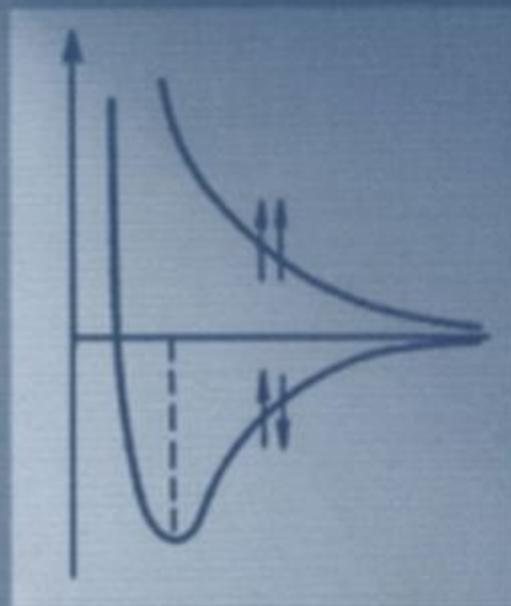


Б. А. Сечкарёв,  
Ф. В. Титов

ХИМИЧЕСКАЯ

СВЯЗЬ



Кемерово 2006

**Б. А. Сечкарев, Ф. В. Титов**

**ХИМИЧЕСКАЯ  
СВЯЗЬ**

Кемерово 2005

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»  
Кафедра общей физики

**Б. А. Сечкарев, Ф. В. Титов**

# **ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

Учебное пособие

Рекомендовано  
Сибирским региональным учебно-методическим центром  
высшего профессионального образования  
для межвузовского использования  
в качестве учебного пособия для студентов,  
специальности 010701 «Физика»  
(специализации «Химическая физика»),  
а также обучающимся по направлению  
140400 «Техническая физика»  
и специальности 140702 «Теплофизика»

Кемерово 2006

**ББК Г511я73**  
**УДК 544.14(075.8)**

*Печатается по решению редакционно–издательского совета  
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»*

**Рецензенты:**

доктор хим. наук, профессор, академик МАН ВШ  
**Ю. И. Михайлов** (ИХТТМ СО РАН),  
доктор хим. наук, профессор, член-корреспондент САН ВШ  
**М. И. Гельфман** (ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт  
пищевой промышленности»)

**Сечкарев, Б. А.**

**С 28** Химическая связь: учеб. пособие / Б. А. Сечкарев, Ф. В. Титов;  
ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет». - Кемерово: Кузбас-  
свуиздат, 2006. – 156 с.

ISBN 5-8353-0378-5

Учебное пособие разработано по специальности 010400 «Физика» для специализации «Химическая физика» в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта. Пособие знакомит читателя с теорией химической связи и результатами ее применения к описанию строения и свойств соединений различных классов.

Рекомендуется также студентам химического и биологического факультетов, изучающим курс общей химии.

**ББК Г511Я73**  
**УДК 544.14(075.8)**

© Б. А. Сечкарев, Ф. В. Титов, 2006  
© ГОУ ВПО «Кемеровский  
госуниверситет», 2006

ISBN 5-8353-0378-5

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. Краткая история развития представлений о химической связи.....</b>	<b>8</b>
1.1. Ранние концепции химической связи .....	8
1.2. Возникновение учения о ковалентной связи.....	9
1.3. Новая модель атома и теория Косселя .....	10
1.4. Теория Льюиса .....	11
1.5. Возникновение квантовой химии .....	14
<b>ГЛАВА 2. Строение атома и периодический закон.....</b>	<b>20</b>
2.1. Электронная оболочка атома .....	20
2.2. Периодическая система и электронная структура атомов. ....	34
2.3. Вопросы и задания.....	40
<b>ГЛАВА 3. Образование химической связи. Метод валентных связей.....</b>	<b>43</b>
3.1. Теория химического строения .....	43
3.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей.....	45
3.3. Способы образования ковалентной связи .....	53
3.4. Направленность ковалентной связи .....	56
3.5. Гибридизация атомных электронных орбиталей.....	60
3.6. Вопросы и задания.....	63
<b>ГЛАВА 4. Основные характеристики химической связи .....</b>	<b>67</b>
4.1. Насыщаемость ковалентной связи .....	67
4.2. Энергия связи .....	67
4.3. Длина связи .....	69
4.4. Кратность связи.....	71
4.5. Полярность связи .....	72
4.6. Типы ковалентных молекул.....	74
4.7. Вопросы и задания.....	79
<b>ГЛАВА 5. Метод молекулярных орбиталей. ....</b>	<b>83</b>
5.1. Двухатомные молекулы .....	83
5.2. Многоатомные молекулы.....	95
5.3. Вопросы и задания.....	100
<b>ГЛАВА 6. Нековалентные взаимодействия.....</b>	<b>103</b>
6.1. Ионная связь .....	103
6.2. Ионные кристаллы.....	108

6.3. Кристаллы элементарных веществ.....	112
6.4. Металлическая связь.....	117
6.5. Межмолекулярные взаимодействия.....	123
6.6. Вопросы и задания.....	128
<b>ГЛАВА 7. Комплексные соединения.....</b>	<b>132</b>
7.1. Общие сведения о комплексных соединениях.....	132
7.2. Природа химической связи в комплексных соединениях.....	139
7.3. Вопросы и задания.....	152
<b>Список литературы.....</b>	<b>155</b>

**ВВЕДЕНИЕ**

Учение о химической связи - центральная проблема современной химии. Число известных химических соединений близко к восьми миллионам, из них около трехсот тысяч неорганических, остальные соединения относятся к органическим веществам. И ежегодно в химических журналах описывается около двадцати тысяч новых соединений. Число же возможных реакций между известными веществами настолько велико, что вряд ли можно надеяться на описание их всех в обозримом будущем. Не зная природу взаимодействия атомов в веществе, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования, их состав, строение, реакционную способность и энергетику химических реакций. Создание надежной модели, отражающей строение атомов, молекул и природу сил между ними, позволит рассчитать свойства веществ, не прибегая к эксперименту. Так, термодинамика позволяет предсказать направление процессов, если известны термические характеристики веществ - теплоты образования и теплоемкости. Для многих веществ этих данных нет, но они могут быть с высокой точностью оценены, если известно строение молекул или кристаллов, если известна связь между термодинамическими и структурными характеристиками веществ. С другой стороны, статистическая термодинамика позволяет рассчитывать химическое равновесие по молекулярным постоянным: частотам колебаний, моментам инерции, энергиям диссоциации молекул. Все эти постоянные могут быть найдены спектральными и другими физическими методами или рассчитаны на основе теоретических представлений, но для этого надо знать основные законы, управляющие движением электронов в атомах и молекулах, и строение молекул. Это одна из важных причин, почему необходимо изучать строение молекул и кристаллов, теорию химической связи.

Умение рассчитать скорость реакции и управлять скоростью не менее важно, чем умение определить ее направление. Понимание наблюдающихся здесь так называемых кинетических закономерностей невозможно без проникновения в элементарный акт хи-

мического процесса, в котором разрушаются и создаются молекулы. Без знания теории строения молекул и химической связи понять элементарный химический акт, построить даже простую его схему и на основании этого предвидеть кинетические характеристики невозможно. Без знания теории строения невозможно создавать материалы с заранее заданными свойствами, например полупроводниковые материалы, специальные керамические материалы, стекла, стали и др.

Данное учебное пособие знакомит с теорией химической связи и результатами ее применения к описанию строения и свойств соединений различных классов. Книга имеет следующую структуру. Сначала изложены доквантовые представления о валентных (лююисовых) структурах и показано, что уже на основе представлений об обобществлении электронных пар и простого правила октета при помощи логических рассуждений о кратности связей и формальных зарядах на атомах удастся без сложных математических выкладок, как говорится «на пальцах», объяснить строение и свойства многих молекул. По существу, с этого начинается ознакомление с пронизывающими всю современную химию воззрениями и терминами одного из двух основных подходов в квантовой теории химического строения - метода валентных связей (ВС). Несмотря на простоту и интуитивную привлекательность этих представлений, метод ВС очень сложен в вычислительном отношении и не позволяет на качественном уровне решать вопрос об энергетике электронных состояний молекул, без чего нельзя судить об их строении. Поэтому далее теория химической связи излагается в рамках другого подхода - метода молекулярных орбиталей (МО). На примере двухатомных молекул вводятся важнейшие представления теории МО: об орбитальном перекрывании и энергетических уровнях МО, их связывающем характере и узловых свойствах, а также о симметрии МО. Все это завершается построением обобщенных диаграмм МО для гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул и обсуждением с их помощью строения и свойств конкретных систем; попутно выясняется, что некоторые свойства молекул (например, магнитные) удастся объяснить только на основе теории МО. Далее теория МО применяется к многоатомным молекулам, причем в од-

них случаях это делается в терминах локализованных МО (сходных с представлениями о направленных связях метода ВС) и для их конструирования вводится гибридизация атомных орбиталей, а в других - приходится обращаться к делокализованным МО.

Проблема взаимосвязи структуры и свойств вещества затрагивается в пособии еще не раз: так, для описания кристаллов используются соответственно их структурным особенностям зонная теория или теория ван-дер-ваальсовых сил, а для объяснения своеобразия координационных соединений последовательно применяются разные подходы: электростатическая модель ионной связи, метод ВС (или локализованных МО), теория кристаллического поля и, наконец, теория поля лигандов (или делокализованных МО). Таким образом, студент получает возможность ознакомиться с проблемами химической связи на самых разных уровнях - от доквантового до современного.

## ГЛАВА 1. Краткая история развития представлений о химической связи

### 1.1. Ранние концепции химической связи

«Даже при поверхностном рассмотрении формул неорганических соединений бросается в глаза удивительная симметрия их структуры; соединения азота, фосфора, сурьмы и особенно мышьяка демонстрируют тенденцию этих элементов к образованию соединений, содержащих от 3 до 5 эквивалентов других элементов. Именно такая пропорция необходима для наилучшего насыщения их сродства». Эта мысль, высказанная Франкландом в 1852 г., дает представление о том объеме знаний, который был доступен химикам в середине XIX в. и который открыл путь ускоренному развитию концепции валентности. Быстрое развитие органической химии в то время позволило Кекуле в 1857 г. сделать заключение, что углерод четырехвалентен и, что особенно важно, атомы углерода могут образовывать связи между собой. Четырехвалентность углерода была независимо постулирована в 1858 г. Купером, применившим для описания молекул структурные формулы с черточками, символизирующими связь между атомами.

В 1859 г. Кекуле постулировал существование кратных связей между атомами углерода, а в 1865 г. предложил структурную формулу бензола в виде плоского гексагонального кольца из атомов углерода, соединенных между собой попеременно одинарными и двойными связями. Формула Кекуле оказалась успешной при объяснении изомерии.

Следующее важное достижение в области структуры молекул также было связано с изучением изомерии, на этот раз исследованной Пастером оптической изомерии винной кислоты и ряда аналогичных соединений. Объяснение полученных Пастером результатов было дано в 1874 г. независимо Вант-Гоффом и Ле Белем на основе предложенной ими модели тетраэдрической ориентации валентностей углерода. Эти открытия положили начало современным воззрениям на молекулу как на систему атомов, соединенных связями, тому, что можно было бы назвать моделью шаров и стержней.

Удовлетворительная теория валентности должна объяснять число связей, их длину и углы между ними.

Ранние попытки объяснения валентности на основе электронной теории, последовавшие вслед за открытием Томсоном электрона в 1897 г., страдали тем недостатком, что электроны в них рассматривались как покоящиеся. В рамках такой теории обобществление электронов противоречило положениям электростатики, согласно которым частицы, несущие одинаковый заряд, отталкиваются друг от друга.

## 1.2. Возникновение учения о ковалентной связи

С 1904 г. до начала 20-х годов химики пользовались теорией, в основе которой лежала гипотеза о существовании ионной связи во всех молекулах. Эта теория, однако, наталкивалась на большие трудности при объяснении свойств органических соединений. Поэтому потребовалось введение новых понятий.

