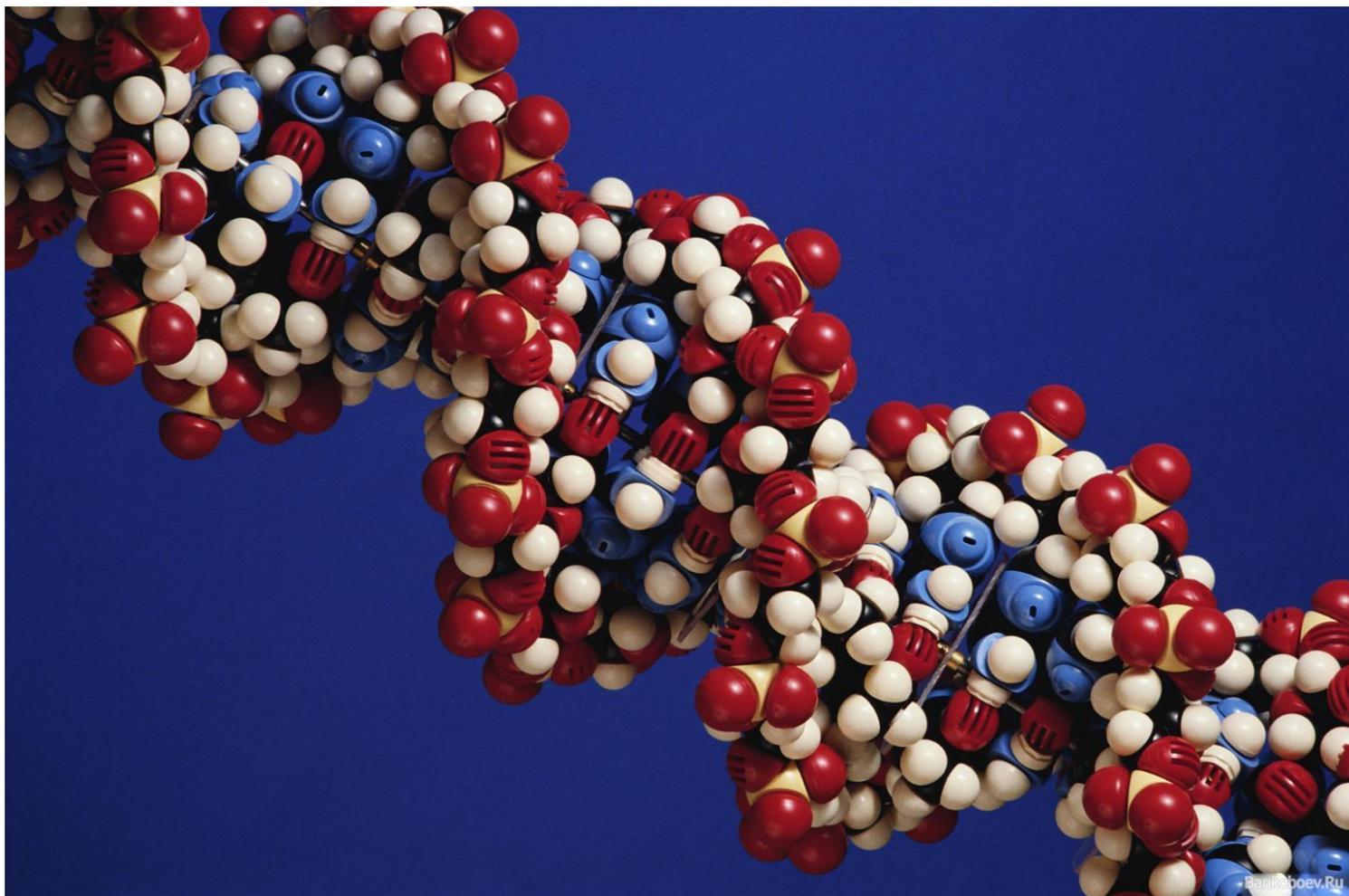




# *Молекулы*



# Вопросы

- 1. Молекулы. Общие свойства.**
- 2. Ковалентная связь. Молекула водорода.**
- 3. Ионная связь. Молекула КСl.**
- 4. Колебательные и вращательные энергетические состояния молекул.**
- 5. Молекулярные спектры.**

# 1. Молекулы. Общие свойства

**Молекулы** представляют собой системы, состоящие из нескольких связанных между собой атомов.

У молекул имеются некоторые *общие свойства*, отличающиеся у них лишь в количественном отношении.

**Образование молекул** обязано своим происхождением взаимодействию электронов **внешних оболочек атомов**. Волновые функции таких электронов достаточно «размазаны» в пространстве, что приводит к вероятному обмену электронами при сближении атомов. Это сопровождается изменением волновых функций внешних электронов и их пространственным перераспределением.

Если при этом **энергия системы понижается** по сравнению с исходными атомами, то имеет место **связывающее взаимодействие**, приводящее к образованию молекулы.

