

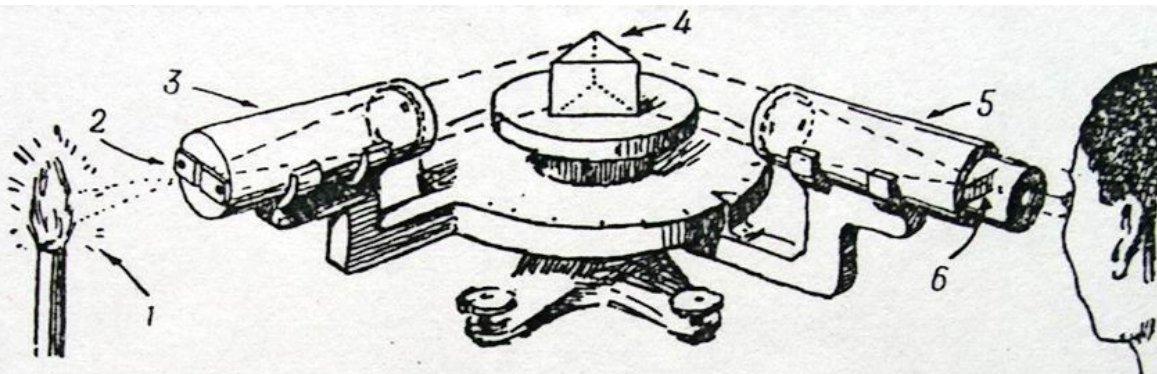
Строение атома и Периодический закон. Химическая связь

Лекция №7 курса

«Общая и неорганическая химия»
для биоинженеров и биофизиков

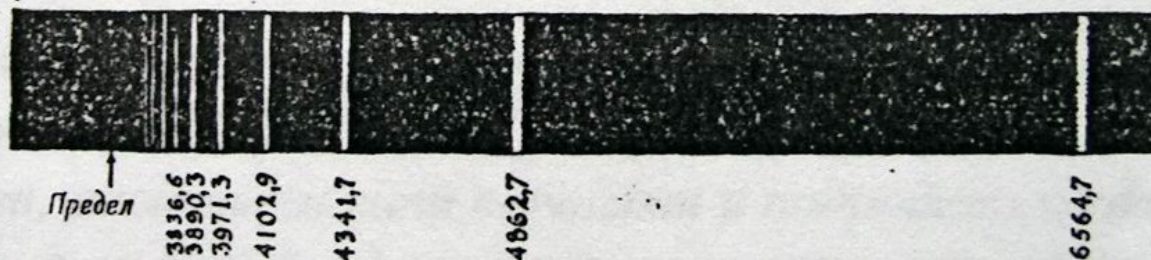
Три уровня научной модели мира (пример)

1. Эмпирический материал (экспериментальные данные)



Р и с. 69. Простейший спектроскоп. Свет, поступающий от источника, разлагается на спектр стеклянной призмой; вместо такой призмы можно использовать круглую дифракционную решетку.

1 — источник света; 2 — диафрагма; 3 — коллиматор; 4 — призма; 5 — телескопическая система; 6 — спектр.

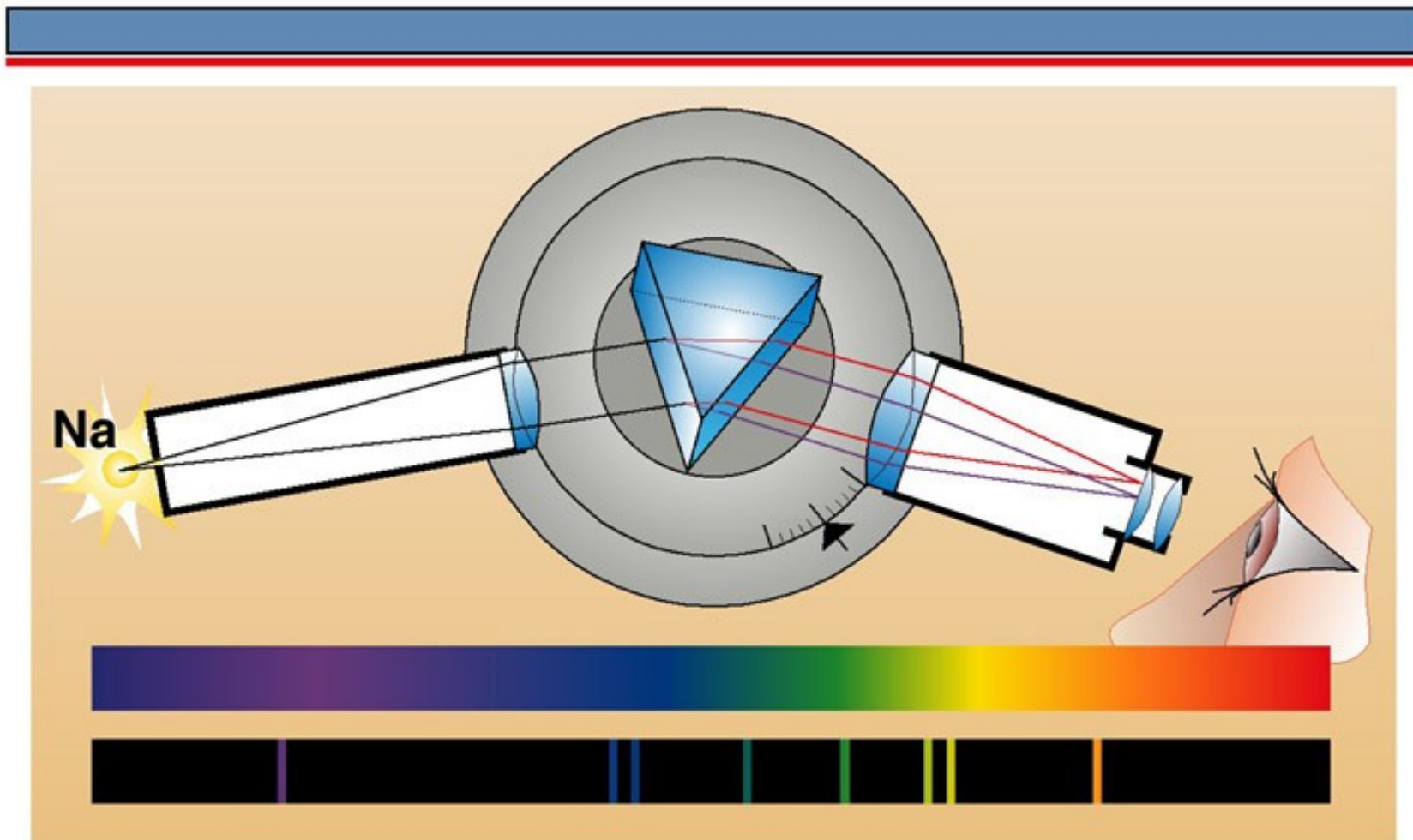


Р и с. 74. Серия Бальмера в спектре атомарного водорода. Линия справа, характеризующаяся самой большой длиной волны, является линией H_{α} . Она отвечает переходу из состояния с $n = 3$ в состояние с $n = 2$.

Для серии Бальмера $1/\lambda = 109678[1/4 - 1/n^2]$ см⁻¹ где $n = 3, 4, 5...$



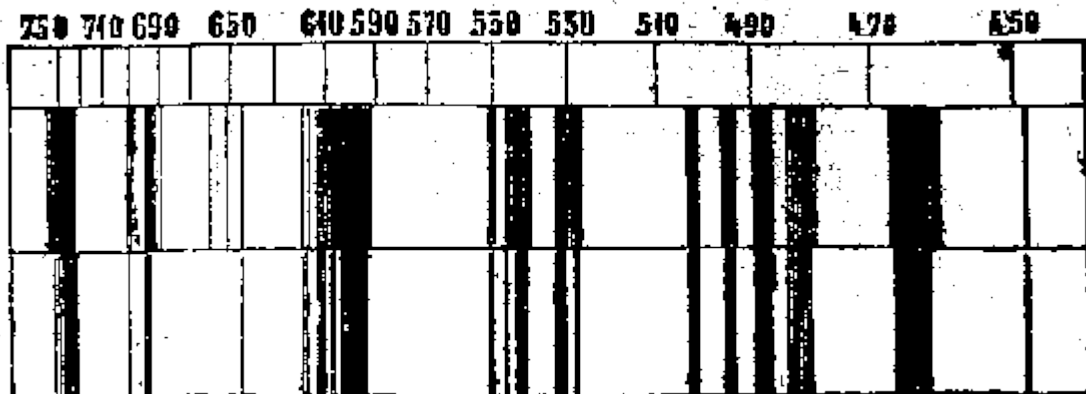
Оптическая схема спектроскопа



M 08

AGFA 

Рисунки спектров из учебника Д.И.Менделеева «Основы химии» (1895)