Представления о возможности образования межатомной связи парой электронов, принадлежащих обоим атомам, впервые были высказаны в книге Н. А. Морозова «Периодические системы строения вещества. Теория образования химических цементов» (1907). В книге говорилось о возможности образования межатомной связи парой электронов, принадлежащих обоим атомам. Это было смелое нововведение в электронную теорию.

Н. А. Морозову принадлежит и первая попытка раскрыть физическую сущность электронной пары - «пары катодных зарядов». «Такое предположение, - подчеркивал ученый, - с первого взгляда кажется совершенно невероятным ввиду того, что отталкивание однородных зарядов увеличивается обратно пропорционально квадратам их расстояния. Но это возражение легко устраняется... Если два таких заряда сойдутся настолько близко, что между ними не будет в состоянии проникнуть ни одна нейтрализованная молекула  $An-Kt$ , то они тотчас же перестанут отталкиваться и образуют общее поле...».

С 1908 г. И. Штарк начал публиковать статьи, в которых на основе статической модели атома развил свои представления о

строении атома и об электронной природе химической связи. И. Штарк выдвинул общий принцип действия химических сил.

Гипотезу о валентных электронах И. Штарк применил для объяснения химических и физических свойств органических соединений и для интерпретации механизма различных химических реакций замещения и присоединения.

### 1.3. Новая модель атома и теория Косселя

К концу первого десятилетия XX в. модель строения атома, предложенная Дж. Томсоном в 1904 г., перестала соответствовать некоторым эмпирическим данным. В 1909 г. было показано, например, что некоторое количество  $\alpha$ -частиц, проходя через вещество, рассеивается под большими углами. Это количество возрастало с увеличением атомной массы рассеивающего элемента. В 1913 г. Э. Резерфорд предложил новую ядерную (планетарную) модель атома, которая объяснила эти (и другие, необъяснимые с помощью модели Дж. Томсона) явления.

Модель Э. Резерфорда, усовершенствованная Н. Бором, позволила перейти к детальной разработке электронных теорий строения атома, приблизить их к решению задач химии. Бор предложил динамическую модель электронов в атоме, давшую удовлетворительное объяснение многим особенностям атомных спектральных линий. Эта модель была основана на законах классической ньютоновской динамики, однако Бор ввел новый принцип, согласно которому разрешались лишь определенные орбиты для движения электронов вокруг ядра. Несмотря на то, что было сформулировано правило для определения этих стабильных орбит, с более общих позиций боровскую теорию следует считать неудовлетворительной, поскольку отсутствовало какое-либо объяснение стабильности орбит в рамках классической динамики. Тем не менее работа Бора показала, что объяснение химической связи может быть найдено в пределах динамической теории электрона, хотя никаких удовлетворительных в количественном отношении результатов получено не было. Как будет видно из дальнейшего, количественные результаты удалось получить лишь после открытия новых принципов волновой механики.

В 1916 г. В. Коссель предложил теорию, в которой связал распределение элементов по периодам с появлением новых электронных оболочек в структуре атома. Каждая оболочка содержит определенное максимальное число электронов. На основе некоторых, преимущественно электрохимических, фактов щелочным металлам был приписан один электрон на наружной оболочке, щелочноземельным металлам - 2 и т. д. Для гелия, неона, аргона, криптона и ксенона наружная оболочка состояла из 2 (для гелия) и из 8 электронов (для других газов), обнаруживающая, как показывали свойства этих веществ, особую устойчивость.

Таким образом, причина электроположительного и электроотрицательного характера элементов заключалась в их тенденции стремиться к состоянию атома благородного газа. Атом натрия, например, легко отдает наружный электрон, заряжается положительно, превращаясь в катион с конфигурацией атома неона. Атом же хлора стремится принять электрон, приобретает конфигурацию атома аргона и становится анионом. Обе заряженные частицы дополняют друг друга и электростатически взаимно притягиваются.

#### 1.4. Теория Льюиса

В 1916 г. появилась статья Г. Льюиса «Атом и молекула», в которой последовательно была развита идея о гомеоплярной (ковалентной) связи. Согласно Г. Льюису, ковалентная связь образуется за счет пары обобществленных электронов, при этом каждый из партнеров достраивает свою электронную оболочку до наиболее устойчивой восьмиэлектронной конфигурации благородного газа.

Г. Льюис в своей работе выдвинул следующие основные постулаты:

«1. В каждом атоме есть некоторое ядро, которое остается неизменным при всех обычных химических процессах и которое обладает некоторым избытком положительных зарядов, число которых отвечает номеру той группы периодической таблицы, к которой относится элемент.

2. Атом состоит из ядра и внешней части, или оболочки, содержащей отрицательные электроны, число которых в случае ней-

трального атома равно избытку положительного заряда ядра; число электронов в оболочке может изменяться при изменении химической природы атома от 0 до 8.

3. Атом имеет тенденцию содержать четное число электронов в оболочке; восемь электронов располагаются симметрично в восьми углах куба.

4. Две атомные оболочки взаимно проникаемы.

5. Электроны могут с легкостью переходить из одного положения в наружной оболочке к другому; тем не менее, они удерживаются в своем положении более или менее напряженными связями, и эти положения, а также прочность связей определяются природой данного атома и тех атомов, которые соединены с ним».

«С целью выразить идею химического соединения в символах, - писал Г. Льюис, - я предлагаю употреблять двоеточие для изображений двух электронов, которые действуют как соединительные связи между двумя атомами».

Понятие о ковалентной химической связи раскрыло физическую сущность межуглеродных связей в молекулах веществ. Итак, по Г. Льюису и В. Косселю, существуют два типа связи: ковалентная (гомеополярная) и ионная (гетерополярная). Один тип связи может переходить в другой постепенно, сдвиг связевых электронов в сторону образования той или иной связи зависит от природы взаимодействующих атомов.

Теорию Льюиса развил И. Ленгмюр. Он выделил две стабильные электронные конфигурации: электронную пару и октет. При образовании химической связи все валентные электроны участвуют в образовании октетов, либо переходя от одного атома к другому, либо образуя общие электронные пары. Заслуга И. Ленгмюра в том, что он распространил льюисовские идеи на большое число соединений и сопоставил их электронные и термодинамические свойства. Он впервые ввел понятие «изоэлектронность» в применении к молекулам и указал на тот факт, что молекулы  $N_2$  и  $CO$ ,  $N_2O$  и  $CO_2$ , обладающие одинаковым числом электронов, имеют и сходные свойства. Изоэлектронный принцип сыграл определенную роль в развитии теории валентности. С его помощью выявили аналогии между молекулами.

В 1923 г. вышла в свет монография Г. Льюиса «Валентность и строение атомов и молекул», в которой был подведен итог развития электронных представлений в химии и намечены пути их дальнейшего применения. Г. Льюис убедительно доказал, что из новой теории валентности вытекает новая теория химической связи, которую можно применить для истолкования строения органических соединений, а также для более глубокого изучения вопроса о зависимости между химическим и электронным строением молекул. Г. Льюис развил представление о поляризуемости связей, которую он называет смещаемостью связывающей пары электронов. Эти представления оказали большое влияние на развитие электронной теории химического строения органических соединений.

Идея Г. Льюиса о смещении валентных электронов от середины связи в сторону одного из атомов легла в основу теории электронных смещений, которая долгое время, несмотря на свои недостатки, использовалась химиками-органиками при изучении механизмов органических реакций.

В 1927 г. К. Инголд предложил систематизацию различных видов электронных смещений (электромерный, мезомерный, индуктомерный эффекты). В 1933 г. он ввел термины «электрофильный» и «нуклеофильный», показывающие, что реагенты действуют вследствие их сродства либо к электронам, либо к ядрам.

Английская школа химиков (Р. Робинсон, К. Инголд и их сотрудники) выполнила многочисленные экспериментальные исследования, призванные обосновать основные положения теории электронных смещений, на смену которой, однако, пришли новые представления. Чтобы выяснить истоки этих представлений, следует вернуться к началу 20-х годов XX в.

Война 1914 - 1918 гг. на некоторое время задержала поток исследований в области «неклассической» физики, но в 20-х годах произошел «атомный взрыв» научной мысли. Наиболее крупными открытиями этих лет, оказавшими влияние на дальнейшее развитие теоретической химии, были:

- ♦ работы Н. Бора, в которых была установлена связь физико-химических свойств элементов с характером формирова-

ния электронных конфигураций атомов по мере увеличения порядкового номера элемента (1921);

- ◆ работа Л. де Бройля, в которой впервые была высказана идея о дуализме волновых и корпускулярных свойств электрона (1924);
- ◆ работа В. Паули, в которой был сформулирован принцип запрета;
- ◆ открытие Г. Уленбеком и С. Гоудсмитом спина электрона (1925);
- ◆ работа Э. Шредингера, в которой было выведено волновое уравнение, лежащее в основе приложения квантовой механики к теории строения атомов и молекул (1926);
- ◆ работа В. Гейтлера и Ф. Лондона, в которой была разработана квантовомеханическая теория ковалентной связи (1927).

Когда возникло представление о ковалентной связи, никто не знал почему и как два отрицательных электрона соединяются (а не отталкиваются) в одну пару, образуя прочную связь между двумя атомами. Физический смысл электронных пар был выяснен в 1925 г. после открытия спина электрона: если оба электрона имеют противоположно направленные спины, то происходит притяжение, если спины электронов параллельны - отталкивание. Насыщаемость сил химического сродства вытекает из принципа Паули, согласно которому в одном состоянии при одних и тех же трех квантовых числах могут находиться лишь 2 электрона, различающиеся по своему спину.

Классическая механика и электродинамика, однако, не могли объяснить «игру сил между одинаковыми атомами». Нужны были новые представления, чтобы ответить на вопрос, каким образом между двумя одинаковыми атомами возникает сила притяжения. Понять причину взаимодействия двух электронов, образующих ковалентную связь, помогла квантовая механика.

### **1.5. Возникновение квантовой химии**

Для объяснения взаимодействия атомов квантовая теория выдвинула новый вид сил, так называемых обменных, с помощью которых осуществляется гомеополярная связь.

Создание в 1925-1926 гг. квантовой механики позволило надеяться, что для развития теории химической связи открылся новый путь. Квантовая механика появилась в двух формах - матричной механики Гейзенберга и волновой механики Шредингера. Почему же именно теория Шредингера дала толчок для развития новых представлений о химической связи? В основу теории Шредингера легли волновые свойства электрона. Э. Шредингер рассматривал электрон в атоме как отрицательно заряженное облако различной плотности. Понятие «электронное облако» в дальнейшем широко использовалось в химии. В последующие годы (1927-1930) квантовая механика легла в фундамент квантовой химии, которая могла вскрыть физическую природу химической связи.

Одна из первых задач, которую должна была решить квантовая химия, заключалась в том, чтобы объяснить устойчивость молекулы водорода (проблема двух электронов в поле двух ядер).

В конце 1926 г. Э. Шредингер поручил Ф. Лондону и В. Гейтлеру решить задачу о гомеопольярной химической связи на примере молекулы  $H_2$ . В июне 1927 г. была опубликована статья В. Гейтлера и Ф. Лондона под названием «Взаимодействие нейтральных атомов и гомеопольярная связь с точки зрения квантовой механики». Авторы показали, что при образовании молекулы водорода из двух атомов электрон, принадлежавший первоначально одному из атомов  $H$ , будет также принадлежать другому, т. е. атомы как бы обобществляют свои электроны. Условие, обуславливающее связь атомов в молекуле  $H_2$ , состоит в том, что электроны, ранее принадлежавшие различным атомам, входят в одну и ту же электронную оболочку.

Работа В. Гейтлера и Ф. Лондона имела огромное значение для дальнейшего развития теоретической химии. В ней впервые было показано, что вскрыть физическую природу химической связи можно только на основе квантовой механики. Эта работа не только выяснила специфичность химических сил, их насыщаемость, но и наметила пути расчета (пока качественного или полуколичественного) значений химической связи. В последующих своих работах В. Гейтлер и Ф. Лондон развили общую теорию валентности, ис-

пользуя молекулу водорода как прототип для других простых соединений.