**В противном случае молекула не образуется.**

# 1. Молекулы. Общие свойства

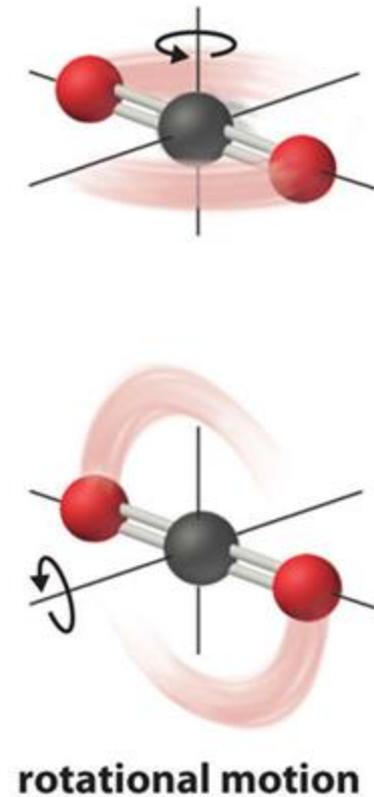
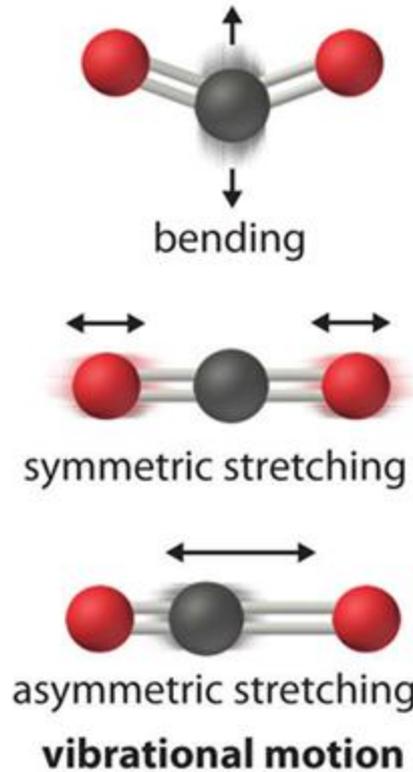
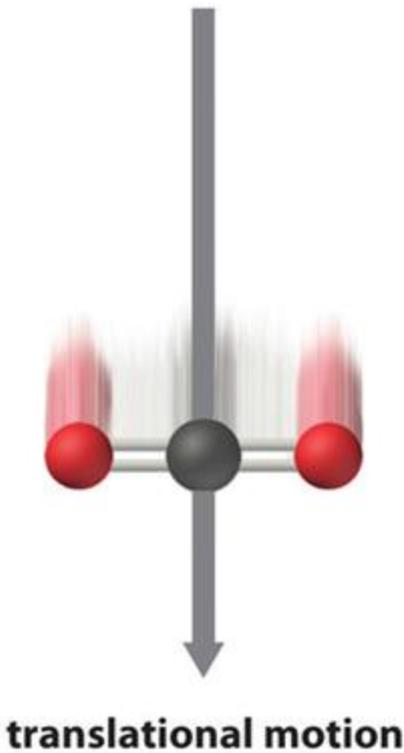
Степень обмена электронами и изменение их волновых функций различны для разных комбинаций атомов. Этим определяется разнообразие *внутримолекулярных (химических) связей* и молекулярных структур. На противоположных полюсах этого разнообразия находятся два типа связей – *ковалентная (гомополярная)* и *ионная (гетерополярная)*.

Для ковалентной характерно «равноправие» атомов при обмене электронами, что приводит к образованию связи за счет обобществления пары электронов с противоположными спинами.

Для ионной характерно существенное «неравноправие» атомов в процессе обмена электронами. Энергетически выгодной оказывается ситуация, когда один атом «полностью» передает свой внешний электрон другому. При этом атомы превращаются в противоположно заряженные ионы, что приводит к сильному кулоновскому притяжению и образованию молекулы.

# 1. Молекулы. Общие свойства

## Степени свободы и движения молекул



# 1. Молекулы. Общие свойства

**У молекул появляются новые энергетические состояния по сравнению с атомами.**

1. Вместо каждого разрешенного электронного состояния отдельного атома у молекулы появляется несколько разрешенных квантовых состояний, количество которых определяется числом связанных атомов. Каждое исходное состояние *расщепляется в системе на несколько*. Расщепленные состояния отличаются друг от друга *энергией и волновыми функциями электронов*. Одни из разрешенных состояний могут оказаться устойчивыми, т.е. связывающими несколько атомов в молекулу, другие — неустойчивыми, т.е. *препятствующими ее образованию*.