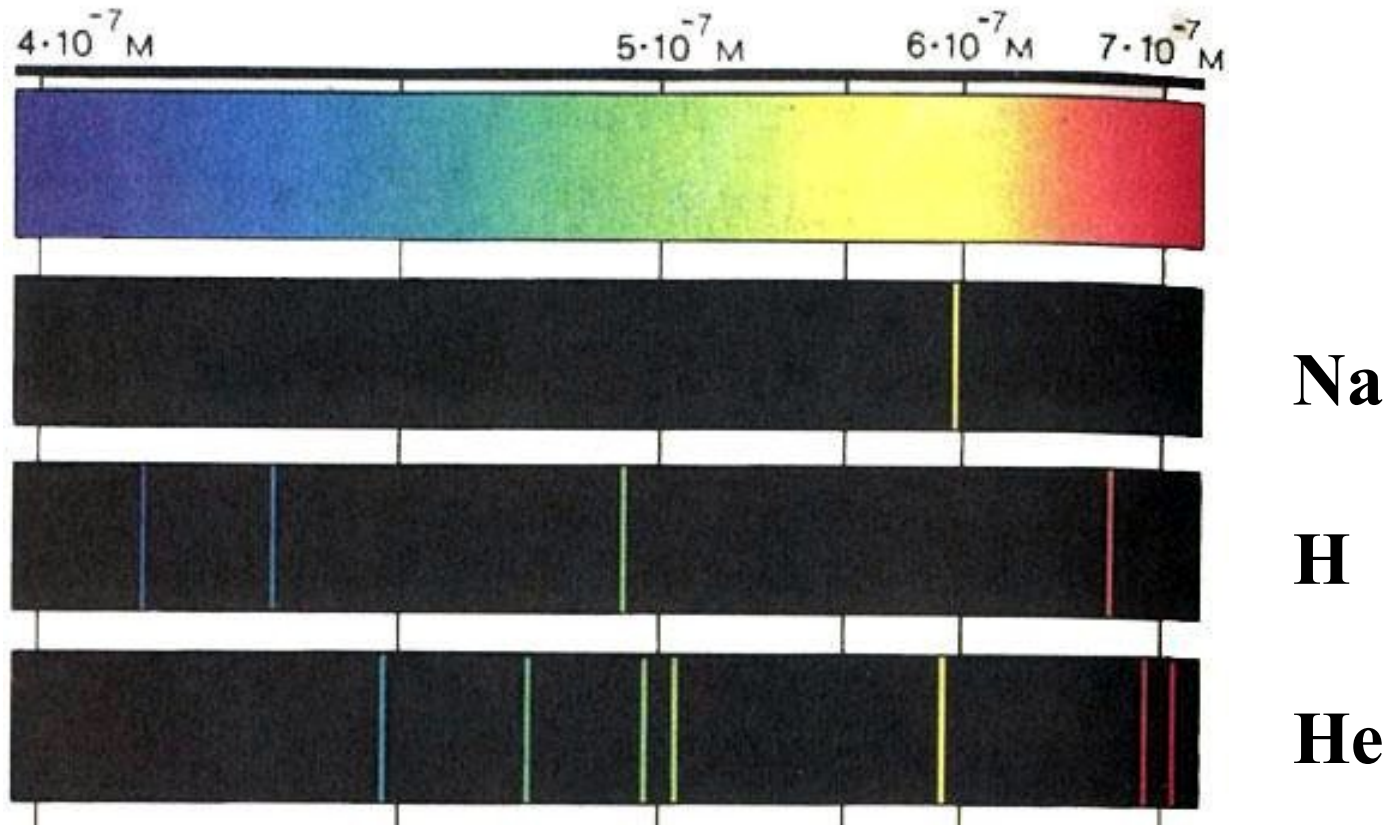
Спектръ поглощенія (по Леконъ де Бозбодрану) солей
натрия въ слабыхъ и прѣлкомъ растворахъ.



Спектръ поглощенія двуокиси азота (1) и паровъ іода (2).

Спектры излучения (Na, H, He)

Желтая линия натрия при 589 нм

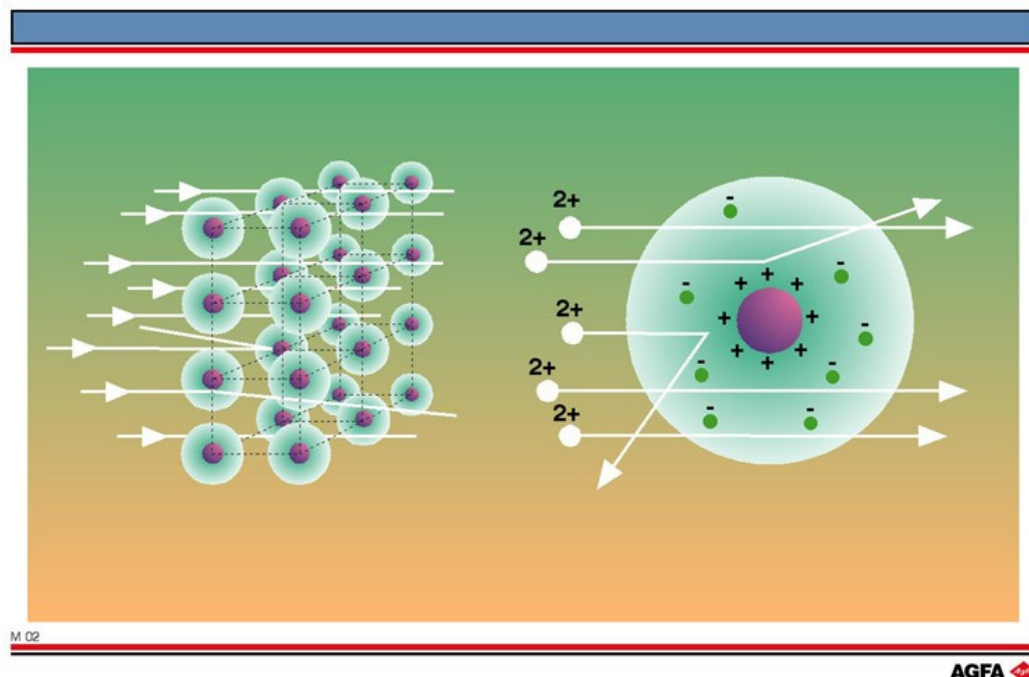
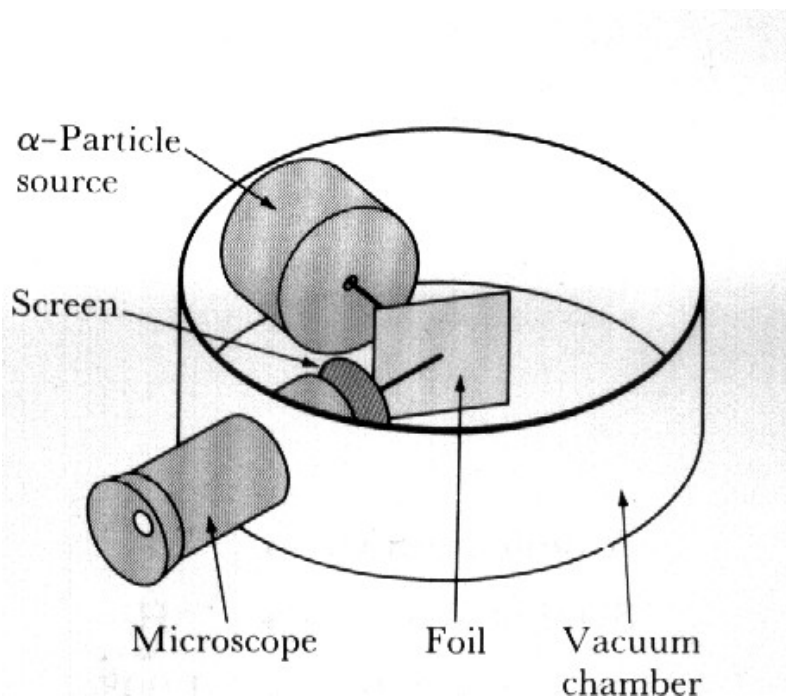


Химические элементы, открытые в XIX в. при помощи простейшего спектроскопа:

- **Cs** Цезий (1860, Роберт Бунзен, Густав Кирхгоф) назв. от лат. *caesius* – небесно-голубой
- **Rb** Рубидий (1861, Роберт Бунзен, Густав Кирхгоф) назв. от лат. *rubidus* – темно-красный
- **Tl** Таллий (1861, Уильям Крукс) название от лат. *thallus* – распускающаяся ветка
- **In** Индий (1863, Фердинанд Рейх, Иеронимус Рихтер) назв. от индиго – ярко-синий
- **Ga** Галлий (1875, Лекок де Буабодран) название от лат. Франции
- **Ho** Гольмий (1878, Пер Теодор Клеве, Сорэ) назв. от лат. *Holmia* (Стокгольм)
- **Yb** Иттербий (1878, Жан Шарль де Мариньяк) назв. от шведс. местечка Иттербю
- **Sc** Скандий (1879, Ларс Нильсон), назв. в честь Скандинавии
- **Sm** Самарий (1879, Лекок де Буабодран) назв. от горн. инженера В.Е.Самарского (1847)
- **Tm** Тулий (1879, Пер Теодор Клеве) название от лат. *Thule* – Скандинавия
- **Gd** Гадолиний (1880, Жан Шарль де Мариньяк) назв. в память об Юхане Гадолине
- **Pr** Празеодим (1885, Ауэр фон Вельсбах) назв. от греч. *prasinus* – светло-зеленый
- **Nd** Неодим (1885, Ауэр фон Вельсбах) назв. от «новый дидим»
- **Dy** Диспрозий (1886, Лекок де Буабодран) назв. от греч. *disprositos* - труднодоступный
- **He** Гелий (1868, Ж.Жансен, Дж.Локьер; 1895, Уильям Рамзай) назв. от греч. «солнечный»
- **Ne** Неон (1898, Уильям Рамзай, Моррис Траверс) назв. от англ. “new one”
- **Kr** Криптон (1898, Уильям Рамзай, Моррис Траверс) назв. от греч. *kryptos* - скрытый
- **Xe** Ксенон (1898, Уильям Рамзай, Моррис Траверс) назв. от греч. *xenos* – незнакомец, чужой

Эксперимент Резерфорда (1908-1911)

Э.Резерфорд (1871-1937), Ганс Вильгельм Гейгер (1882-1945)
и Эрнест Марсден (1889-1970)



M 02

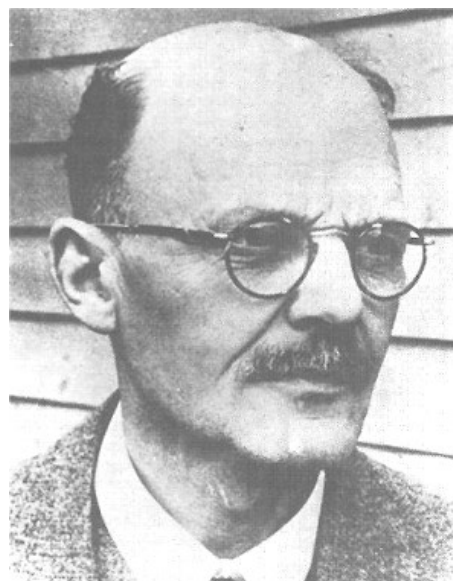
AGFA

Atkins P.W. General chemistry, Oxford, Sci. Amer. Books, 1989

CD: IUPAC DIDAC project - 2003 Agfa-Gevaert N.V.
<http://www.iupac.org/didac/index.html>



Эрнест Резерфорд (1871-1937)
Нобелевская премия 1908 г.