В конце 20-х годов было доказано, что химическая связь - это квантовомеханическое явление. Все последующие теории, претендующие на научную трактовку химической связи и электронной конфигурации соединений, должны были учитывать это обстоятельство.

Какие основные события последовали за работой В. Гейтлера и Ф. Лондона?

- ◆ 1927 г. В. Гейзенберг рассмотрел с позиций квантовой механики возможные состояния двухэлектронной системы атома He. Это исследование В. Гейзенберга в известной мере подготовило почву для создания квантовомеханической теории химической связи.
- ◆ 1927 г. Ф. Гунд начал публикацию серии работ, в которых были заложены основы квантовомеханической теории молекулярных спектров и высказаны основные идеи метода молекулярных орбиталей.
- ◆ 1928 г. Р. Малликен начинает публиковать серию статей, в которых были заложены основы метода молекулярных орбиталей. При этом Р. Малликен, опираясь на работы Ф. Гунда, развивает идеи последнего и распространяет их на большое число двухатомных молекул.
- ◆ 1928 г. Л. Полинг, опираясь на работу В. Гейтлера и Ф. Лондона, впервые высказал идеи о гибридизации атомных орбиталей и резонансе структур.
- ◆ 1928 г. Д. Хартри предложил метод расчета многоэлектронных атомов, согласно которому каждому электрону сопоставлялась некоторая одноэлектронная функция (орбиталь) аналогично тому, как в полуклассической теории атома Бора-Зоммерфельда предполагалось, что каждый электрон движется по определенной орбите. При этом Д. Хартри вывел уравнения, определяющие одноэлектронные функции, и разработал метод их решения - метод самосогласованного поля.
- ◆ 1929 г. Дж. Леннард-Джонс, развивая идеи Герцберга, заложил основы метода МО ЛКАО - основного метода совре-

менной квантовой химии. Кроме того, им были введены диаграммы, связывающие одноэлектронные уровни молекул с соответствующими уровнями разъединенных атомов.

◆ 1931 г. Э. Хюккель начал публиковать серию статей, посвященных изучению электронного строения ненасыщенных органических соединений. Им была предложена классификация орбиталей указанных систем на два типа ( $\sigma$  и  $\pi$ ), а также предложен вид МО  $\pi$ -типа для молекулы бензола и других ароматических соединений, включая радикалы.

◆ 1931 г. Л. Полинг, Дж. Слэтер, Р. Малликен и Ф. Гунд независимо друг от друга детально разработали теорию гибридизации атомных орбиталей. В наиболее полном и удобном для химиков виде эта теория была дана Л. Полингом.

Обобщая метод Гейтлера-Лондона, Л. Полинг сформулировал следующие постулаты:

1) двухэлектронная связь образуется при взаимодействии неспаренных атомных электронов;

2) образование химической связи сопровождается спариванием спиновых моментов отдельных электронов;

3) спаренные электроны данной связи не могут одновременно принадлежать другим связям.

◆ 1932 г. Л. Полинг вводит количественную концепцию электроотрицательностей.

В 30-40-х годах в результате работ Л. Полинга, Г. Уэланда и их сотрудников в химии главным образом использовался метод валентных связей. В методе валентных схем молекула рассматривается как совокупность атомов, соединенных двухцентровыми двухэлектронными связями. Валентный штрих в этой схеме получил наглядный физический смысл: спаривание двух электронов в поле двух ядер - условие появления связи и образования молекулы. Химикам эта наглядность нравилась, им казалось, что они «своими глазами видят валентные штрихи между атомами». Но это было иллюзией, обманчивой видимостью, ибо описание, например, молекул комплексных соединений, соединений бора и благородных газов в методе валентных схем оказалось неудачным и неверным.

Количественные расчеты энергии связей показали, что спаривание электронов не является обязательным условием появления химической связи.

В 50-х годах на смену метода валентных схем пришел метод молекулярных орбиталей (МО). Теория молекулярных орбиталей является в настоящее время наиболее сильной теорией, но и с ее помощью порой трудно сделать количественные расчеты энергий связей. Поэтому этот метод удовлетворяет не всех химиков. Вудворд и Хоффман по этому поводу писали: «Химия остается экспериментальной наукой... Однако последние 20 лет были отмечены плодотворным симбиозом органической химии и теории молекулярных орбиталей. По необходимости это был брачный союз плохой теории с хорошим экспериментом. Предварительные заключения появлялись на основе теорий, которые были такой мешаниной приближений, что они, по-видимому, не имели права работать, тем не менее, в руках умных экспериментаторов эти идеи трансформировались в новые молекулы с необычными свойствами».

На пути точных расчетов многоэлектронных химических систем встают большие математические трудности. Ч. Коулсон в 1959 г. говорил: «...похоже на то, что число электронов, близкое к 20, - это верхний предел размера молекулы, для которой практически возможен точный расчет... при помощи вычислительной техники».

Но теперь специалисты говорят, что «для нас с возрастающей скоростью становятся доступными точные волновые функции все более и более сложных молекул... Для всех физических свойств молекул в конечном счете будет найдено количественное описание».

Квантовая химия, призванная решить одну из центральных задач - проблему химической связи и реакционной способности вещества, значительно расширила горизонты познания. Она обогатила химию более глубокими представлениями о механизме образования химической связи. Она ввела в химию новые понятия и новые методы описания строения различных соединений, определения межатомных расстояний и расчета распределения электронных зарядов атомов и связей. За квантовой химией большое будущее, ибо она наиболее приближается к истинному описанию микромира.

В современных химических исследованиях, благодаря распространению мощных ЭВМ, широко применяются неэмпирические квантовые расчеты, в которых из экспериментальных данных используются только заряды ядер атомов. В неэмпирической квантовой химии практически исчезло упоминание о типе гибридизации или порядках связей. Не используются и условные классификации (ионная, ковалентная, донорно-акцепторная, металлическая связь).

## ГЛАВА 2. Строение атома и периодический закон

### 2.1. Электронная оболочка атома

Квантовая механика описывает движение электрона в атоме при помощи волновой функции  $\Psi$ . Общий вид этой функции находится из уравнения Шредингера, которое связывает волновую функцию  $\Psi$  с потенциальной энергией электрона  $E_{nom}$  и его полной энергией  $E$ :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_{nom.}) \Psi = 0,$$

где первые три члена - это сумма вторых производных волновой функции по координатам  $x$ ,  $y$  и  $z$  (часто эту сумму обозначают символом  $\nabla^2 \Psi$ );  $m$  - масса электрона;  $h$  - постоянная Планка.

Решение уравнения Шредингера связано с большими математическими трудностями. Оно точно решено для атома водорода и для одноэлектронных ионов  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  и  $\text{H}_2^+$ . Решая уравнение Шредингера, находят значения  $\Psi$ -функций, характеризующие вероятность нахождения электрона в некотором пространстве вблизи ядра атома, а также определяют возможные энергетические состояния электрона. Физический смысл  $\Psi$ -функции заключается в следующем: вероятность нахождения электрона в некотором объеме пространства пропорциональна квадрату амплитуды волны или же квадрату функции  $\Psi^2$ . Различным функциям  $\Psi$   $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3, \dots, \Psi_n$  соответствуют свои квантованные значения энергии  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3, \dots, E_n$ . Сама волновая функция  $\Psi$  - это мера амплитуды электронной волны в некотором малом объеме пространства с координатами  $x$ ,  $y$ , и  $z$ , а квадрат волновой функции  $\Psi^2$  выражает вероятность местонахождения электрона в определенном месте пространства с координатами  $x$ ,  $y$ , и  $z$ . Вероятность местонахождения электрона зависит от его энергетического состояния. Электрон может находиться в любом месте пространства, но в области, где значения  $\Psi^2$  выше, он пребывает чаще, и эти области соответствуют минимальной энергии электрона.

Совокупность мест пространства, где квадрат функции  $\Psi^2$  имеет максимальное значение, называется *электронной орбиталью*

или электронным облаком атома. Плотность участков электронного облака пропорциональна вероятности нахождения в них электрона. Величина  $\Psi^2$  выражает вероятность на единицу объема. Чтобы найти вероятность нахождения электрона в сферическом слое радиусом  $r$  и бесконечно малой толщиной  $dr$ , следует умножить  $\Psi^2$  на  $4\pi r^2 dr$ . Вероятность нахождения электрона в сферическом слое радиуса  $r$  толщиной  $dr$  называют *плотностью электронного облака*:

$$D = 4\pi r^2 \Psi^2.$$

На рис. 2.1, а показана точками форма электронной орбитали атома водорода с  $n = 1$ . Окружность - это условное место максимальной вероятности местонахождения электрона, например 90 или 95 % электронного облака сосредоточено в области, непосредственно прилегающей к этой окружности. Рисунок сделан на плоскости. В пространстве это будет шаровая поверхность, охватывающая ту же часть электронного облака.

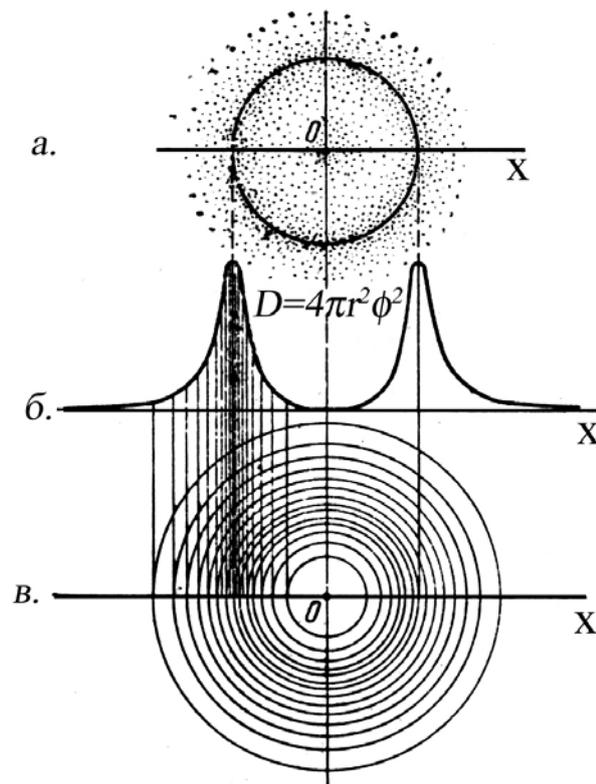


Рис. 2.1. Вероятность нахождения электрона в пространстве около ядра

На рис. 2.1, б представлен разрез вдоль оси ОХ пространства вероятности нахождения электрона. Интересно отметить, что максимум вероятности нахождения электрона, т. е. радиус орбитали, точно совпадает с радиусом орбиты, вычисленной в предположении вращения электрона вокруг ядра,  $r = 0,53 \cdot 10^{-10}$  м. Этим подтверждается волновое и корпускулярное поведение электрона. На рис. 2.1, в изображен разрез электронного облака плоскостью, а концентрические окружности - это линии одинаковой электронной плотности. Как и на предыдущих рисунках, окружность с  $r = 0,53 \times 10^{-10}$  м отвечает максимальной электронной плотности. Такого типа диаграммы называются *контурными диаграммами электронной плотности* и широко используются для представления о смещении электронных плотностей атомов относительно ядра при образовании химической связи. Изображение электронного облака в виде зависимости его плотности  $D$  от радиуса очень наглядно, однако часто пользуются просто квадратом волновой функции  $\Psi^2$  и строят диаграммы, откладывая  $\Psi^2$  в зависимости от расстояния. Исходя из формулы

$$\Psi^2 = \frac{D}{4\pi r^2},$$

очевидно, при  $r = 0$ , т. е. в области ядра,  $\Psi^2$  будет бесконечно большой величиной и по мере увеличения радиуса  $\Psi^2$  уменьшается, стремясь к нулю при  $r \rightarrow \infty$  (рис. 2.2).