# 1. Молекулы. Общие свойства

2. Если отдельные атомы с достаточной степенью точности можно считать сферически симметричными объектами, то для молекул характерна либо пониженная степень симметрии, либо ее отсутствие вообще. Это приводит к *дополнительным **вращательным степеням свободы** движения, а значит, и к энергетическим состояниям, связанным с вращением молекулы как целого.*

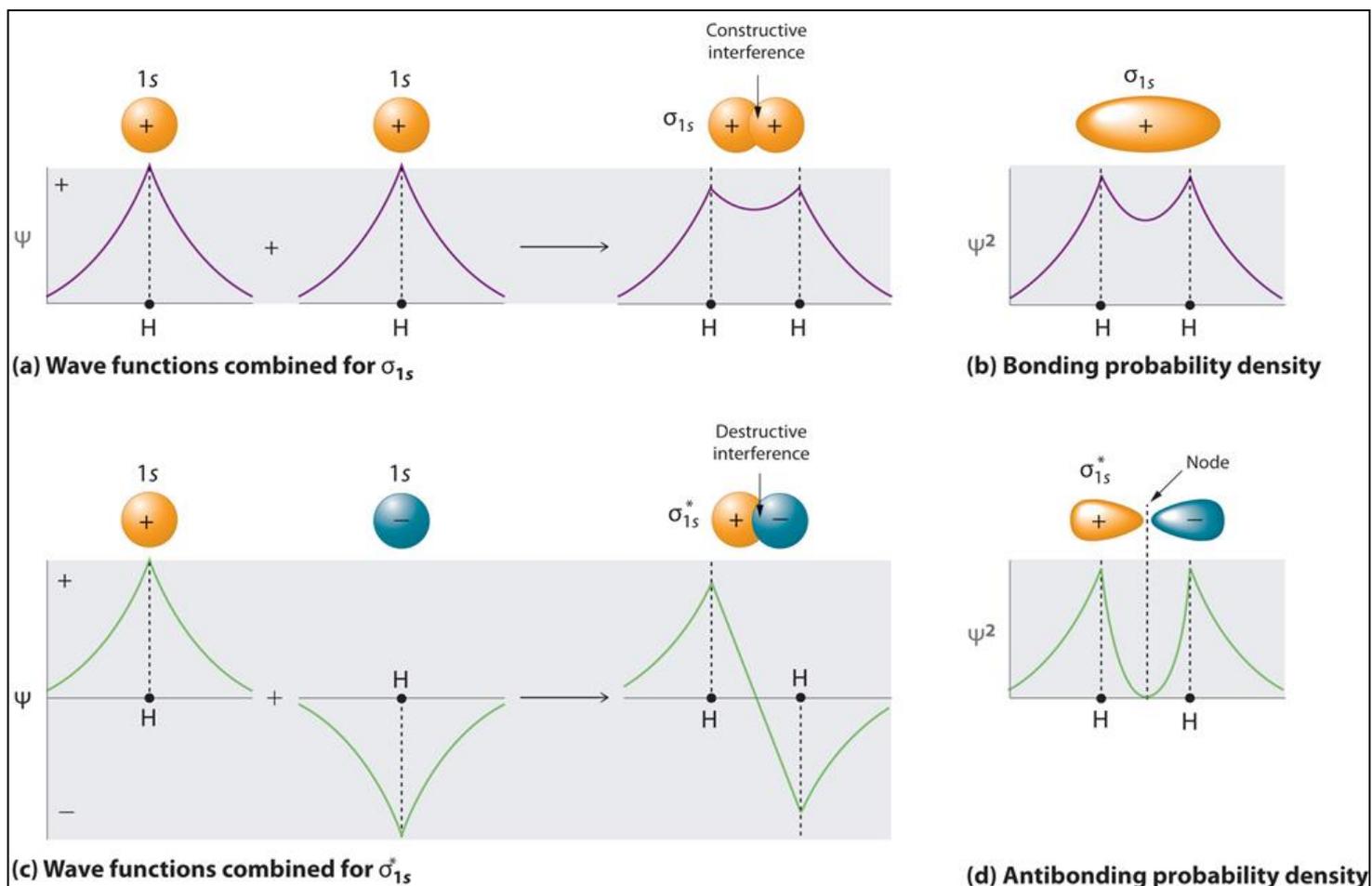
# 1. Молекулы. Общие свойства

3. Связи между атомами в молекулах характеризуются некоторой общей чертой: для **устойчивых разрешенных состояний** зависимость энергии молекулы от расстояний между атомами имеет явно выраженный минимум, только в этом случае образуемая молекула стабильна.

При отклонении атомов от «равновесных» расстояний, связанных с положением минимума энергии, возникают возвращающие взаимодействия.