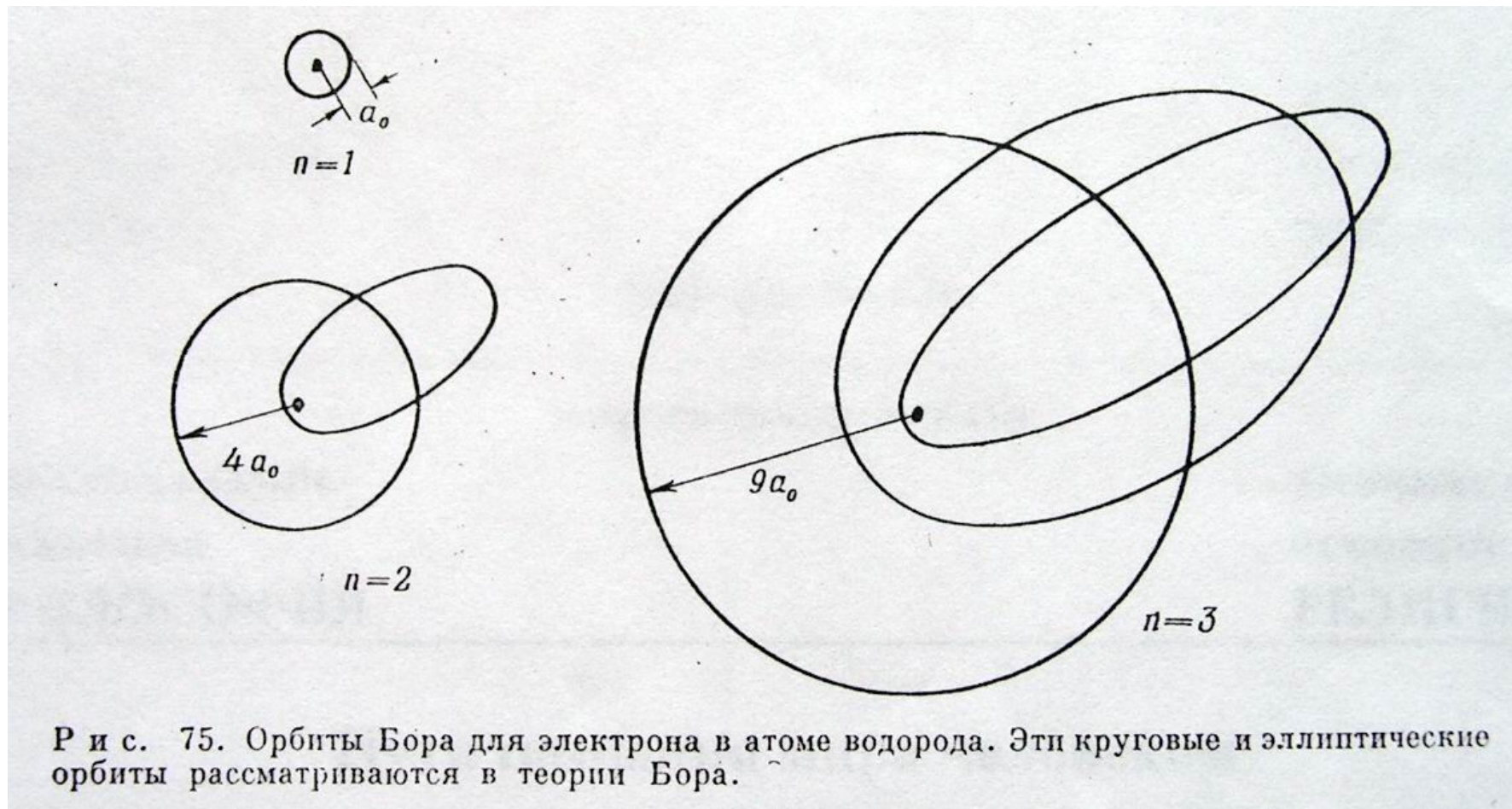
Ганс Вильгельм Гейгер
(1882-1945)



Эрнест Марсден
(1889-1970)

Три уровня научной модели мира (пример)

2. Идеализированные образы (физические модели)



Создатели оболочечной модели атома (1913-1914)



Нильс Хенрик Давид **Бор** (1885-1962).
Нобелевская премия по физике 1922 г.



Генри Гвин Джефрис **Мозли** (1887-1915)

Три уровня научной модели мира (пример)

3. Математическое описание (формулы и уравнения)

Теория Н.Бора для атома водорода (1913 г.)

$$a_0 = h^2 / (4\pi^2 m e^2) = 0,053 \text{ нм}$$

- радиус атома Н в основном состоянии

$$E_n = - (2\pi^2 m e^4) / (n^2 h^2)$$

- энергия атома в состоянии n

$$1/\lambda = [(2\pi^2 m e^4) / (c h^3)] [1/n_1^2 - 1/n_2^2]$$

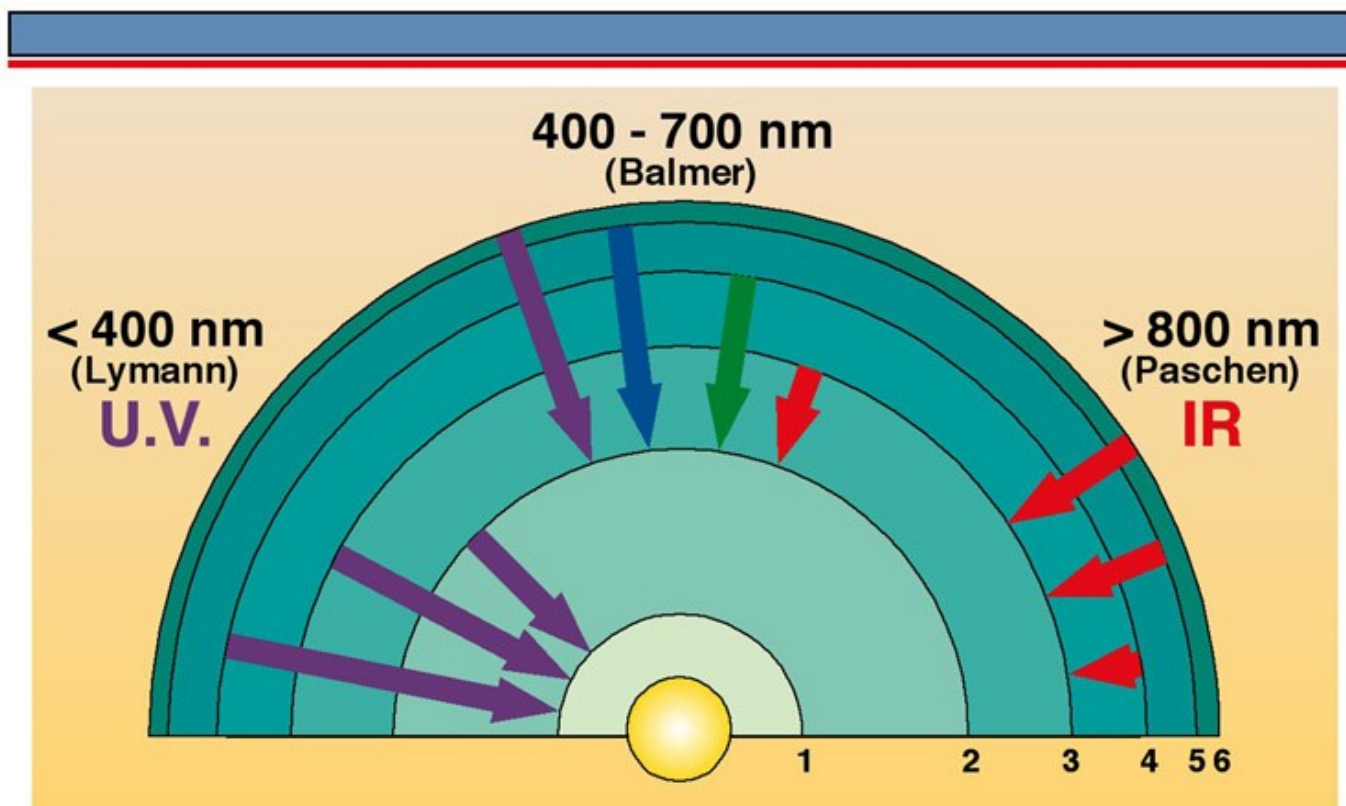
- уравнение длин волн в спектре водорода

Источник: Лайнус Полинг Общая химия, М., "Мир", 1964

Спектр атома водорода (1)



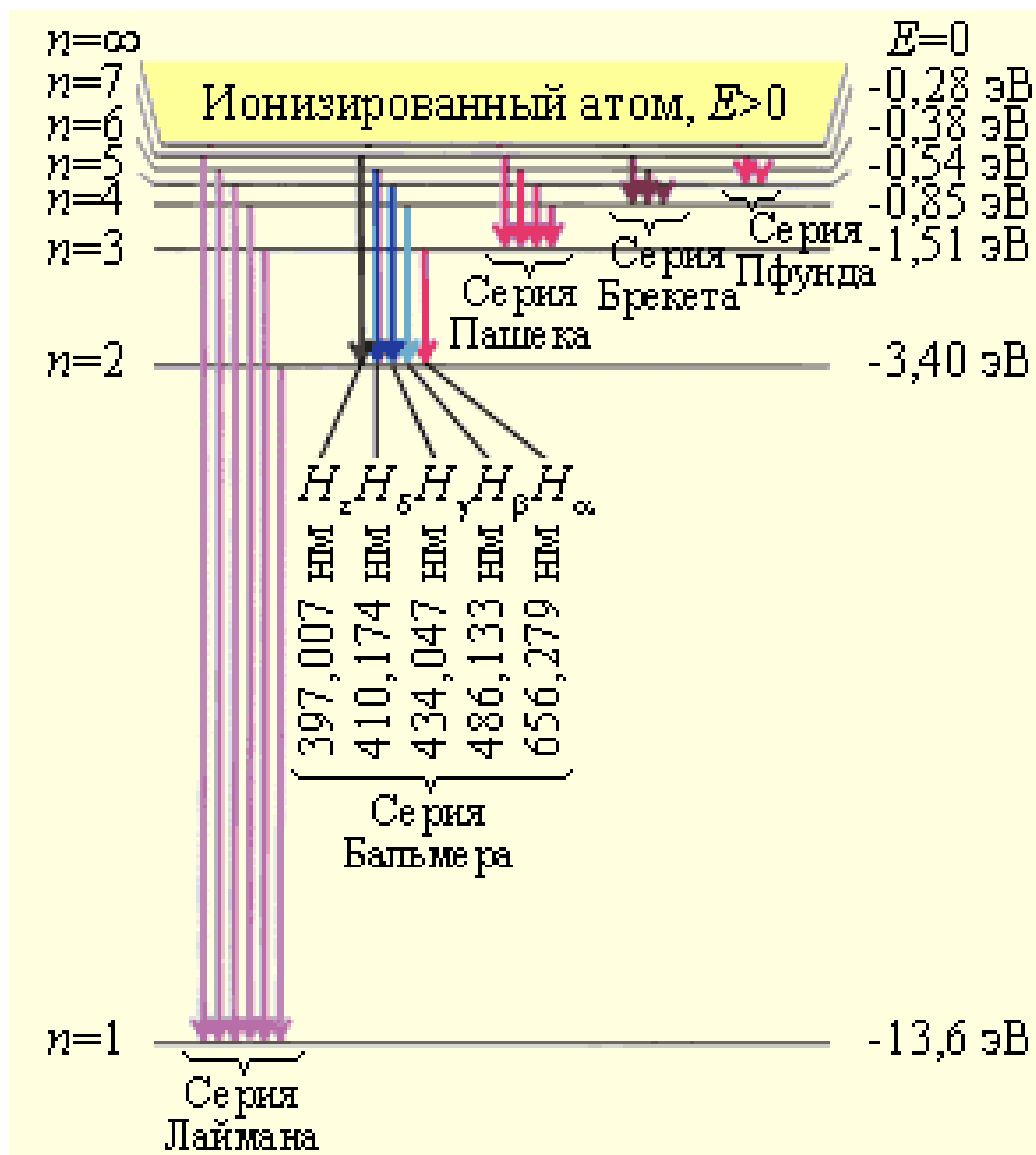
H



M 09

AGFA 

Спектр атома водорода (2)



Создатели квантовой механики



Вернер Карл Гейзенберг (1901-1976)
В 1925 г. разработал матричную механику – первый вариант квантовой механики.