Решение уравнения Шредингера даже для атома водорода - очень сложная задача, так как это уравнение имеет бесконечно большое число решений в связи с тем, что энергия электрона может принимать бесконечно большое число квантованных значений. Однако все решения можно разделить на три серии и ограничиться только теми значениями энергии, которые один электрон может принимать в поле ядра атома водорода (протона). Три серии решений уравнения объединяются значениями связанных между собой квантовых чисел.

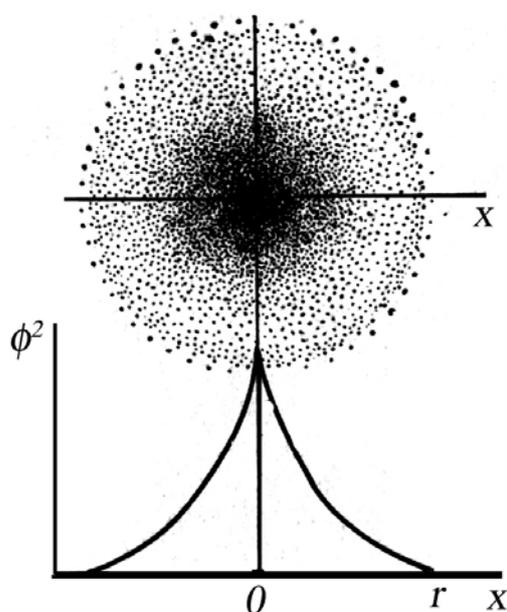


Рис. 2.2. Зависимость квадрата волновой функции от расстояния

**Главное квантовое число  $n$ .** Оно может принимать значения от 1 до бесконечности, которые определяют:

- ◆ номер энергетического уровня (в теории Бора – номер орбиты);
- ◆ интервал энергий электронов, находящихся на этом уровне;
- ◆ размеры орбиталей (в теории Бора – радиусы орбит);
- ◆ число подуровней данного энергетического уровня;
- ◆ в Периодической системе Д. И. Менделеева значению главного квантового числа соответствует номер периода.

Иногда пользуются буквенными обозначениями главного квантового числа, т. е. каждому численному значению  $n$  соответствует определенное буквенное обозначение:

Таблица 2.1

Буквенные обозначения главного квантового числа

Численные значения $n$	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	К	L	М	N	О

**Орбитальное квантовое число  $\ell$ .** Орбитальное квантовое число определяет момент импульса электрона, точное значение его энергии и форму орбиталей. Орбитальное квантовое число зависит от главного квантового числа и принимает следующие значения:  $\ell = 0, 1, \dots, (n - 1)$ , причем каждому значению главного квантового числа  $n$  соответствует  $n$  значений орбитального квантового числа  $\ell$ . Например, если  $n = 1$ , то  $\ell$  принимает только одно значение ( $\ell = 0$ ), при  $n = 2$  величина  $\ell$  принимает два значения: 0 и 1 и т. д. Каждому численному значению  $\ell$  соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение.

Таблица 2.2

Число подуровней, определяемое значением  $n$ 

Значение $n$	1	2	3	4	5
Значение $\ell$	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3 4
Буквенное обознач. $\ell$	s	s p	s p d	s p d f	s p d f g
Число подуровней	1	2	3	4	5

Любой подуровень определяется двумя квантовыми числами - главным (при записи обычно указывают численное значение) и орбитальным (при записи обычно используют буквенное обозначение). Например, энергетический подуровень, для которого  $n = 2$  и  $\ell = 1$ , следует записать так:  $2p$ -подуровень. Все орбитали с одинаковыми значениями  $\ell$  имеют одинаковую геометрическую форму и, в зависимости от значений главного квантового числа, различаются размерами. Так, все орбитали, для которых  $\ell = 0$  ( $s$ -орбитали), имеют форму сферы, но различаются радиусами, в зависимости от значения главного квантового числа  $n$ . Чем больше значение  $n$ , тем больше размеры орбиталей, например,  $1s$ -орбиталь имеет наименьшие размеры, радиус  $2s$ -орбитали больше,  $3s$ - еще больше.

**Магнитное квантовое число  $m$ .** Вращение электрона вокруг ядра можно сравнить с движением тока по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле, напряженность которого на-

правлена перпендикулярно плоскости вращения электрона. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то, согласно квантовомеханическим представлениям, его электроны должны расположиться так, чтобы проекции их магнитных моментов на направление этого поля были целочисленными. При этом они могут принимать как отрицательные, так и положительные значения, включая нулевое. Численное значение проекции магнитного момента и является магнитным квантовым числом. Если значение орбитального квантового числа равно  $\ell$ , то магнитное квантовое число будет принимать значения от  $-\ell$  до  $+\ell$ , включая ноль. Общее количество значений будет равно  $2\ell + 1$ .

Таблица 2.3

Число орбиталей на подуровне

$n$	1	2		3		
$\ell$	0	0	1	0	1	2
$m$	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2
Число орбиталей на подуровне	1	1	3	1	3	5

Физический смысл магнитного квантового числа заключается в следующем. В спектрах атомов, помещенных во внешнее магнитное поле, обнаруживается дополнительное расщепление спектральных линий. Возникновение новых близлежащих линий свидетельствует о том, что в магнитном поле энергия электронов изменяется. Но это возможно только в случае различной взаимной ориентации электронных облаков. Обнаружилось, что все  $s$ -подуровни в несильном постоянном магнитном поле не расщепляются. Это говорит о том, что  $s$ -электронное облако имеет шаровую симметрию (рис. 2.3, а).  $p$ -подуровни расщепляются в магнитном поле на три близкие линии. Это указывает на три различных типа ориентации  $p$ -облаков в пространстве. Расчеты показывают, что область макси-

мального значения квадрата волновой функции  $p$ -орбиталей имеет форму, напоминающую гантель (рис. 2.3, б). Так как возможны три различных направления  $p$ -орбиталей в пространстве, то удобно их расположить вдоль координатных осей и обозначить  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ .

$d$ -подуровень дает в магнитном поле пять близколежащих линий, что указывает на пять различных способов их ориентации в пространстве (рис. 2.1, в). Форма  $d$ -облаков значительно сложнее формы  $p$ -облаков. Четыре  $d$ -облака схожи по внешнему виду между собой, каждое из них как бы составлено из двух расположенных под прямым углом гантелей.

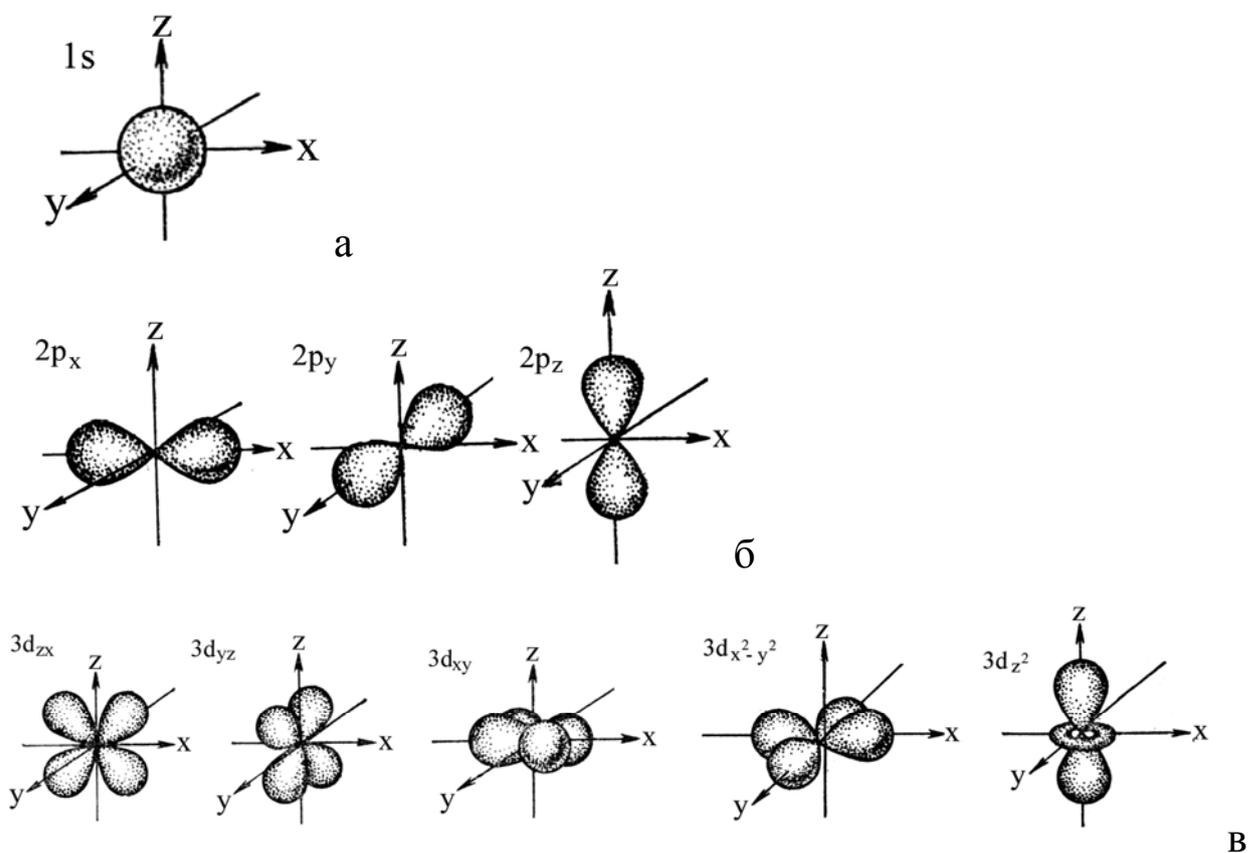


Рис. 2.3. Формы и пространственная ориентация электронных облаков  $1s$ -,  $2p$ - и  $3d$ -электронов

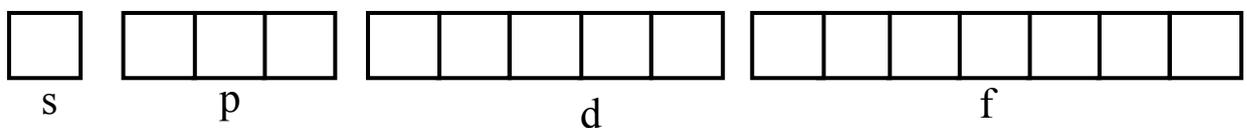
Принято три такие  $d$ -орбитали располагать в трех плоскостях  $xz$ ,  $yz$  и  $xy$  между координатными осями. Их обозначают соответственно  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ . Четвертую  $d$ -орбиталь, так же как и орбиталь  $d_{xy}$ , располагают в плоскости  $xy$ , но направляют вдоль координатных

осей  $x$  и  $y$ . Эту орбиталь обозначают  $d_{x^2-y^2}$ . Форма пятой орбитали отличается от остальных: она напоминает гантель, но между шарами в плоскости  $xy$  лежит кольцевая область повышенной электронной плоскости. Эту  $d$ -орбиталь принято располагать перпендикулярно плоскости  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{xy}$  орбиталей, т. е. направляя ее вдоль оси  $z$  (как и орбиталь  $p_z$ ). Ее обозначают  $d_z^2$ . Несмотря на различную форму  $d$ -орбиталей квадрат волновой функции  $\Psi^2$  и плотность  $D = 4\pi r^2 \Psi^2$  для каждой орбитали одинаковы, что говорит о равновероятности нахождения электрона на любой из этих орбиталей, и их энергетической равноценности.

Если одному и тому же энергетически равноценному состоянию отвечает несколько орбиталей различной ориентации или формы, то такие орбитали называют *вырожденными*, а само явление энергетической равноценности различных орбиталей называют *вырождением*.  $S$ -состоянию отвечает только одна орбиталь, и явление вырождения к ней неприменимо;  $p$ -состоянию отвечают три орбитали, и говорят, что  $p$ -состояние вырождено трехкратно. Аналогично,  $d$ -состояние вырождено пятикратно, а  $f$ -состояние - семикратно.