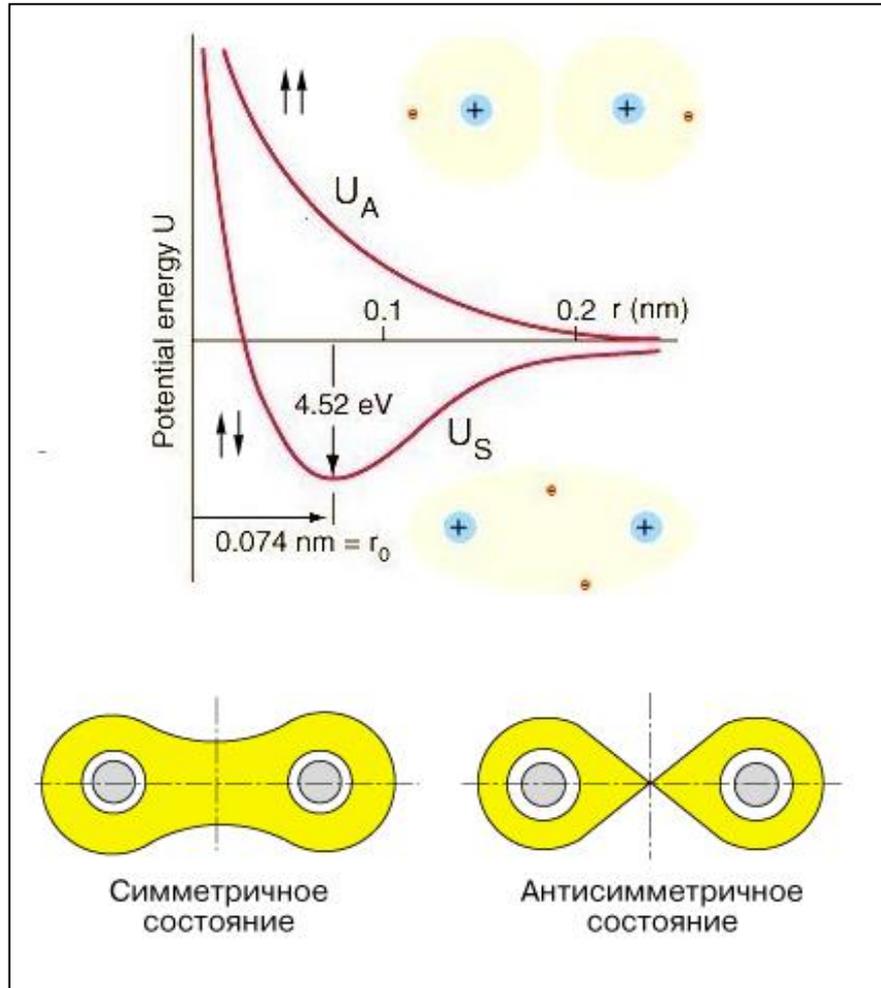
Это приводит к **дополнительным колебательным степеням свободы движения**, а значит, к энергетическим состояниям, связанным с колебаниями молекулы.

## 2. Ковалентная связь. Молекула водорода



## 2. Ковалентная связь. Молекула водорода

*Полная энергия складывается из энергии электронных состояний и энергии взаимодействия двух ядер*



### 3. Ионная связь. Молекула КСl

Наиболее стабильные электронные конфигурации в атомах характерны *для полностью заполненных (замкнутых) внешних оболочек.*

При взаимодействии атомов разных химических элементов для них энергетически выгодна ситуация, когда они путем *взаимного обмена* либо отдают электроны с внешних незамкнутых оболочек, либо присоединяют к этим оболочкам дополнительные электроны.

*Внешние оболочки оказываются замкнутыми*, а атомы превращаются в ионы, которые образуют молекулу в результате *электростатического притяжения друг к другу.* Такая связь возникает только в том случае, *если полная энергия образующейся молекулы меньше, чем полная энергия исходных атомов.*

### 3. Ионная связь. Молекула КСl

**Калий** - это *щелочной металл*, элемент первой группы таблицы Менделеева. Электронная конфигурация:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ .

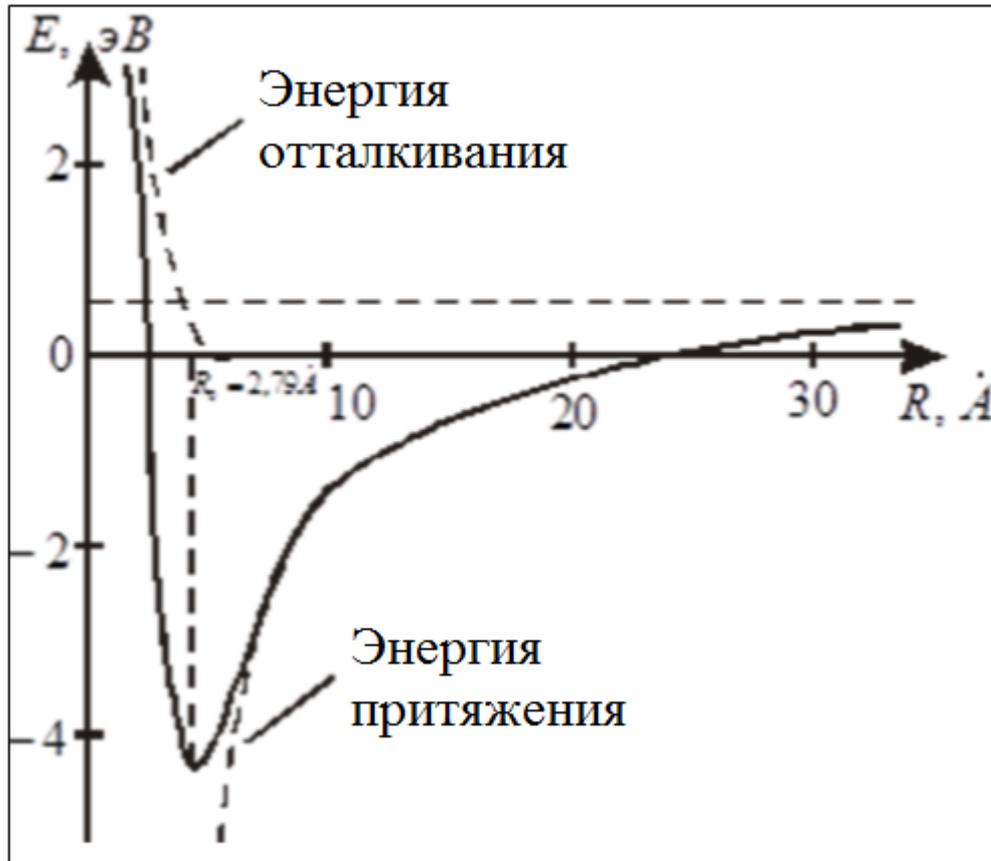
Чтобы иметь полностью заполненную внешнюю оболочку, атому калия достаточно отдать электрон и превратиться в положительный ион. Внешней оболочкой станет третья. Для этого потребуется энергия, равная энергии однократной ионизации, которая для калия составляет около 4.34 эВ.

**Хлор** относится к *галогенам* и находится в *седьмой группе* периодической таблицы.

Электронная конфигурация:  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .

Чтобы полностью заполнить внешнюю третью оболочку, атому хлора достаточно присоединить один электрон и превратиться в отрицательный ион. При этом выделяется энергия, равная энергии сродства атома к электрону. Для хлора она составляет 3.82 эВ.