Эрвин Шредингер (1887-1961)
В 1926 г. опубликовал новый подход динамического описания микрочастиц (уравнение Шредингера).

Уравнение Шредингера для атома водорода

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \psi = E\psi.$$

Оператор Лапласа в сферических координатах

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}$$

Волновая функция

$$\psi = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Y -сферические функции

P - функции Лежандра

L - присоединенные полиномы Лягерра

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im_l \varphi}$$

$$\Theta(\theta) = \text{const} \cdot P_l^{|m_l|}(\cos \theta)$$

$$R(r) = \text{const} \cdot \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l L_{n-l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

Квантовые числа



Главное квантовое число n

определяет энергию электронов на данной орбитали:

$$E_n = - (2\pi^2 m e^4 Z^2) / (n^2 h^2) = - 13,6 \text{ эВ} * Z^2 / n^2$$

Z – заряд ядра.

Допустимые значения: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

K L M N O ...

Орбитальное квантовое число l

определяет значение орбитального момента
количества движения электрона на данной орбитали:

$$[l(l + 1)]^{1/2} h / 2\pi$$

Допустимые значения: $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

s p d f



Квантовые числа

Орбитальное магнитное квантовое число m_l
определяет значение составляющей проекции
момента количества движения электрона
на выделенное направление в пространстве: $m_l (\hbar/2\pi)$

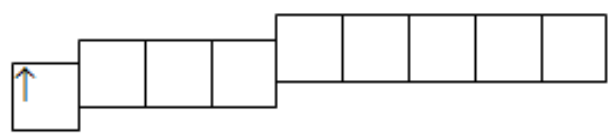
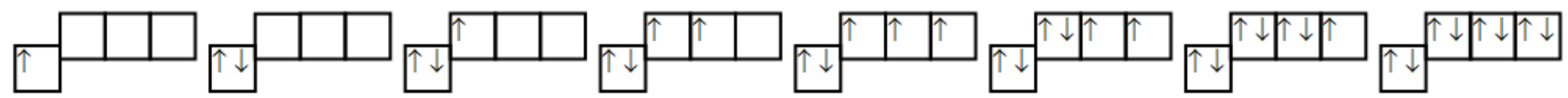
Допустимые значения m_l
для данного l : $-l, \dots -2, -1, 0, +1, +2, \dots +l$

Спиновое квантовое число m_s
принимает для электрона только два значения: $+1/2$ и $-1/2$

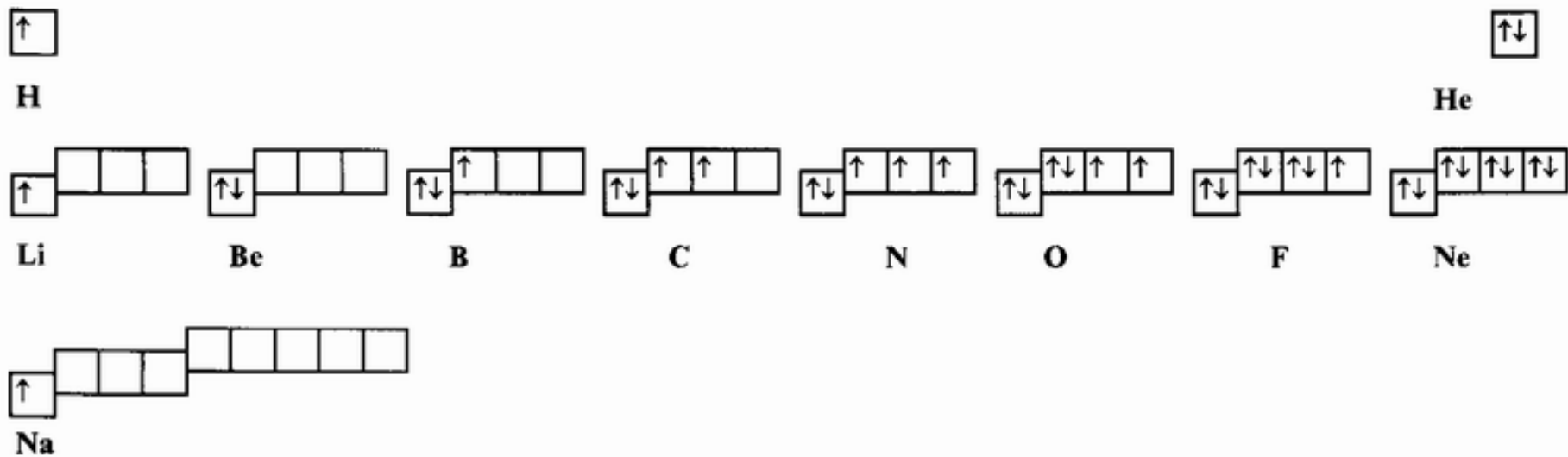
Построение системы квантовых объектов (1)

$n = 1; \quad l = 0; \quad m_l = 0; \quad m_s = +1/2 \text{ и } -1/2$
всего может быть 2 объекта

$n = 1, \quad 2$
 $l = 0, \quad 1$
 $m_l = 0, \quad -1, \quad 0, \quad +1$
 $m_s = \pm 1/2, \quad \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2,$
всего может быть $2 + 6 = 8$ объектов



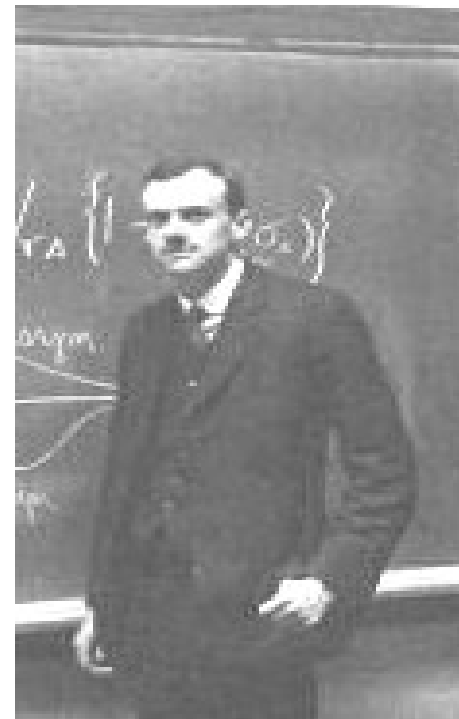
Построение системы квантовых объектов (2)



Современные теории химической связи

"Физические законы, составляющие основу математической теории большей части физики и всей химии, таким образом, досконально изучены; трудность заключается лишь в том, что строгое применение этих законов приводит к уравнениям настолько сложным, что их невозможно решить. Поэтому желательно разработать на основе квантовой механики приближенные практические методы, с помощью которых можно было бы без лишних расчетов выяснять особенности систем, состоящих из атомов".

[Dirac P.A.M., Proc. Roy. Soc.(London), **123**, 714 (1929).]



Поль Адриен Морис **Дирак**
(1902-1984)
Нобелевская премия 1933 г.

Теории химической связи (1)

ДОКОМПЬЮТЕРНЫЙ ПЕРИОД (Рабочая книга по технической химии, 1932 г.)

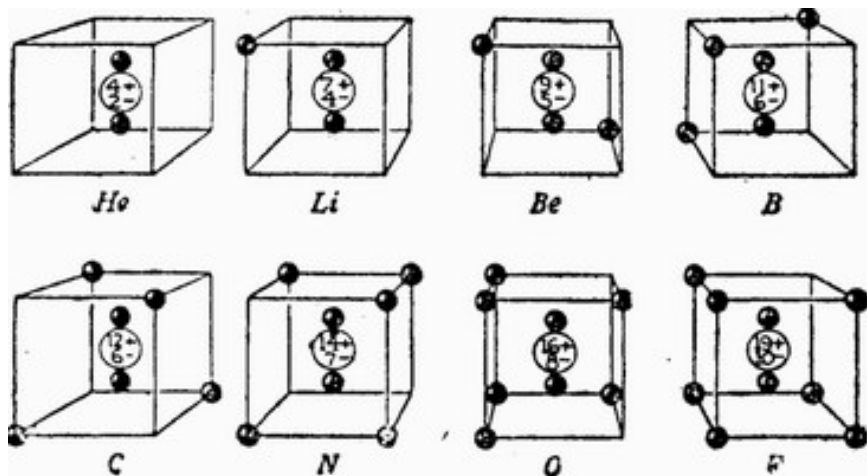


Рис. 32. Строения атомов по Льюису

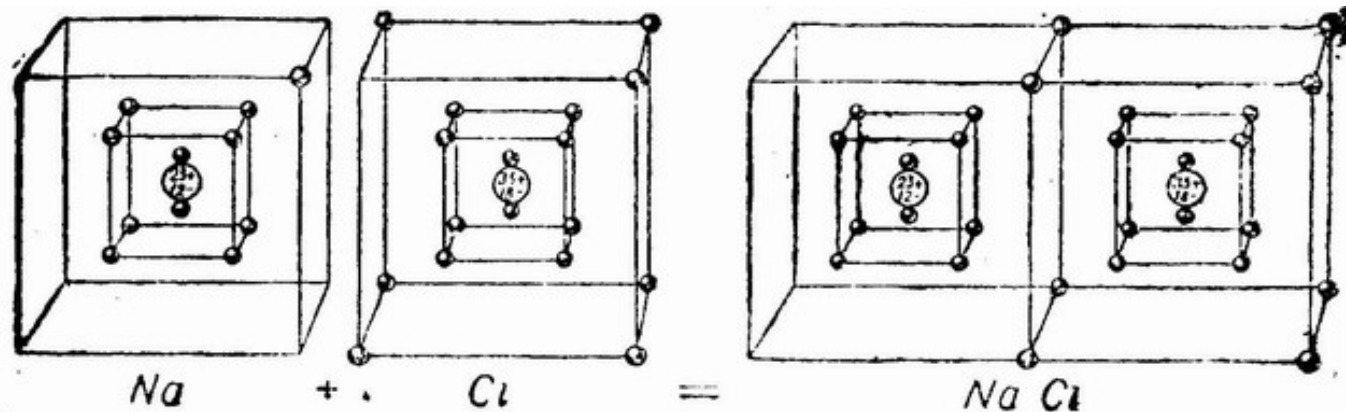


Рис. 35.