Когда на одном уровне имеется несколько подуровней  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ , то энергия их возрастает в направлении от  $s$  к  $f$ .

Принято каждую орбиталь символически изображать квадратом.  $S$ -подуровень состоит из одного квадрата,  $p$ -подуровень - из трех квадратов,  $d$ -подуровень - из пяти и, наконец,  $f$ -подуровень - из семи квадратов:



Подуровни обозначают буквами  $s$ ,  $p$ ,  $d$  или  $f$ , а цифрой перед буквой указывают номер уровня или главное квантовое число. Например, запись  $3p$  означает, что речь идет о  $p$ -подуровне третьего уровня, т. е.  $n = 3$ ,  $\ell = 1$ .  $4f$  означает  $f$ -подуровень четвертого, энергетического уровня:  $n = 4$ ,  $\ell = 3$ .

**Спиновое квантовое число** (спин электрона),  $S$ . Для полной характеристики поведения электрона в атоме оказалось недоста-

точно трех рассмотренных выше квантовых чисел. Тщательное изучение тонкой структуры спектральных линий показало, что два электрона, имеющие одни и те же значения  $n$ ,  $\ell$  и  $m$ , т. е. одни и те же энергетические характеристики, ту же форму орбитали и одинаковую ориентацию, могут различаться некоторым особым магнитным свойством, которое не поддается объяснению с точки зрения классической механики и обуславливает магнитный момент электрона. Эти два электрона вращаются в различных направлениях (например, по часовой стрелке и против). Это вращение сообщает электрону магнитный и механический моменты, что характеризуется величиной, получившей название «спин». Спин электрона может принимать два противоположных значения, поэтому вводится спиновое квантовое число. Спиновое квантовое число принимает только два значения:  $S = +\frac{1}{2}$  и  $S = -\frac{1}{2}$ .

Электроны с положительным или отрицательным спинами обозначаются стрелками, направленными соответственно вверх или вниз и помещаемыми в квадрат, изображающий орбиталь. Так, символ  $H_1 \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$  обозначает основное состояние электрона атома водорода, находящегося на первом энергетическом уровне  $n = 1$  в  $s$ -состоянии ( $\ell = 0$ ) и имеющего спин  $S = +\frac{1}{2}$ .

Для атома водорода, т. е. для системы «один протон и один электрон», спин электрона не влияет на энергетические или другие характеристики атома, но без представления о спине не удастся объяснить возникновение молекулы  $H_2$  из двух нейтральных атомов водорода. Благодаря введению спинового квантового числа, подсчитывается число электронов на любом уровне и подуровне и объясняются магнитные свойства атомов, ионов и молекул. У атомов, имеющих больше одного электрона в соответствии с многочисленными теоретическими предпосылками, подтвержденными экспериментальными данными, не может быть двух электронов или более с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Это **принцип (или запрет) Паули**. Любые два электрона в атоме должны отличаться, по крайней мере, значением одного из кванто-

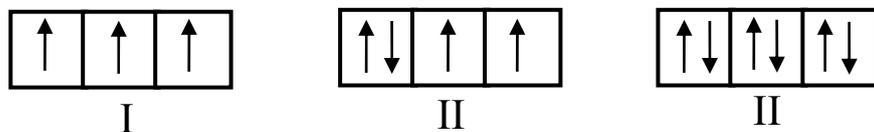
вых чисел. Двум электронам атома «запрещено» быть во всех отношениях похожими друг на друга.

Атом водорода в основном состоянии характеризуется следующим набором квантовых чисел:  $n = 1, \ell = 0, m = 0, S = +\frac{1}{2}$ . В этой электронной орбитали нельзя разместить еще один электрон с

тем же набором квантовых чисел, т. е. состояние  $\boxed{\uparrow\uparrow}$  не допустимо, но можно поместить ещё один электрон, отличающийся значением спинового квантового числа:  $n = 1, \ell = 0, m = 0, S = -\frac{1}{2}$ , что изобра-

зится так:  $\boxed{\uparrow\downarrow}$ .

Принцип Паули запрещает нахождение на той же орбитали третьего электрона, так как это означало бы, что у двух из них все четыре квантовых числа одинаковы. На одной орбитали или в одной ячейке могут находиться только два электрона, причем только с противоположными спинами. Два электрона, находящиеся на одной орбитали, т. е. имеющие одинаковые значения квантовых чисел  $n, \ell$  и  $m$ , но различные значения спинового квантового числа, называются *спаренными*. Электроны, размещенные по одному на орбиталях одного и того же подуровня, называются *неспаренными*. Например, в состоянии (I) имеется три неспаренных электрона, в состоянии (II) имеется два спаренных электрона и два неспаренных, а в состоянии (III) все электроны спарены:



Наличие спаренных или неспаренных электронов в атомах, ионах или молекулах устанавливается экспериментально изучением магнитных свойств. Вещества с неспаренными электронами *парамагнитны*, т. е. эти вещества проводят магнитные силовые линии лучше, чем вакуум, и магнитное поле втягивает эти вещества. Это вызвано взаимодействием спинов электронов как элементарных

магнитов с внешним магнитным полем. Парамагнитны атомы водорода.

Вещества, имеющие спаренные электроны, *диамагнитны*, т. е. они проводят магнитные силовые линии хуже, чем вакуум, и магнитное поле их выталкивает. Диамагнитны молекулы  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , атомы  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$  и др.

Увеличение числа электронов в атоме подчиняется определенным законам, что приводит к строгому расположению элементов в периодической системе и периодическому повторению их свойств. Рассмотрим некоторые основные положения электронного строения атомов.

В многоэлектронных атомах относительное энергетическое расположение уровней и подуровней, форма электронных орбиталей и их направление в основном повторяют картину одноэлектронного атома водорода. Учитывая это, применяя принцип Паули и пользуясь набором четырех квантовых чисел, нетрудно рассчитать число подуровней на каждом уровне (по числу значений  $\ell$  для данного  $n$ ), число орбиталей на каждом подуровне (по числу возможных значений  $m$  для данного значения  $\ell$ ) и, зная, что на каждой орбитали не может быть больше двух электронов ( $S = +\frac{1}{2}$ ,  $S = -\frac{1}{2}$ ), число электронов на каждом подуровне (удвоенное число значений  $m$ ) и каждом уровне (удвоенное число всех орбиталей уровня).

Например, на первом энергетическом уровне могут находиться только два электрона, так как при  $n = \ell$   $\ell$  может принимать только одно значение  $\ell = n - 1 = 0$ : возможно только  $s$ -состояние. При  $\ell = 0$   $m = 0$ , т. е. имеется одна  $s$ -орбиталь, на которой размещаются два электрона с разными спинами:  $S = +\frac{1}{2}$ ,  $S = -\frac{1}{2}$ .

Другой пример. Четвертый уровень,  $n = 4$  и  $\ell$  может принимать четыре значения 0, 1, 2, 3, т. е. четвертый уровень разделяется на четыре подуровня. При  $\ell = 0$ :  $m = 0$  - это  $s$ -орбиталь с двумя электронами. При  $\ell = 1$   $m = -1, 0, +1$  - это  $p$ -подуровень с тремя орбиталями, каждая из которых содержит по два электрона. Всего на  $p$ -подуровне 6 электронов. При  $\ell = 2$ :  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ , т. е. это  $d$ -подуровень с пятью орбиталями, содержащий 10 электронов.

Наконец, при  $\ell = 3$ :  $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ , т. е. имеется еще один подуровень  $f$  с семью орбиталями, содержащими 14 электронов. Всего на четвертом уровне содержится  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$  электрона. Строение этого уровня можно представить схемой:

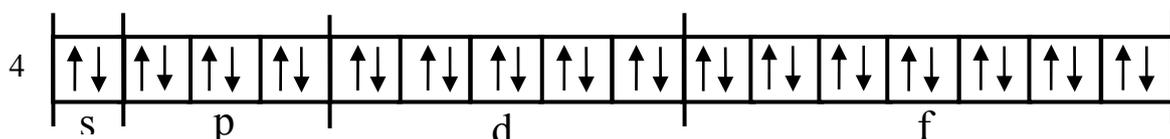
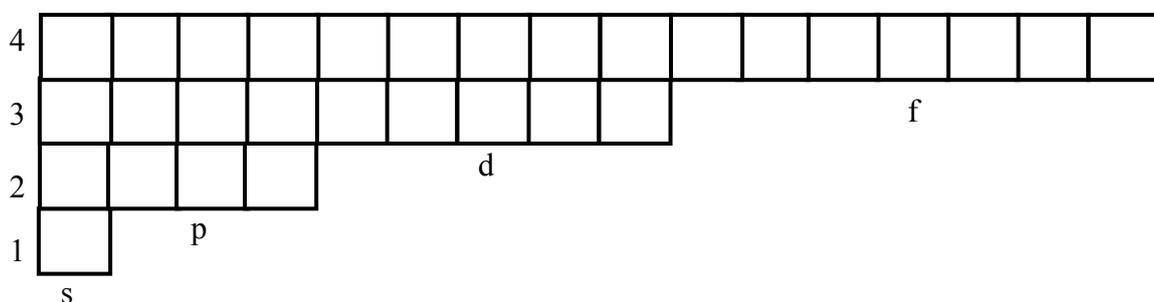


Схема распределения электронов по уровням и подуровням первых четырех энергетических уровней водородоподобного атома:



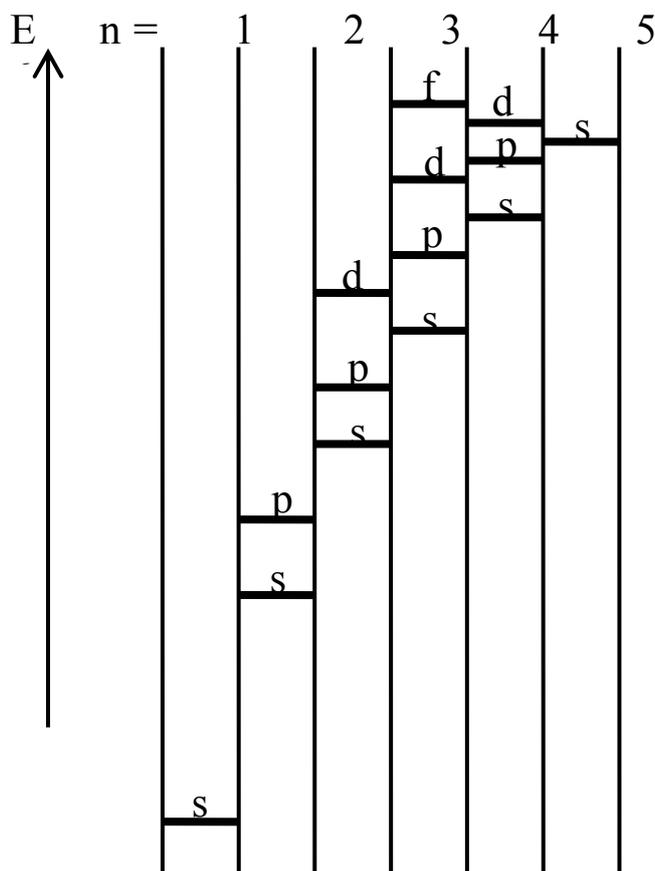
Мы приходим к двум выводам:

- ◆ с ростом главного квантового числа емкость энергетических уровней возрастает и для 1, 2, 3 и 4-го уровней составляет 2, 8, 18 и 32 электрона, что совпадает с максимальным числом элементов в 1 - 5-м периодах периодической системы;
- ◆ в каждом следующем вышестоящем уровне сохраняется электронная структура предыдущего уровня и прибавляется новый подуровень. Например, четвертый уровень имеет структуру третьего уровня ( $s + p + d$ -подуровни) и получает дополнительно новый  $f$ -подуровень. Он состоит, следовательно, из четырех подуровней:  $s + p + d + f$ .