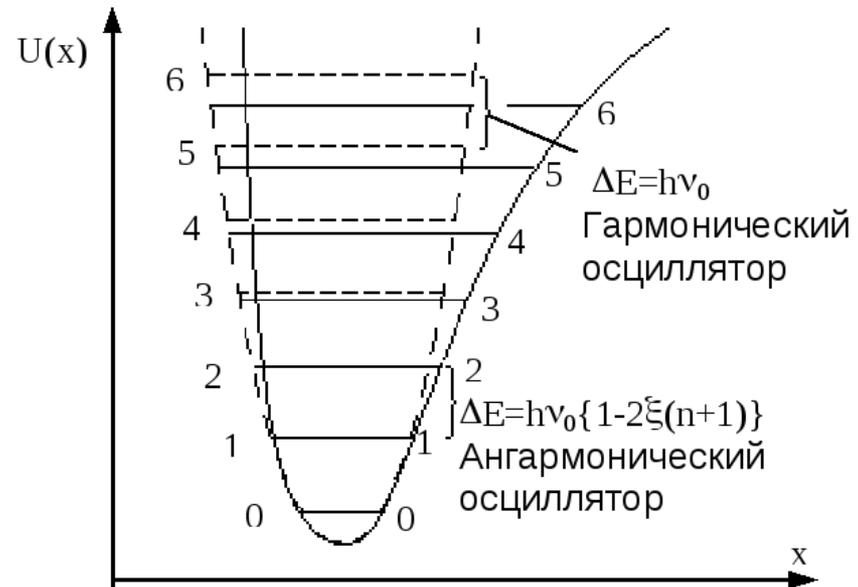
### 3. Ионная связь. Молекула КСl



# 4. Колебательные и вращательные энергетические состояния молекул

**Молекула должна рассматриваться как квантовый осциллятор**

$$E_v = \hbar\omega_0 \left( \frac{1}{2} + v \right)$$



Колебательные энергетические уровни двухатомной молекулы

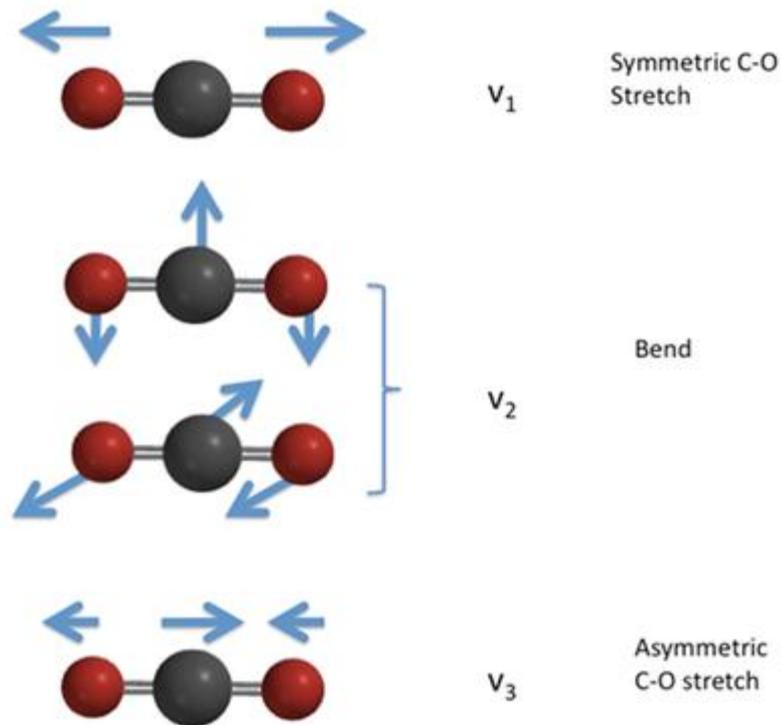
## 4. Колебательные и вращательные энергетические состояния молекул

Если колебания атомов в *двухатомной молекуле* происходят вдоль оси молекулы и достаточно просты для описания, то в *многоатомных молекулах* дело обстоит сложнее. У них *возможно одновременное возбуждение нескольких мод колебаний*, количество и пространственная ориентация которых определяются числом внутренних степеней свободы молекулы.

В *многоатомных молекулах* некоторые из колебательных мод определяют *растяжение и сжатие* межатомных связей вдоль линий, соединяющих атомы. Остальные колебательные моды описывают более сложные деформации молекул, например, *изгибные*.

# 4. Колебательные и вращательные энергетические состояния молекул

## Колебательные моды молекулы CO<sub>2</sub>



# 4. Колебательные и вращательные энергетические состояния молекул

## Вращательные состояния молекул

*Энергия вращения молекулы относительно оси*

$$E_r = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}$$

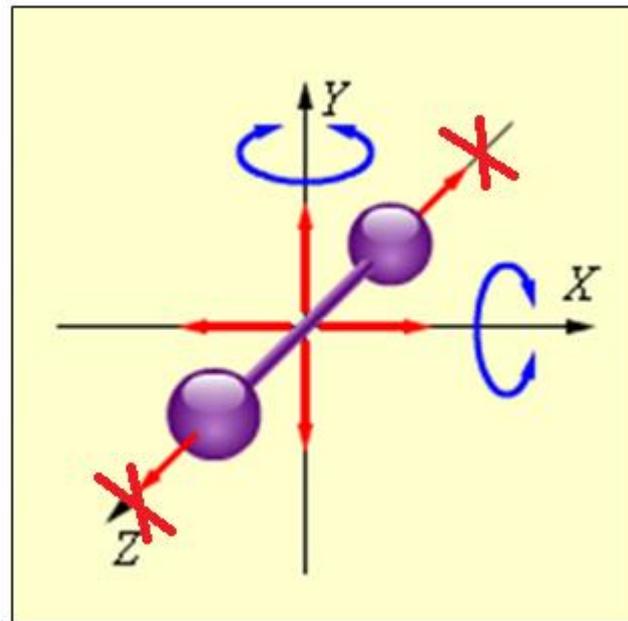
*С учетом квантования момента импульса*

$$E_r = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)$$

*Чем меньше момент инерции молекулы, тем большая энергия требуется для возбуждения ее вращательных состояний!*

## 4. Колебательные и вращательные энергетические состояния молекул

Именно по этой причине двухатомные молекулы (и любые другие линейные молекулы) *не могут вращаться вокруг оси, проходящей через атомы.*



# 4. Колебательные и вращательные энергетические состояния молекул

Момент инерции молекулы относительно такой оси оказывается исключительно малым. Он обычно в тысячи раз меньше момента инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной оси симметрии.

Энергии вращательных состояний при этом оказываются столь велики, что для их теплового возбуждения потребуется температура около 40000 К. Но **само существование молекул при такой температуре невозможно**. Поэтому линейные молекулы, в отличие от молекул произвольной конфигурации, характеризуются не тремя, а двумя вращательными степенями свободы.

