Бесконечно (или предельно) разбавленный раствор – раствор в котором взаимодействием между частицами растворенного вещества можно пренебречь



Разрываются связи в кристаллической решетке.

Образуются новые в сольватной оболочке.

Энергия сольватации.

Насыщенный раствор – раствор, находящийся (при заданных P, T) в динамическом равновесии с твердым веществом.

Растворимость – концентрация вещества в насыщенном растворе.