**Принцип наименьшей энергии.** При заполнении электронами уровней и подуровней последовательность размещения электронов в атоме должна отвечать как наименьшей энергии электрона, так и наименьшей энергии атома в целом. Электрон не занимает вышележащий уровень, если в нижележащем уровне есть места, располагаясь на которых, он будет обладать меньшей энергией.

Этот принцип выражает общие термодинамические требования к устойчивости систем: максимуму устойчивости соответствует минимум энергии. В состоянии максимальной устойчивости электронной системы в атоме связь электронов с ядром наиболее прочна.

**Правило  $(n + \ell)$ , или правило Клечковского.** Вследствие взаимодействия электронов между собой в многоэлектронных атомах порядок заполнения уровней и подуровней отличается от ожидаемого в соответствии с расположением энергетических уровней в атоме водорода. Правило суммы  $(n + \ell)$  позволяет предвидеть отличия в расположении энергетических уровней у многоэлектронных атомов от атома водорода.



ются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел  $n + \ell$  является наименьшей. Например, энергия подуровня  $4s$  меньше, чем  $3d$ , так как для  $4s$ -подуровня  $n + \ell = 4 + 0 = 4$ , а для  $3d$ -подуровня  $n + \ell = 3 + 2 = 5$ , поэтому электрон должен сначала вступить на подуровень  $4s$ , а не на  $3d$  (в атоме водорода энергетически более выгоден подуровень  $3d$ ).

Если для двух подуровней суммы значений  $n$  и  $\ell$  равны, то сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением  $n$ .

На схеме показано схематическое относительное расположение энергетических уровней и подуровней многоэлектронных атомов, найденное при помощи подсчета сумм  $(n + \ell)$  для подуровней различных уровней. Только первые два уровня повторяют структуру атома водорода. После заполнения первых двух уровней и  $3s$ - и  $3p$ -подуровней следующего уровня электрон не вступает, как это ожидалось бы, на  $3d$ -подуровень, а, минуя его, идет на  $4s$ -подуровень.

Таким образом, последовательность энергетических состояний в порядке возрастания энергии орбитали многоэлектронных атомов можно представить следующей схемой:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s \sim 4d < 5p < 6s \sim 5d \sim 4f < 6p \text{ и т. д.}$$

**Правило Гунда.** Порядок заполнения электронами подуровней формулируется правилом Гунда: в подуровнях  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбитали сперва заполняются одиночными, неспаренными электронами и лишь потом происходит их заполнение вторыми электронами, т. е. спаривание. Иными словами, при заполнении электронами подуровня суммарное спиновое число подуровня должно быть максимальным. Например, состояние (I) имеет суммарное спиновое число  $\Sigma S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{1}{2}$ , а состояние (II) того же подуровня с тем же числом электронов имеет  $\Sigma S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}$ .

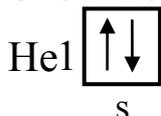
Второму состоянию отвечает большее суммарное спиновое число, и это состояние предпочтительнее первого.



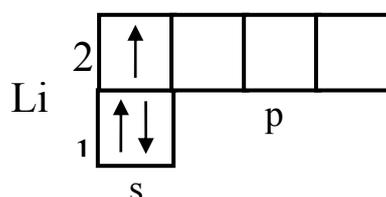
В сложных молекулах и в кристаллах, а также во внешнем магнитном поле правило Гунда часто не соблюдается (теория поля лигандов и теория кристаллического поля).

## 2.2. Периодическая система и электронная структура атомов

Водород - первый элемент в периодической системе Менделеева. Единственный электрон его атома должен занимать самый низкий энергетический уровень  $n = 1$ . Для  $n = 1$   $\ell = 0$  и  $m = 0$ . Его электронную структуру можно представить формулой  $H 1s^1$ , где  $H$  - символ элемента, первая цифра означает номер уровня ( $n$ ), буква - подуровень, цифра справа вверху показывает число электронов на данном подуровне. На орбитали  $1s$  может быть размещен согласно принципу Паули еще один электрон с противоположным спином. Это имеет место в атоме гелия (№ 2), имеющем структуру  $He 1s^2$ :



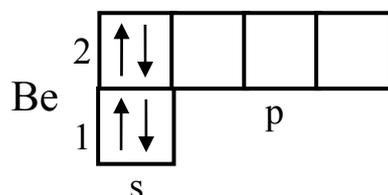
Гелием заканчивается заполнение первого электронного уровня и первый самый короткий период периодической системы. Электрон атома лития (№ 3) вступает во второй уровень  $n = 2$ , а сам элемент литий открывает новый - второй период системы. Электронная структура атома лития:  $Li 1s^2 2s^1$ :



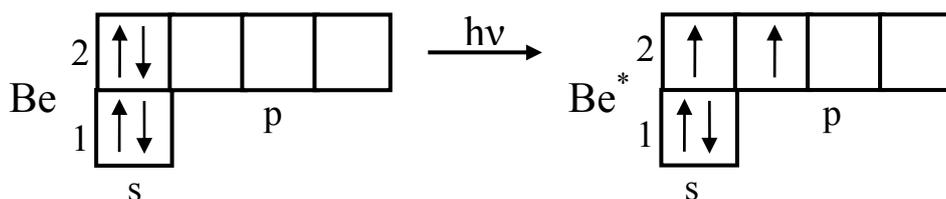
Обращает на себя внимание, что и водород, и литий, имея по одному неспаренному электрону, проявляют во всех своих соединениях одновалентность (например,  $LiH$ ,  $LiF$ ,  $H_2O$ ), а гелий, обладая двумя спаренными электронами, совершенно не склонен к образованию химических соединений, он - нульвалентен. Очень часто,

особенно у элементов главных подгрупп, их валентность совпадает с числом неспаренных электронов в атоме.

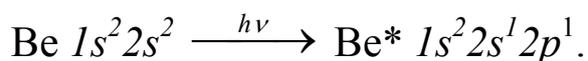
Следующий электрон - атома бериллия (№ 4) - заканчивает  $2s$ -подуровень. Его структура:  $\text{Be } 1s^2 2s^2$ .



Хотя у бериллия нет неспаренных электронов, он проявляет в своих соединениях валентность, равную двум. Это объясняется тем, что подуровни  $2s$  и  $2p$  энергетически очень близки и незначительной затратой энергии достаточно для перевода одного  $2s$ -электрона на  $2p$ -подуровень; при этом возникает возбужденное состояние с двумя неспаренными электронами:

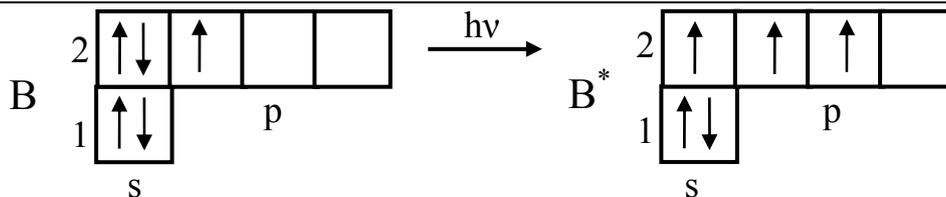


Процесс возбуждения и распаривания электронов можно записать в виде уравнения:

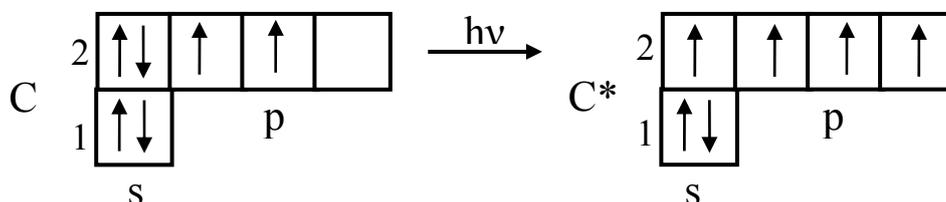


Именно этим и объясняется двухвалентность бериллия.

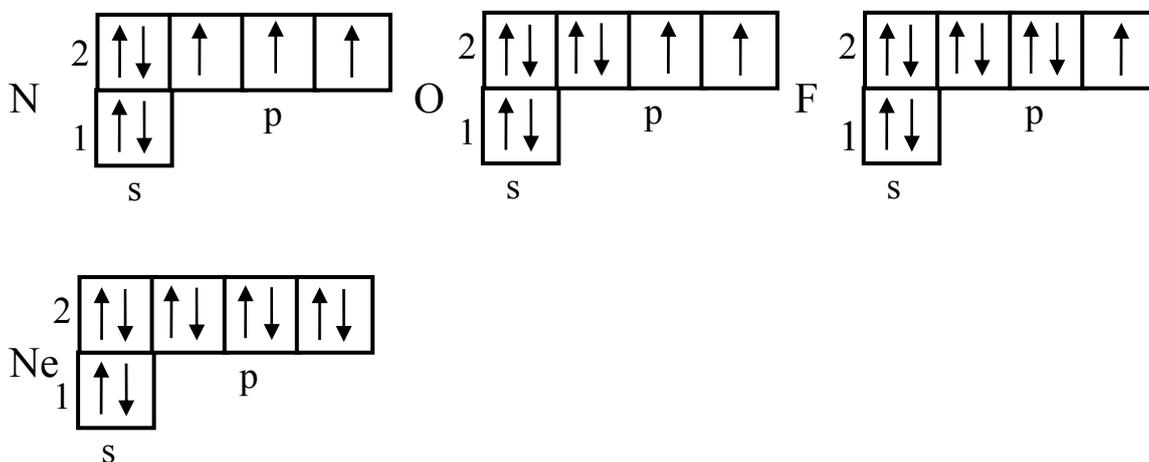
Бор (№ 5) в невозбужденном состоянии имеет один неспаренный электрон. Известны его неустойчивые и малочисленные соединения типа ВН. В большинстве же соединений бор трехвалентен ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{BH}_3$ ), что объясняется легкостью распаривания  $2s$ -электронов:



Следующий электрон - у атома углерода (№ 6) - в соответствии с правилом Гунда вступает на  $p$ -орбиталь. Углерод, имея два неспаренных электрона, проявляет двухвалентность (например в CO), но чаще - четырехвалентность. В это состояние атом переходит при возбуждении:



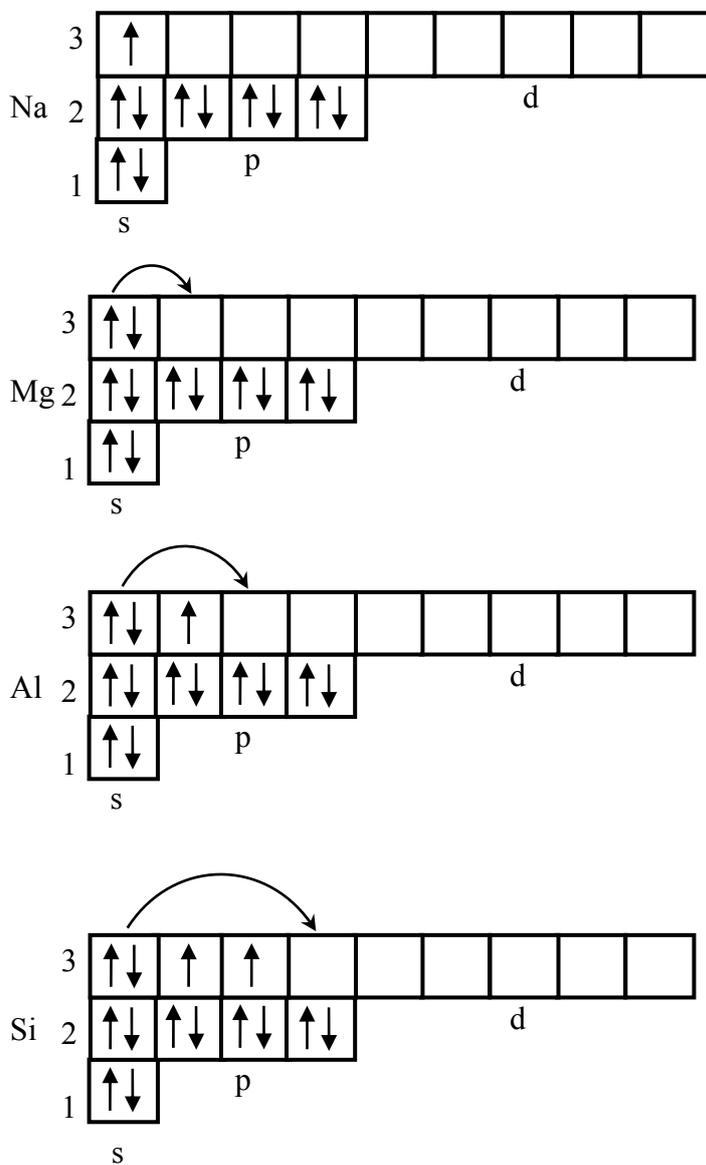
После углерода в ряду элементов азот - кислород - фтор - неон проходит понижение единственно возможного валентного состояния:



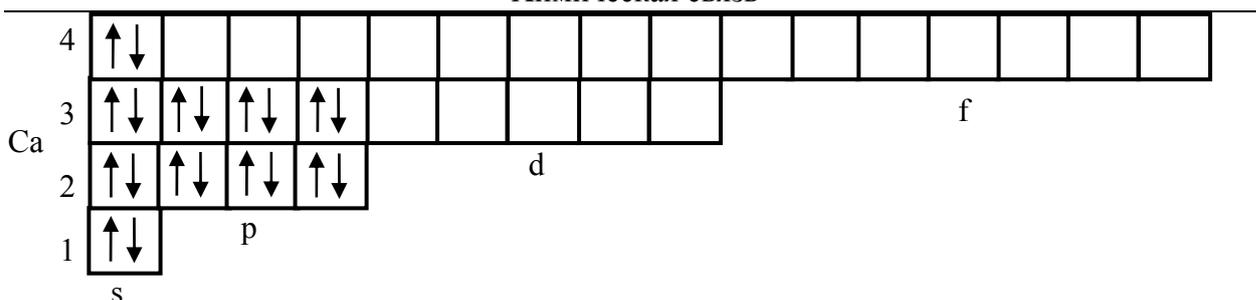
Неон, как и гелий, нульвалентен, так как для распаривания его электронов необходимо их перевести на более высокий третий уровень, что связано с очень большими энергетическими затратами.

Неоном заканчивается заполнение второго энергетического уровня и соответственно второй период таблицы Менделеева. На-

трий, имея один электрон на  $3s$ -подуровне, открывает третий период системы Менделеева. Натрий, магний, алюминий и кремний повторяют электронные структуры внешних энергетических уровней лития, бериллия, бора и углерода:

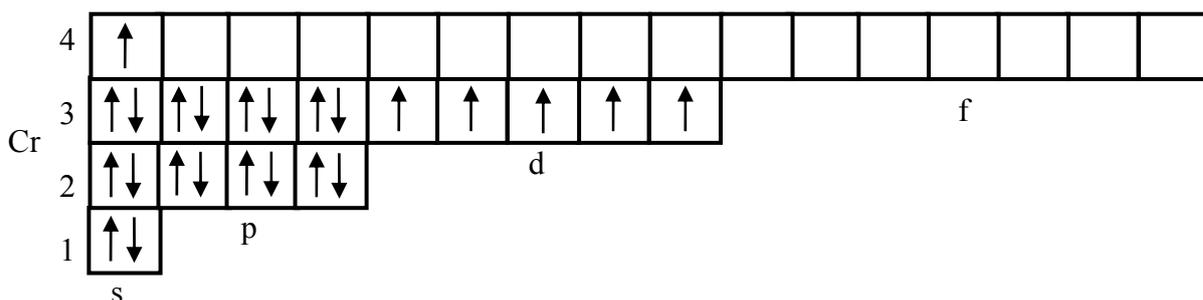


По правилу  $(n + \ell)$  следующий электрон у элемента № 19 кальция вступает не на  $3d$ -подуровень, а на  $4s$ , начиная тем самым четвертый период системы Менделеева. Очередной электрон кальция  $\text{Ca } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$  направляется на тот же подуровень  $4s$



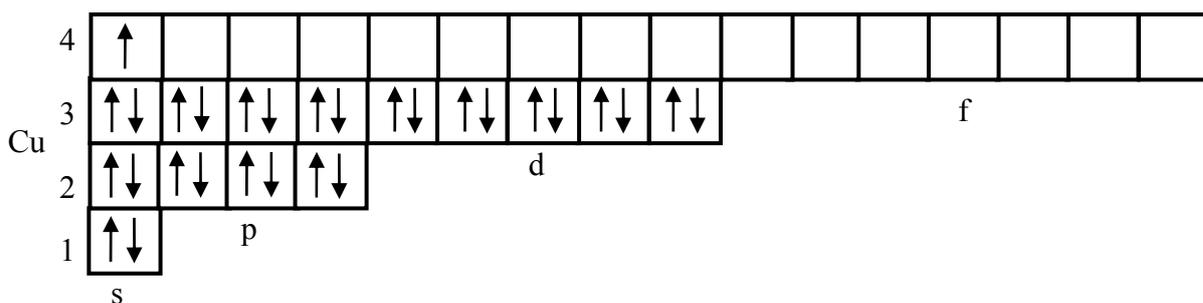
Подуровни  $4p$  и  $3d$  имеют одинаковую сумму  $n + \ell$ :  $4 + 1 = 5$  и  $3 + 2 = 5$  соответственно. По правилу  $(n + \ell)$  энергетически более выгоден подуровень с меньшим значением главного квантового числа, т. е. подуровень  $3d$ . Поэтому, начиная с № 21 скандия и заканчивая № 30 цинком, десять электронов вступают на второй, считая от внешнего, подуровень  $3d$ .

Заполнение пяти орбиталей  $3d$ -подуровня проходит в соответствии с правилом Гунда: сначала непарными электронами, а затем идет их спаривание:



Электронная структура хрома  $\text{Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  интересна тем, что один электрон с  $4s$ -подуровня перешел на  $3d$ -подуровень, после чего подуровень приобрел более устойчивое заполненное наполовину состояние.

У меди, как и у хрома, один электрон с  $4s$ -подуровня переходит на  $3d$ -подуровень, придавая ему устойчивое состояние полного заполнения.



У цинка  $4s$ - и  $3d$ -подуровни полностью заполнены.

Все рассмотренные примеры показывают, что с ростом заряда ядра периодически повторяются сходные электронные структуры и, следовательно, свойства элементов. При рассмотрении электронных структур атомов элементов становится очевидной связь расположения атомов в периодической системе с их строением. Здесь можно отметить следующие закономерности:

- ◆ Все элементы располагаются в порядке их атомных номеров, т. е. в порядке увеличения числа протонов в ядре.
- ◆ Химические элементы по структуре невозбужденных атомов располагаются в горизонтальные и вертикальные ряды, носящие название периодов и групп.
- ◆ Период - это горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке непрерывного роста числа протонов в ядре; в атомах элементов одного периода происходит заполнение электронами близких по энергии подуровней. Номер периода совпадает со значением последнего заполняемого или заполненного  $s$ -подуровня. Элементы с особо ярко выраженным сходством следуют один за другим сначала через 8, затем через 18 и через 32 порядковых номера. Поэтому различаются малые и большие периоды. Длина периода определяется числом подуровней, заполняющихся при формировании периода: 1-й период -  $s$ -подуровень - 2 элемента; 2-й и 3-й периоды -  $s$ - и  $p$ -подуровни - 8 элементов; 4-й и 5-й периоды -  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -подуровни - 18 элементов; 6-й и 7-й периоды -  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -подуровни - 32 элемента.
- ◆ Группа - вертикальный ряд элементов. В группе объединены элементы, атомы которых различаются числом энергетических уровней, но имеют одинаковую структуру внешних электронных уровней. Элементы одной группы имеют сходные валентные состояния и, следовательно, формулы образуемых соединений. В группе сверху вниз увеличивается число энергетических уровней, и в связи с этим наблюдается закономерное изменение многих свойств атомов, простых веществ и однотипных соединений. Элементы групп разделяются на подгруппы. Элементы, у которых заполняются  $s$ - и  $p$ -

подуровни, образуют главные подгруппы, а элементы, у которых заполняется *d*-подуровень, - побочные.

- ◆ Форма периодической системы, по существу, повторяет энергетическую диаграмму заполнения электронами уровней и подуровней многоэлектронного атома.

### 2.3. Вопросы и задания

2.3.1. Перечислите доводы в пользу того, что одну орбиталь могут занимать только два электрона.

2.3.2. По теории строения атома поглощение света веществом вызывает переход электронов на более высокие энергетические уровни. При возвращении электронов на исходные энергетические уровни энергия выделяется. Если предположить, что энергия поглощенного света равна энергии испускаемого света, то вещество должно быть бесцветным. Почему же вещества бывают цветными?

2.3.3. Может ли частица, состоящая из двух или более атомов, иметь неспаренные *s*-электроны?

2.3.4. Воспользовавшись правилом Клечковского (правило суммы  $n + \ell$ ), предскажите энергетический подуровень, на который поступает электрон, добавляемый к электронным структурам следующих атомов: Ca, Zn, Kr, Sr, Cd, Ba, Yb, Hg, Ra. Изобразите схемами исходные и образующиеся электронные структуры.

2.3.5. Сформулируйте правила, которыми определяется порядок заполнения электронами орбиталей атома. Приведите электронные конфигурации невозбужденных атомов K, Mn, Zn, Br.

2.3.6. Напишите электронные формулы атомов элементов пятого периода с порядковыми номерами 37, 43, 48, 52 и 54.

2.3.7. Могут ли электроны иона  $\text{Rb}^+$  находиться на следующих орбиталях: 1)  $4s$ ; 2)  $3f$ ; 3)  $5s$ ; 4)  $5p$ ?

2.3.8. Приведите примеры трех частиц (атомы, ионы) с электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

2.3.9. Напишите электронные формулы атомов элементов четвертого периода: калия, скандия, марганца, цинка, мышьяка и криптона. К какому семейству элементов они относятся?

2.3.10. Какие значения может принимать главное квантовое число  $n$ ? Объясните смысл значений  $n = 0$  и  $n = \infty$ . При каких значениях  $n$  электрон обладает наибольшей и при каких - наименьшей энергией? При каких значениях  $n$  энергия связи электрона с ядром наибольшая и при каких - наименьшая? Изобразите электронные облака атомов следующих элементов: а) азота; б) кислорода; в) хрома; г) марганца.

2.3.11. В какой последовательности заполняются подуровни, для которых сумма  $(n + \ell)$  последовательно равна 6, 7 и 8? Сколько свободных  $d$ -орбиталей имеется в атомах титана и ванадия? Напишите для них электронно-графическую структуру  $d$ -подуровня.

2.3.12. Представьте себе, что принцип Паули не соблюдается. Изменится ли от этого структура Периодической системы элементов?

2.3.13. В какой последовательности заполняются подуровни, для которых сумма  $(n + \ell)$  равна последовательно 1, 2 и 3? Напишите электронные формулы атомов элементов шестого периода: цезия, эрбия, гафния, рения, таллия и астата.

2.3.14. В настоящее время предпринимаются попытки синтезировать новые элементы с очень большими порядковыми номерами. Какой из существующих элементов должен быть более всего сходен с элементом № 111? С элементом № 112? С элементом № 118?

2.3.15. Предскажите эмпирические формулы хлоридов элементов с порядковыми номерами 111, 112 и 118.

2.3.16. Какие квантовые числа и как должны, по вашему мнению, измениться при переходе от нашего мира к: 1) одномерному; 2) пятимерному?

## **ГЛАВА 3. Образование химической связи. Метод валентных связей**

При взаимодействии атомов между ними может возникать химическая связь, приводящая к образованию устойчивой многоатомной системы: молекулы, молекулярного иона, кристалла. Условием образования химической связи является уменьшение потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов. Химическая связь возникает благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов, участвующих в образовании молекулы или кристалла.