Теории химической связи (2)

докомпьютерный период (Лайнус Полинг, Общая химия, 1970 (рус. 1974))

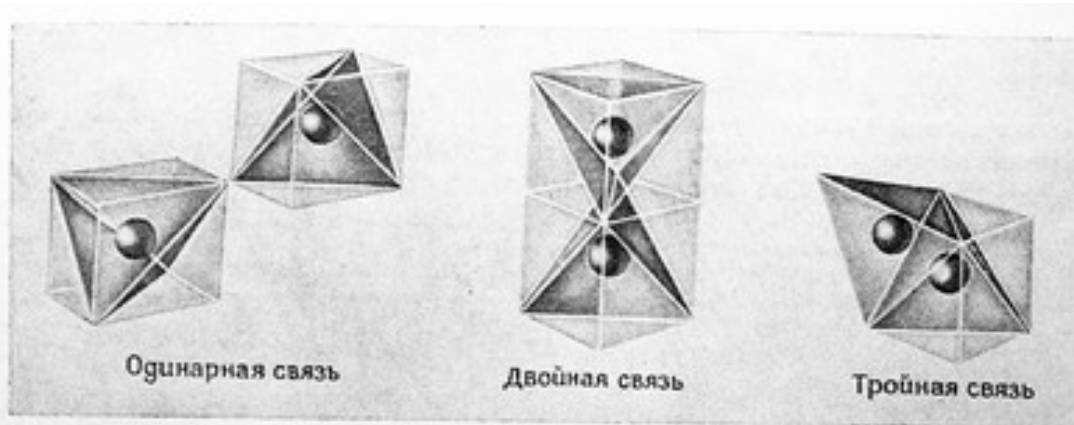


Рис. 6.11. Тетраэдрические атомы, образующие одинарную, двойную и тройную связи.

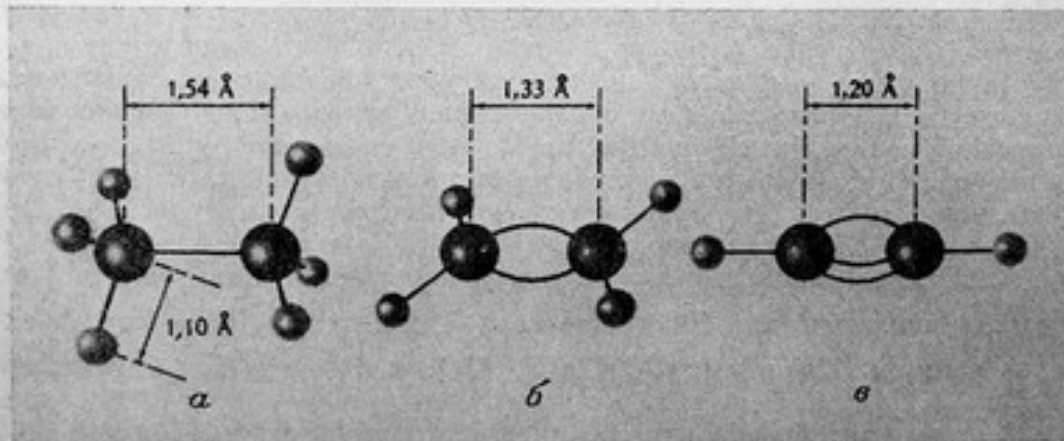


Рис. 6.12. Модели валентных связей в молекулах: а — этана C_2H_6 , б — этилена C_2H_4 и в — ацетилена C_2H_2 .

Теории химической связи (3)

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

При решении уравнения Шредингера
отыскивается волновая функция Ψ .

$$H\Psi = E\Psi$$

Квадрат Ψ^2 определяет плотность вероятности
нахождения частицы в соответствующем месте пространства.

Объединение атомов в стабильную "многочастичную" систему
с несколькими атомными ядрами принято называть **химической связью**.

В первом приближении (наиболее сложные и точные расчеты)
рассматривают атомы, молекулы без окружения.

Полный гамильтониан многочастичной системы включает три вклада:

$$H_{\text{полн.}} = H_{\text{эя}} + H_{\text{внеш.}} + H_{\text{внут.}}$$

$H_{\text{эя}}$ – кинетические и электростатические взаимодействия;

$H_{\text{внеш.}}$ – взаимодей. с внешними электр. и магн. полями;

$H_{\text{внут.}}$ – энергия взаимодей. электронов и ядер

Теории химической связи (4)

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

Второе приближение. Почти во всех расчетных методах пренебрегают неэлектростатическими взаимодействиями $H_{\text{внеш.}}$ и $H_{\text{внут.}}$.

Расчет спин-спиновой и спин-орбитальной энергии важен в основном для магниторезонансной спектроскопии.

Третье приближение (наименее точное). Предполагают, что каждый электрон *самостоятельно* движется в электростатическом поле ядер и в усредненном по пространству и времени потенциале остальных электронов.

Волновые функции, которые являются решением, называются атомными или молекулярными **орбиталями** (АО или МО).

Многоэлектронная функция должна удовлетворять принципу Паули.

Теории химической связи (5)

докомпьютерный период (приближенные модели квантовых расчетов)

Метод МО ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей).

Если *предположить*, что

- а) электрон "ощущает" потенциал ядра лишь вблизи этого ядра;
 - б) электрон может быть описан модификациями функций – решений задачи для атома водорода,
- то можно построить систему **одноэлектронных функций – молекулярных орбиталей**.

Дополнительно *предполагают*, что основную роль играют орбитали наименее связанных электронов атомов – валентные орбитали.

Теоретическое обоснование таких предположений затруднительно, но модель наглядна.

Метод ВС (валентных связей). Волновая функция должна удовлетворять возникновению "локальных синглетных" состояний в областях связей. Т.е. это описание в терминах «электронные пары», сигма- и пи- связи.

Метод молекулярных орбиталей

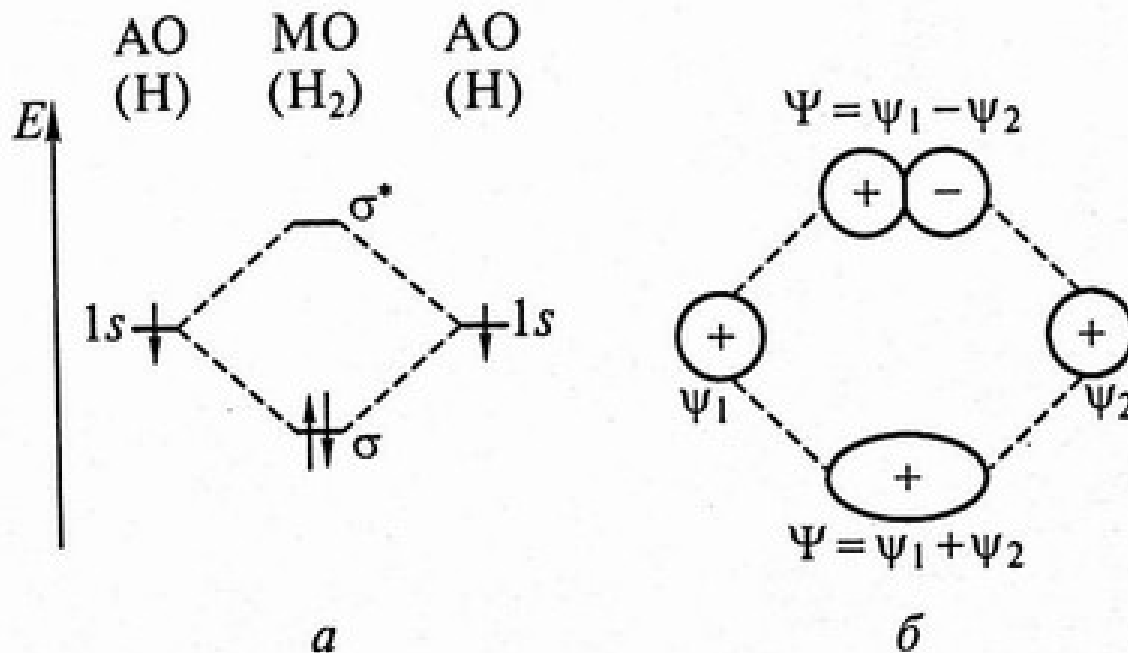


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма МО молекулы водорода (а) и схема образования σ_s -орбиталей (б)

Метод молекулярных орбиталей (по учебнику Л.С.Гузея)

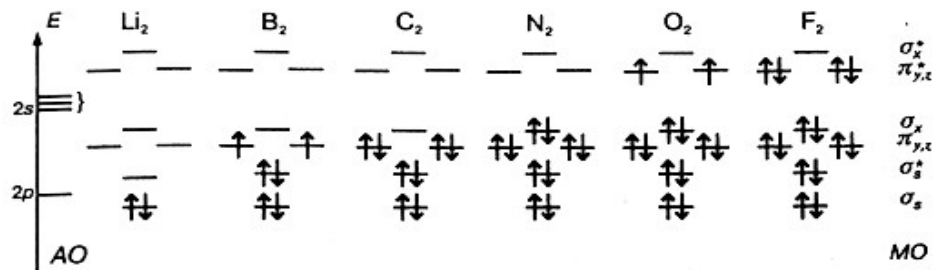


Рис. 6-18. МО в гомонуклеарных двухатомных молекулах, образованных элементами 2-го периода (схема)