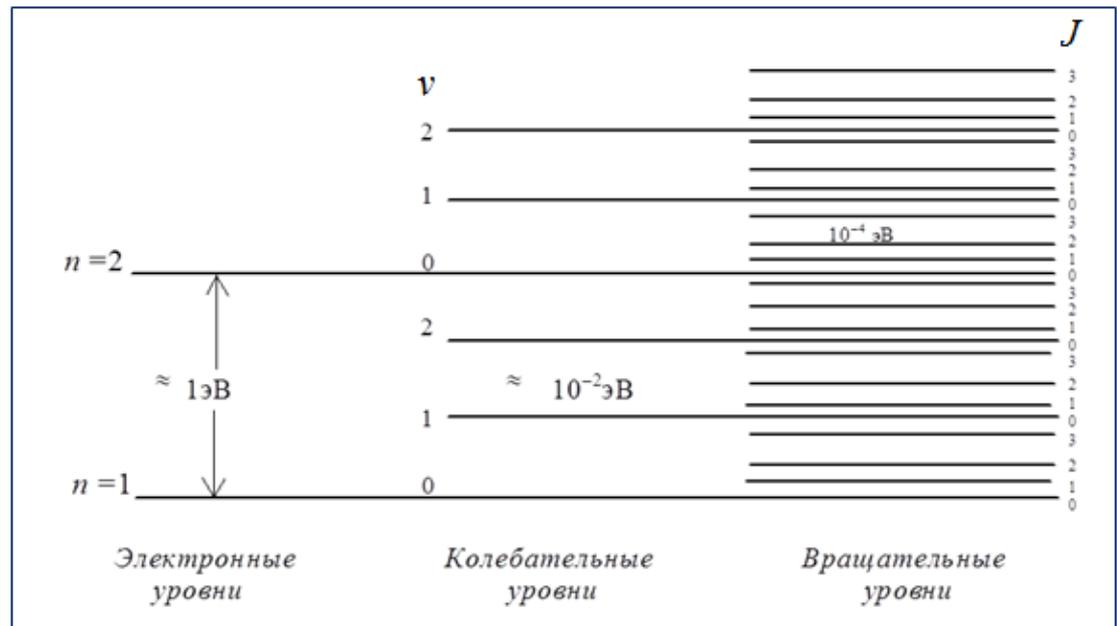
# 5. Энергетические уровни молекул и молекулярные спектры

**Система энергетических уровней молекул** определяется разрешенными квантовыми состояниями и связанными с ними значениями энергии:

электронными  $E_e$ ,  
колебательными  $E_v$ ,  
вращательными  $E_r$ .

Полная собственная энергия молекулы определяется тремя вкладками:

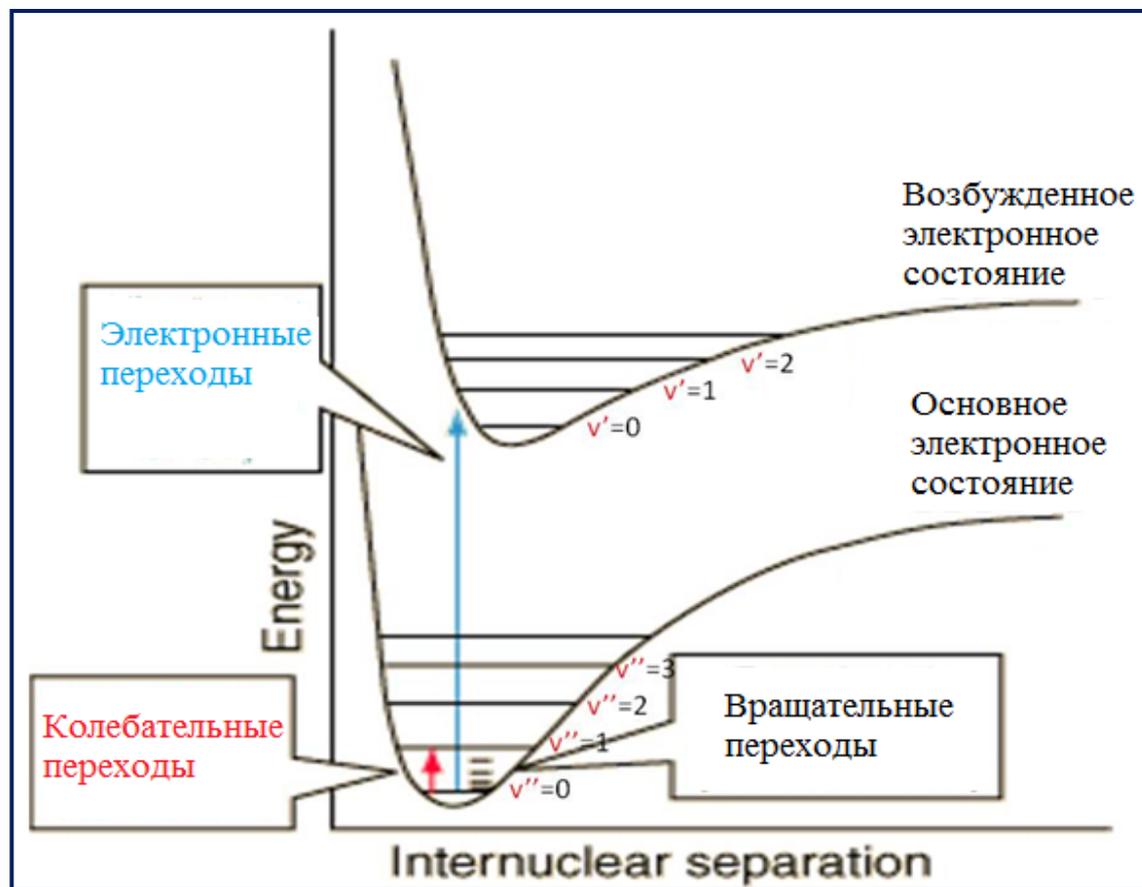
$$E = E_e + E_v + E_r .$$



Энергия фотона, излучаемого при переходе молекулы из возбужденных состояний в нижележащие:  $\hbar\omega = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$ .