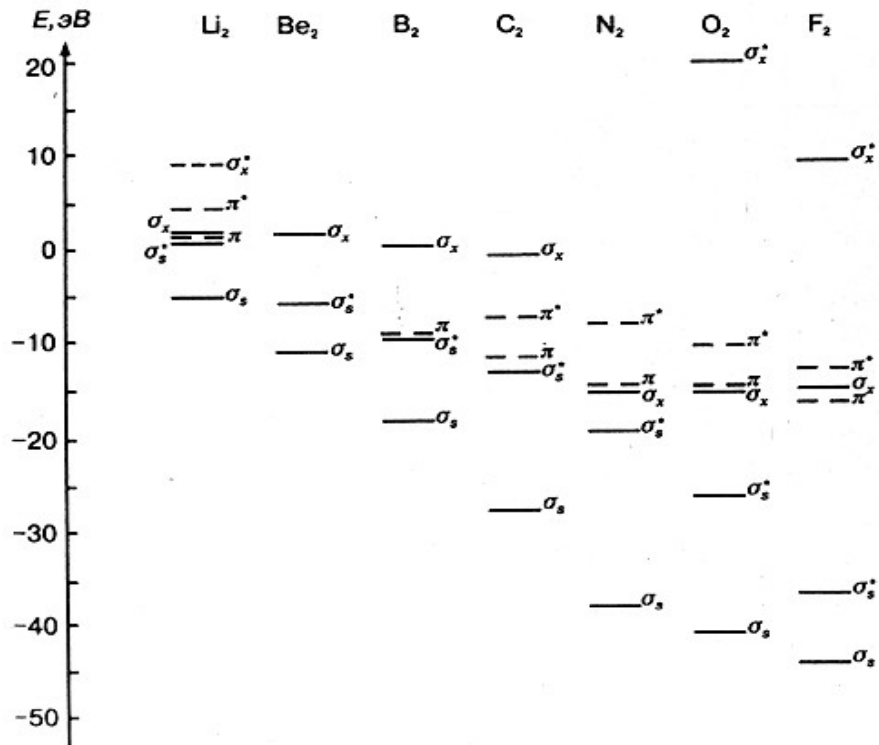
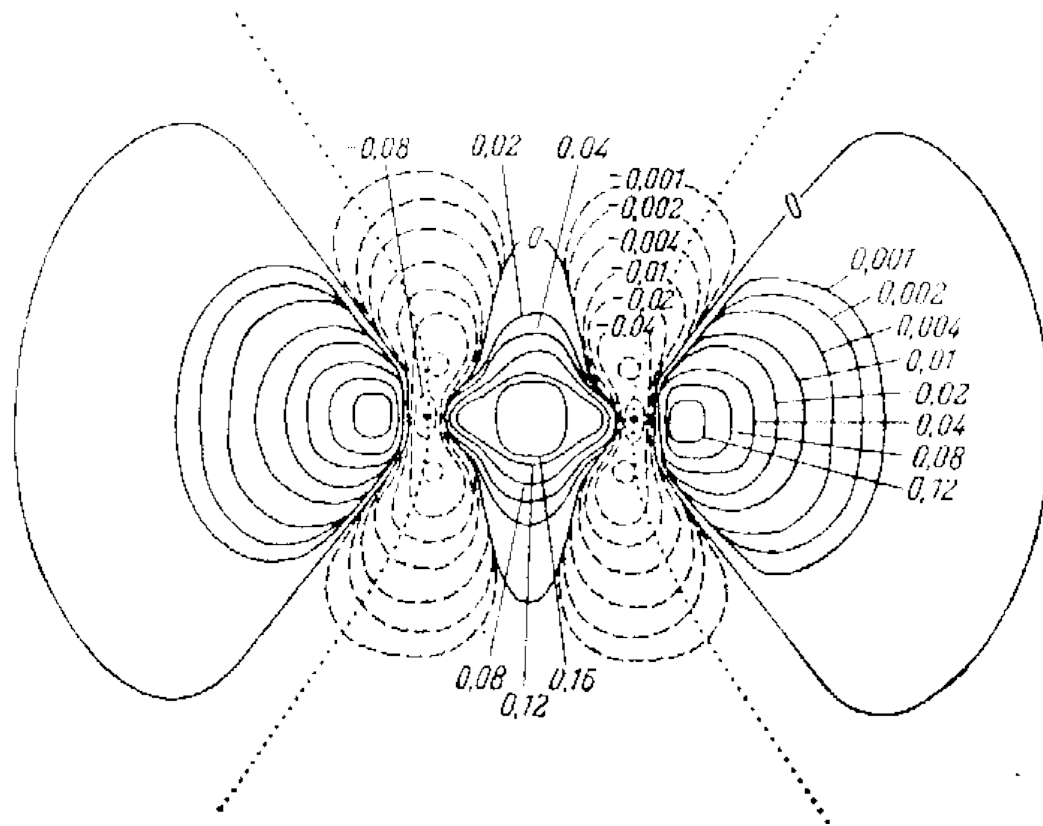
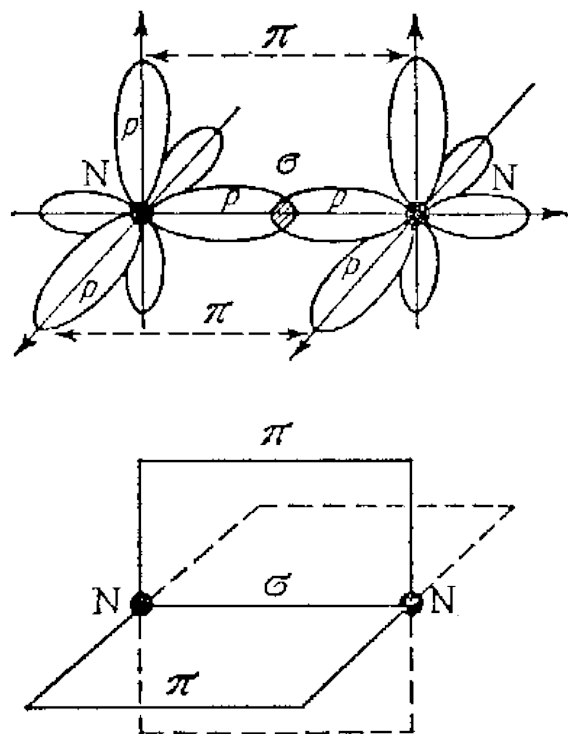


Рис. 6-19. Энергетические диаграммы двухатомных гомонуклеарных молекул, образованных элементами 2-го периода (в масштабе)

Теории химической связи (6)

Сравнение метода ВС и расчета во втором приближении для N_2



σ - и π - связи в молекуле азота
Курс химии (учебник для нехим. вузов),
ч.1. Общетеоретическая. М., 1972

Расчет электронной плотности в N_2 по Хартри-Фоку
Хабердигл В. Строение материи и химическая связь:
Пер. с нем. – М.: Мир, 1974

Строение молекул. Простые модели

Гибридизация (смешивание) орбиталей

- Только у атомов элементов 2-го периода смешивание орбиталей реально.
- Реальная гибридизация как механизм, а не как модель, может проявляться только у элементов 2-го периода.
 - Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными.

Оценка формы молекул методом **ОЭПВО** (Гиллеспи Р., Харгиттаи И.)

1. Конфигурация связей, образуемых многовалентным атомом, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки, существующих как на связывающих, так и на несвязывающих МО.

2. Ориентация облаков плотности электронных пар, описываемых валентными орбиталями, определяется их максимальным взаимным отталкиванием.

Расчеты в HyperChem (www.hyper.com)

<http://www.hyper.com/Products/HyperChemStudent/tabid/368/Default.aspx>

HYPERCUBE, INC.

Overview

Features

Evaluation

Buy Now

GOOD CHEMISTRY SINCE 1985

Home Community About Us

News Products Sales Support Download Register Login Search

Student HyperChem

Products

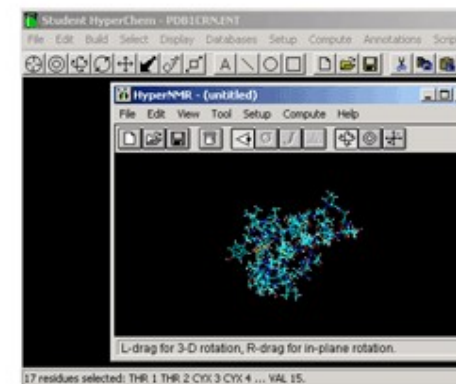
What is Student HyperChem?

Student HyperChem is a special version of our sophisticated molecular modeling environment that is known for its quality, flexibility, and ease of use. Uniting 3D visualization and animation with quantum chemical calculations, molecular mechanics, and dynamics, HyperChem puts more molecular modeling tools at your fingertips than any other Windows program.

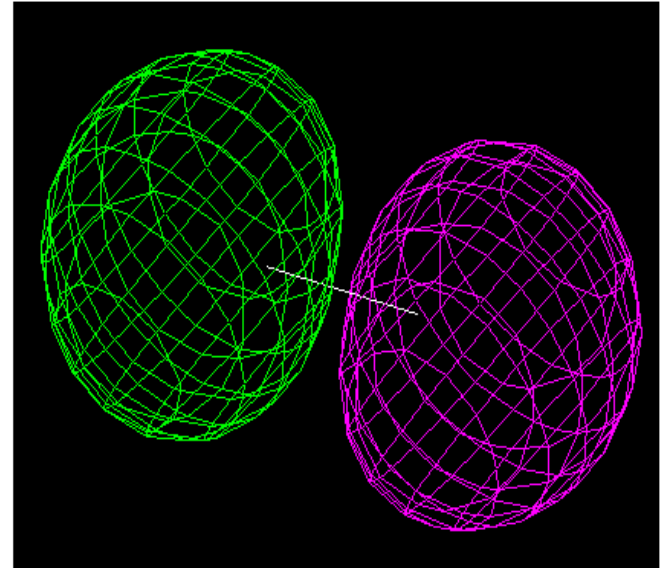
Our Student version, available only to registered university, college or junior college students, has all the capabilities of our full version, with the following atom limitations:

Ab initio or DFT -- 12 atoms

Semi-empirical -- 36 atoms



Метод МО – учебник и расчеты в HyperChem (1)



Неорганическая химия: В 3 т., Т. 1:
 Физико-химические основы неорганической химии.
 /М.Е.Тамм, Ю.Д.Трегьяков, М., 2004.

Orbital Pan

Alpha
 Beta
 LUMO +
 HOMO -
 Number

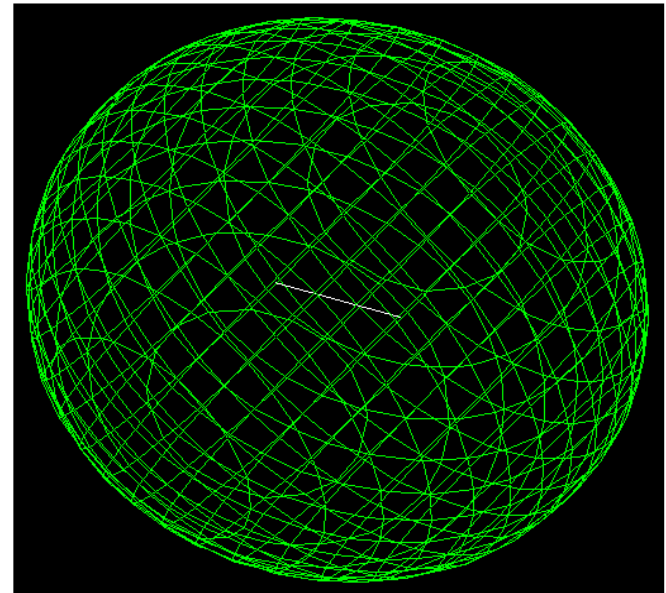
Energy: -16.10774 eV
 Symmetry: 1 SIG

Orbital Plotting

2D Contours
 3D Isosurface
 Orbital squared

Plot Options...

Labels Zoom Out

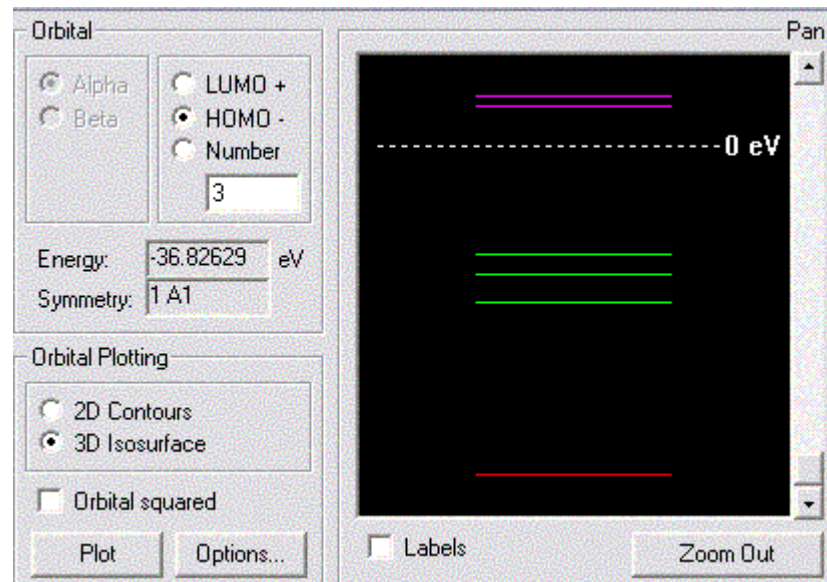


Метод МО – учебник и расчеты в HyperChem (2)

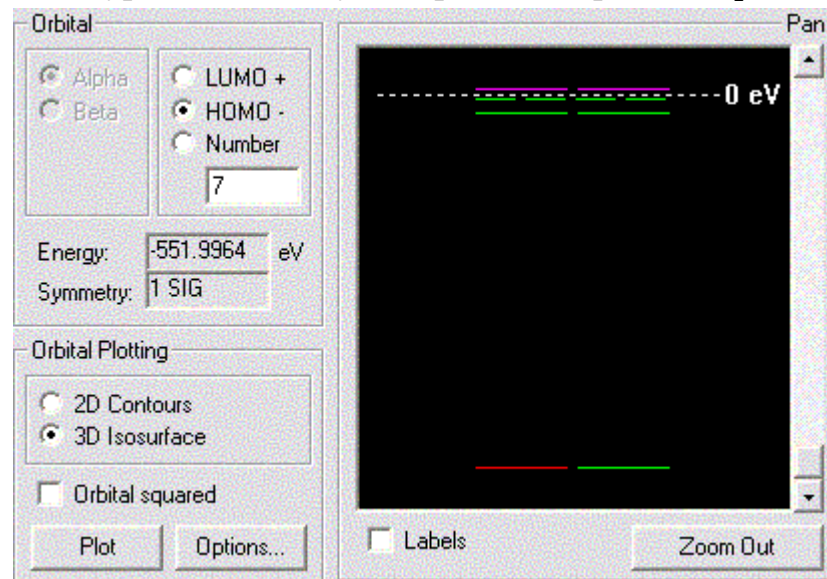
Таблица 36. Порядок, длина и энергия связи молекулы O_2 и молекулярных ионов O_2^+ , O_2^- и O_2^{2-}

Молекулярные орбитали	O_2^+ [O≡O] ⁺	O_2 [O≡O]	O_2^- [O≡O] ⁻	O_2^{2-} [O-O] ²⁻
$\sigma_2^{разр}$	—	—	—	—
$\pi_x^{разр}, \pi_y^{разр}$	↑ —	↑ ↑	↑↑ ↑	↑↑ ↑↑
$\pi_x^{св}, \pi_y^{св}$	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑
$\sigma_2^{св}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
$\sigma_3^{разр}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
$\sigma_3^{св}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑
Порядок связи	2,5	2	1,5	1
Межъядерное расстояние, нм	0,112	0,1207	0,132	0,149
Энергия диссоциации, кДж/моль	642	494	394	210

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М., 1988



HyperChem полуэмпирический расчет O_2



HyperChem неэмпирический расчет O_2

Метод МО – учебник и расчеты в HyperChem (3)

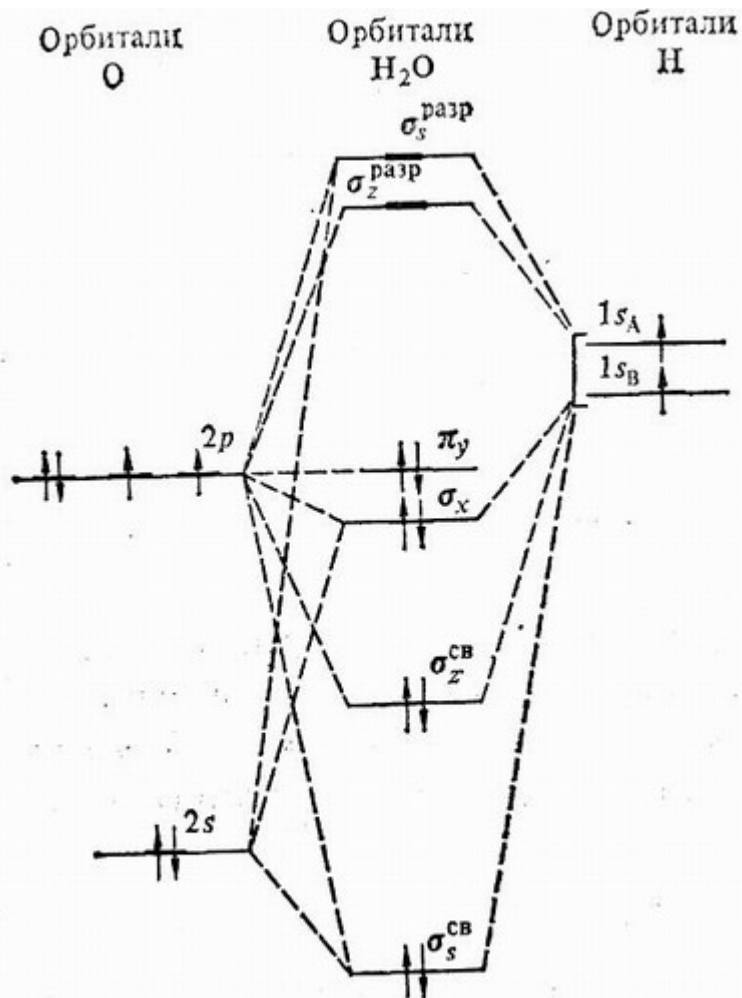
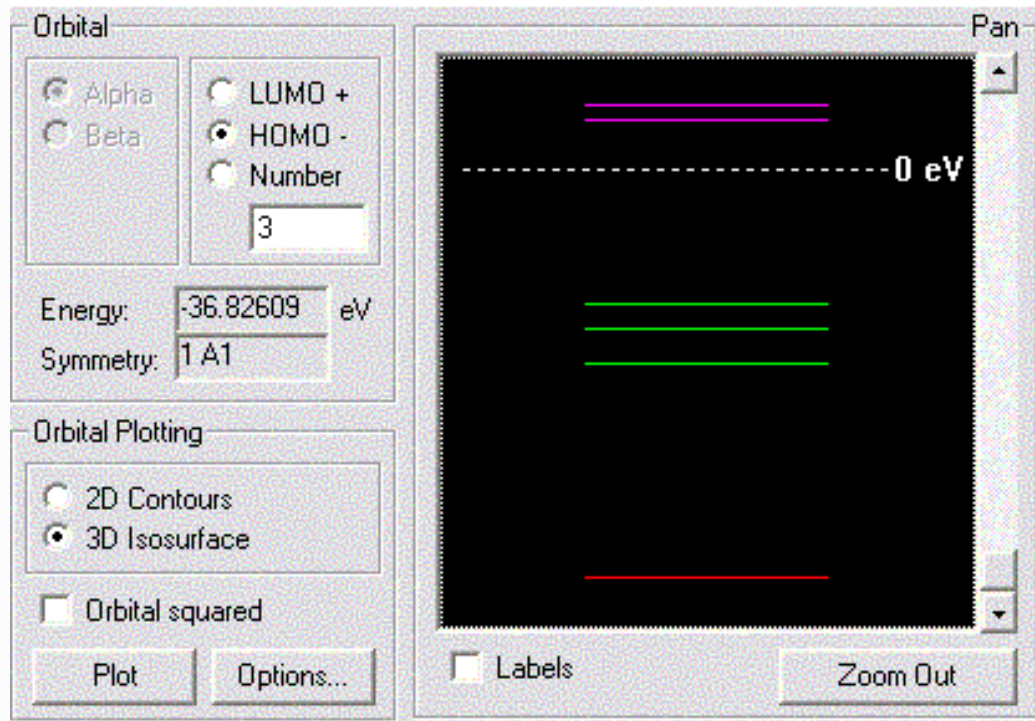