# 5. Энергетические уровни молекул и молекулярные спектры

Комбинации разрешенных переходов определяют **полосатый характер спектров** поглощения и излучения молекул.



# 5. Энергетические уровни молекул и молекулярные спектры

## 1. Вращательные (ротационные полосы):

$$\hbar\omega = \Delta E_r = \frac{\hbar^2 J' (J' + 1)}{2I} - \frac{\hbar^2 J'' (J'' + 1)}{2I}$$

**Правило отбора:**  $\Delta J = \pm 1$

## 2. Колебательно-вращательные полосы:

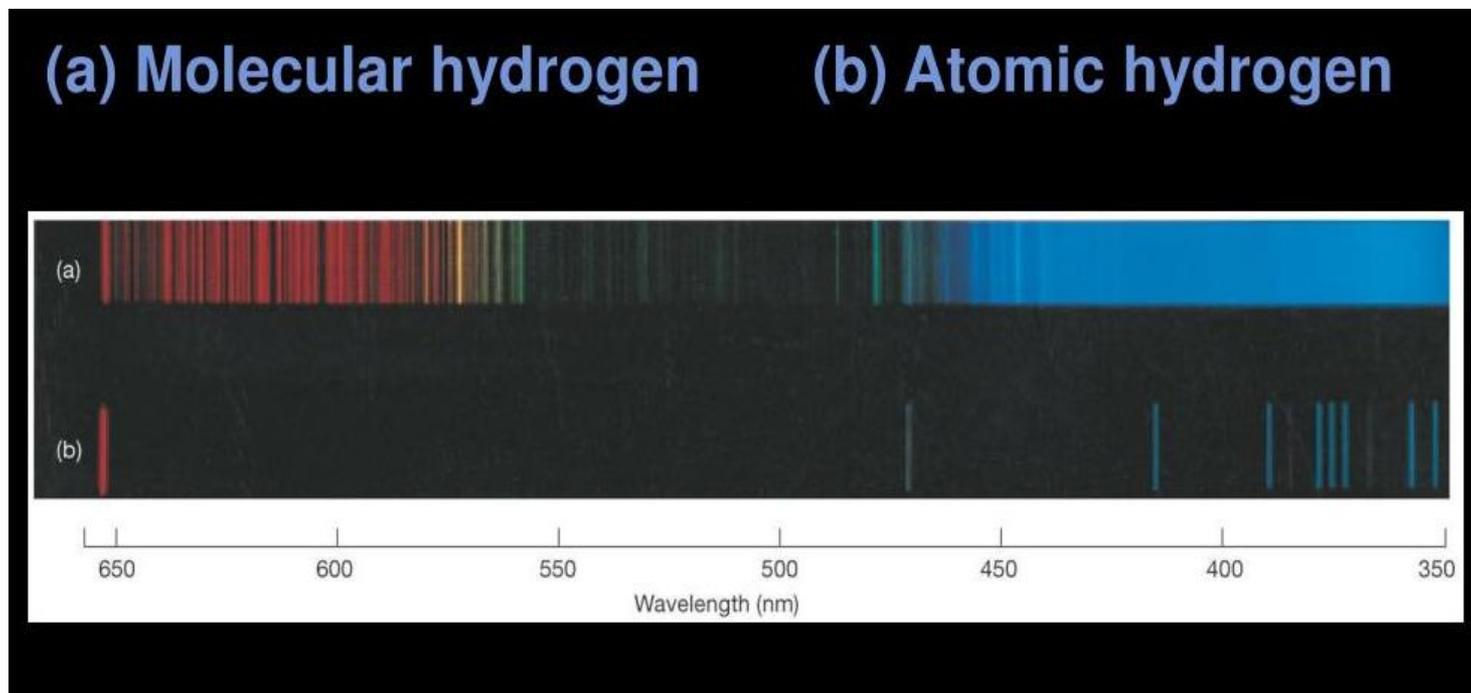
$$\hbar\omega = \Delta E_v + \Delta E_r = \hbar\omega_v \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_v \left( v'' + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 J' (J' + 1)}{2I} - \frac{\hbar^2 J'' (J'' + 1)}{2I}$$

**Правила отбора:**  $\Delta J = \pm 1, \Delta v = \pm 1$

# 5. Энергетические уровни молекул и молекулярные спектры

Таким образом, молекулярные спектры более сложные, чем атомные.

*Даже для самой простой молекулы  $\text{H}_2$  :*



**Спасибо за внимание!**