Рис. 149. Энергетическая диаграмма орбиталей молекулы H₂O



HyperChem полуэмпирический расчет

Метод МО – учебник

Свойства и электронные конфигурации двухатомных молекул элементов 2-го периода

Электронная конфигурация	Молекулы							
	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
4σ*	—							
2π*	—							
3σ	—							
1π	—							
2σ*	—							
1σ	—							
Кратность связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Энергия связи D ₀ , кДж/моль	99	—	276	595	942	494	155	—
Межатомное расстояние r, нм	0,268	—	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142	—
Потенциал ионизации I ₁ , эВ	5,0	—		11,4	15,58	12,08	15,69	—
Магнитные свойства	диа-магн.	—	пара-магн.	диа-магн.	диа-магн.	пара-магн.	диа-магн.	—

Пример публикации с орбитальными диаграммами



Arene complexation of Sm, Eu, Tm and Yb atoms: a variable temperature spectroscopic investigation

Polly L. Arnold^{a,*}, Marina A. Petrukhina^b, Vladimir E. Bochenkov^c,
Tatyana I. Shabatina^c, Vyacheslav V. Zagorskii^c, Gleb B. Sergeev^{c,*},
F. Geoffrey N. Cloke^{d,*}

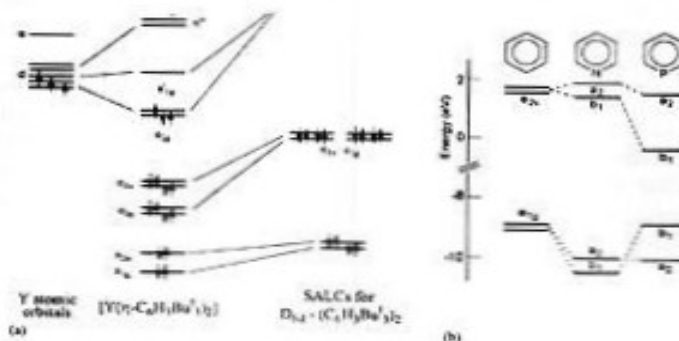
^a School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, UK

^b Department of Chemistry, University at Albany, SUNY, Albany, NY 12222, USA

^c Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

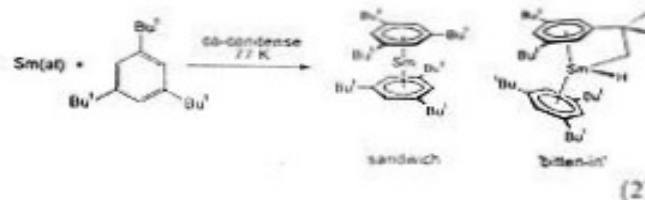
^d The Chemistry Laboratory, CPES, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, UK

Received 30 July 2003; received in revised form 19 August 2003; accepted 27 August 2003



4. (a) Basic MO scheme for a neodymium arene yttorium sandwich complex (b) correlation diagram between the experimental EAs and IPs of arene and Group 15 heteroarenes.

Two possible processes might account for this unanticipated observation:



The first possibility is that a “bitten i^+ ” complex, as shown in Eq. (2), is being generated in addition to the sandwich, as has been observed by EPR for a scandium/Bz* matrix [17]. The Sc(0) and Sc(II) derivatives could

Пример публикации с орбитальными диаграммами (2)

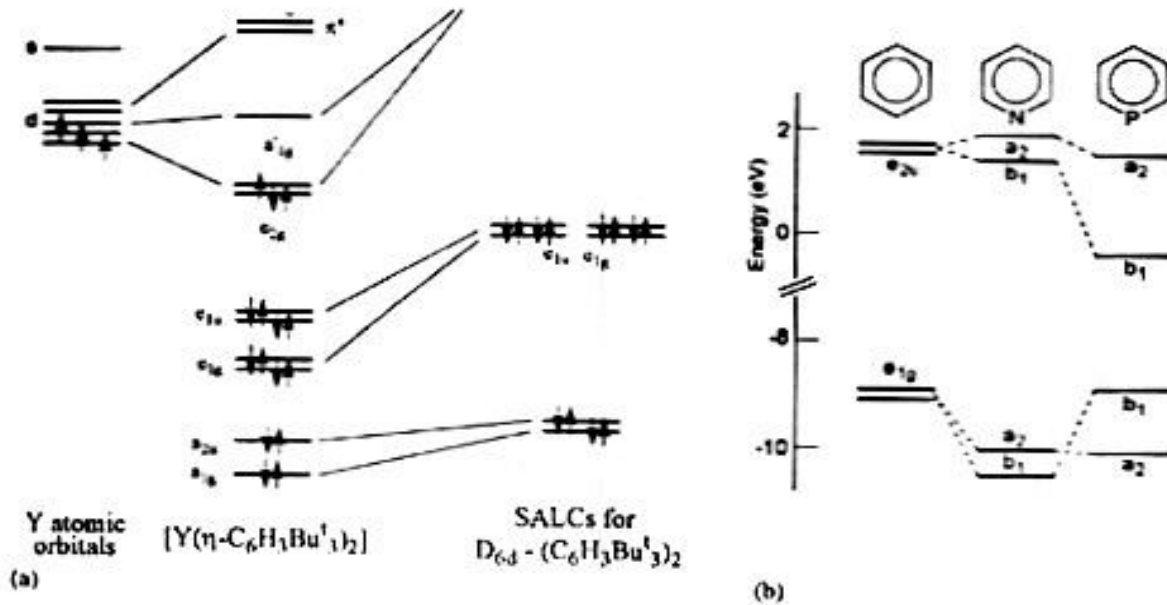
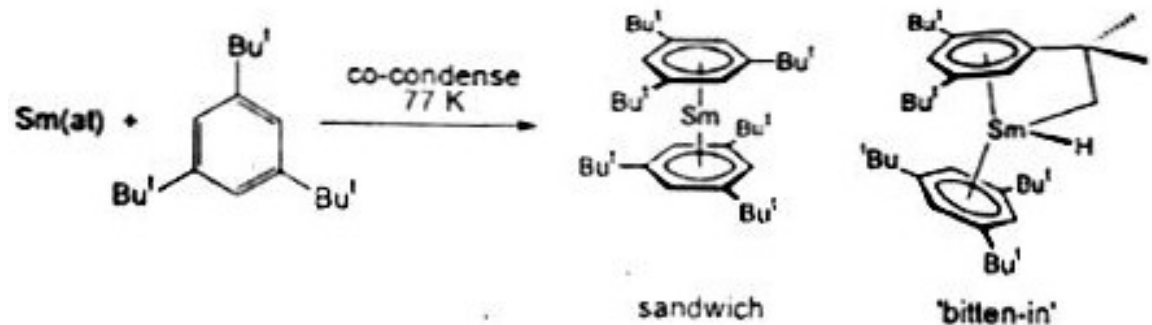
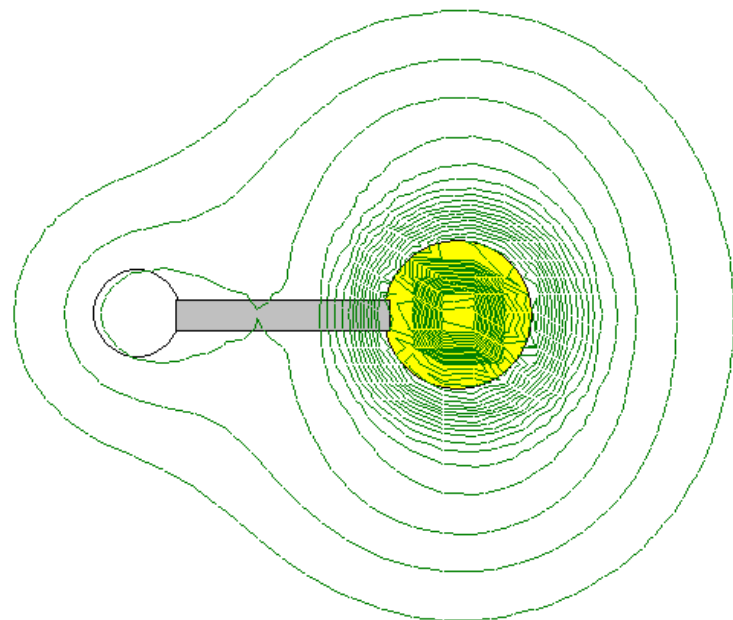
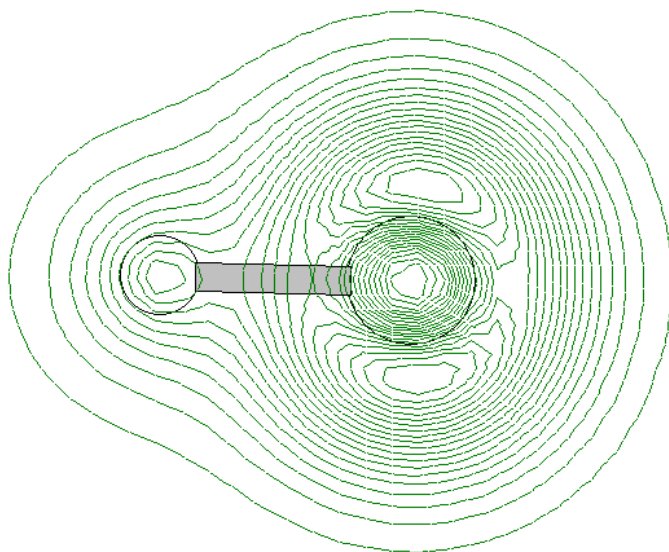
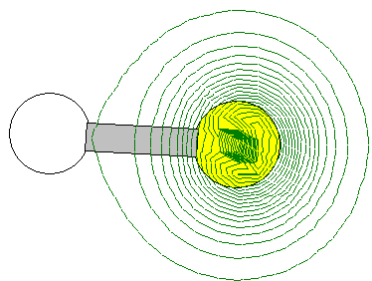


Fig. 4. (a) Basic MO scheme for a zerovalent arene yttrium sandwich complex (b) correlation diagram between the experimental EAs and IPs of benzene and Group 15 heterobenzenes.

Two possible processes might account for this unanticipated observation:



Электронная плотность в молекулах HF, HCl, HBr (1 полуэмпирический расчет PM3 по алгоритму Polak-Ribiere в HupCh6)



В лекции использованы модели
из эл. учебника «Открытая химия 2.5»
(<http://www.college.ru/chemistry/course/design/index.htm>)



В лекции использованы
результаты квантовохимических расчетов в программе
HyperChem 7.52 <<http://www.hyper.com/products/evaluation/hyper75/default.html>>

Орбитальное квантовое число

$l = 0$	1	2	3	4
s	p	d	f	g
резкий	главный	диффузный	фундамен- тальный	
<i>sharp</i>	<i>principal</i>	<i>diffuse</i>	<i>fundamental</i>	