### **3.1. Теория химического строения**

Крупным шагом в развитии представлений о строении молекул явилась теория химического строения, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым.

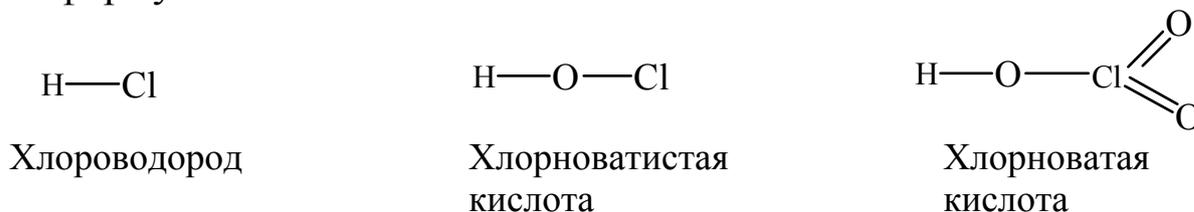
Основу теории, разработанной А. М. Бутлеровым, составляют следующие положения:

- ◆ Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.
- ◆ Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.
- ◆ Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», т. е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Таким образом, согласно теории Бутлерова свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и внутренней структурой молекул, определенным порядком соединения между собой атомов, образующих молекулу. Эту внутреннюю структуру Бутлеров называл «химическим строением». Особенно важной была идея Бутлерова о том, что атомы, соединя-

ясь в определенной последовательности в соответствии с их валентностью, взаимно влияют друг на друга таким образом, что частично изменяется их собственная природа, их «химическое содержание». Так, свойства атома водорода существенно меняются в зависимости от того, соединен ли он с атомом хлора (в молекуле HCl), кислорода (в молекуле H<sub>2</sub>O) или азота (в молекуле NH<sub>3</sub>).

Теория Бутлерова дает возможность изображать строение молекул в виде структурных формул, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая черточка, соединяющая атомы, обозначает единицу валентности. Так, строение молекул хлористого водорода (HCl), хлорноватистой (HClO) и хлорноватой (HClO<sub>3</sub>) кислот выражается следующими структурными формулами:



Эти формулы прежде всего показывают, что только в молекуле HCl атом водорода непосредственно связан с атомом хлора, тогда как в молекулах HClO и HClO<sub>3</sub> он соединен не с хлором, а с атомом кислорода. Кроме того, структурная формула хлорноватой кислоты указывает на неравноценность атомов кислорода; в ее молекуле каждый из двух атомов кислорода соединен с атомом хлора двумя валентными связями, а третий связан одновременно с атомами хлора и водорода.

Структурные формулы позволяют понять причину различий в некоторых свойствах ортофосфорной (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), фосфористой (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) и фосфорноватистой (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>) кислот. Молекулы каждой из этих кислот содержат по три атома водорода. Приведем их структурные формулы:



Как видно, в молекуле ортофосфорной кислоты каждый атом водорода соединен с атомом кислорода. Все эти атомы водорода способны замещаться атомами металлов: поэтому  $\text{H}_3\text{PO}_4$  трехосновна. В молекуле фосфористой кислоты только два атома водорода непосредственно связаны с атомами кислорода и способны замещаться атомами металлов: эта кислота двухосновна. В молекуле же фосфорноватистой кислоты с атомом кислорода связан лишь один атом водорода, что и обуславливает ее одноосновность. Изображение химического строения молекул с помощью структурных формул особенно важно при изучении органических веществ.

Структурные формулы отражают лишь последовательность соединения атомов друг с другом, а не взаимное расположение атомов в пространстве. Изображение химического строения с помощью структурных формул допустимо только для веществ, состоящих из молекул. Между тем многие вещества состоят не из молекул, а из атомов (например карбид кремния  $\text{SiC}$ ) или имеют ионное строение (например хлорид натрия  $\text{NaCl}$ ). Структура подобных веществ определяется типом их кристаллической решетки и будет подробнее рассмотрена в гл. 6.

### 3.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей

Квантово-механическое описание строения молекул получают, как и в случае многоэлектронных атомов, лишь на основе приближенных решений уравнения Шредингера. Впервые подобный приближенный расчет был произведен в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном для молекулы водорода. Они сначала рассмотрели систему из двух атомов водорода, находящихся на большом расстоянии друг от друга. При этом условии можно учитывать только взаимодействие каждого электрона со «своим» ядром, а всеми остальными взаимодействиями (взаимным отталкиванием ядер, притяжением каждого электрона к «чужому» ядру, взаимодействием между электронами) можно пренебречь. Тогда оказывается возможным выразить зависимость волновой функции рассматриваемой системы от координат и тем самым определить плотность общего электронного облака в любой точке пространства. Далее

Гейтлер и Лондон предположили, что найденная ими зависимость волновой функции от координат сохраняется и при сближении атомов водорода. При этом, однако, необходимо уже учитывать и те взаимодействия (между ядрами, между электронами и т. д.), которыми при значительном удалении атомов друг от друга можно было пренебрегать. Эти дополнительные взаимодействия рассматриваются как некоторые поправки («возмущения») к исходному состоянию электронов в свободных атомах водорода. В результате Гейтлер и Лондон получили уравнения, позволяющие найти зависимость потенциальной энергии  $E$  системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния  $r$  между ядрами этих атомов. При этом оказалось, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов (рис. 3.1, кривая а) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. В этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии, так что такой процесс оказывается энергетически невыгодным и химическая связь между атомами не возникает. При противоположно направленным спинами (рис. 3.1, кривая б) сближение атомов до некоторого расстояния  $r_0$  сопровождается уменьшением энергии системы. При  $r = r_0$  система обладает наименьшей потенциальной энергией, т. е. находится в наиболее устойчивом состоянии; дальнейшее сближение атомов вновь приводит к возрастанию энергии. Но это и означает, что в случае противоположно направленных спинов атомных электронов образуется молекула  $H_2$  - устойчивая система из двух атомов водорода, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.

Образование химической связи между атомами водорода является результатом взаимопроникновения («перекрывания») электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов (рис. 3.2). Вследствие такого взаимопроникновения плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Это притяжение преобладает над взаимным отталкиванием одноименно

заряженных электронов, так что в результате образуется устойчивая молекула.

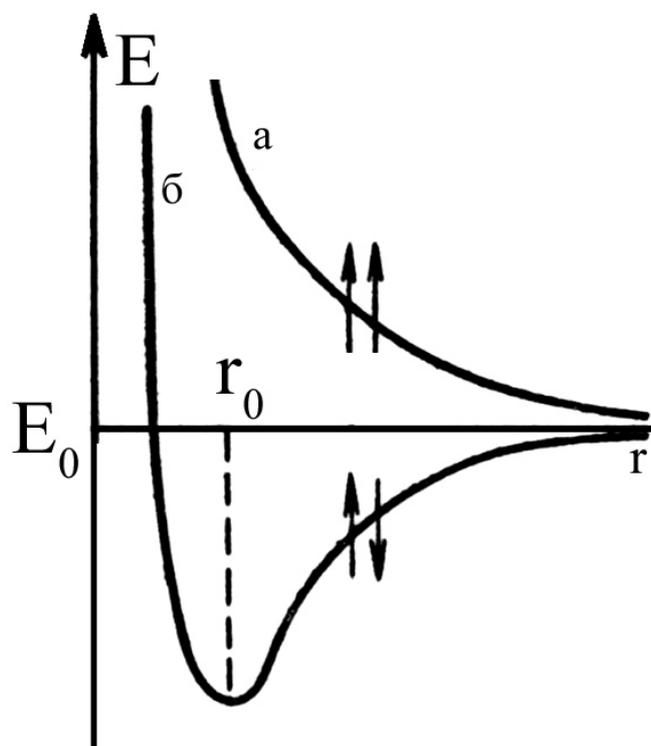


Рис. 3.1. Энергия системы, состоящей из двух атомов водорода

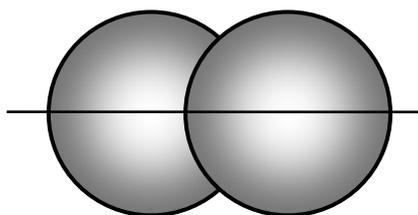
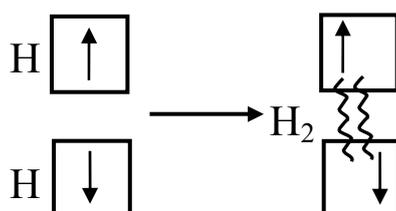


Рис. 3.2. Схема перекрывания атомных электронных облаков  
в молекуле водорода

Полученные Гейтлером и Лондоном расчетные значения межъядерного расстояния и энергии связи в молекуле водорода оказались близки к экспериментально найденным величинам. Это означало, что приближения, использованные Гейтлером и Лондоном при решении уравнения Шредингера, не вносят существенных ошибок и могут считаться оправданными. Таким образом, исследо-

вание Гейтлера и Лондона позволяло сделать вывод, что химическая связь в молекуле водорода осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленными спинами, принадлежащей обоим атомам. Процесс «спаривания» электронов при образовании молекулы водорода может быть изображен следующей схемой:



Волнистые линии на схеме показывают, что в молекуле водорода каждый электрон занимает место в квантовых ячейках обоих атомов, т. е. движется в силовом поле, образованном двумя силовыми центрами - ядрами атомов водорода. Такая двухэлектронная двухцентровая связь называется ковалентной связью.

Представления о механизме образования химической связи, развитые Гейтлером и Лондоном на примере молекулы облаков в молекуле водорода, были распространены и на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название **метода валентных связей (метод ВС)**. Метод ВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул.

В основе метода ВС лежат следующие положения:

- ◆ Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам.
- ◆ Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

При оценке степени перекрывания электронных облаков следует учитывать знаки волновых функций электронов. Некоторые возможные варианты перекрывания электронных облаков с указанием знаков соответствующих волновых функций изображены на рис. 3.3.

Образование химической связи.  
Метод валентных связей

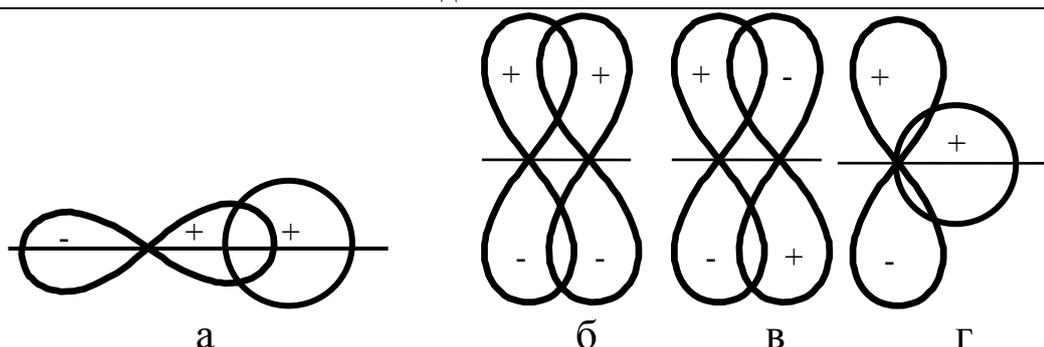


Рис. 3.3. Схема перекрывания электронных облаков: а,б – положительное перекрывание; в – отрицательное перекрывание; г - суммарное перекрывание, равное нулю

Схематическое описание ковалентных связей в химических соединениях при помощи формул, в которых валентные электроны изображаются точками, было предложено в 1916 г. Дж. Льюисом. И хотя современное толкование химической связи основывается на гораздо более глубоких представлениях, электронно-точечные формулы по-прежнему остаются удобными обозначениями. Электроны, находящиеся во внешнем электронном слое, обозначают точками, располагаемыми вокруг химического символа атома. Общие для двух атомов электроны показываются точками, помещаемыми между их химическими символами; двойная или тройная связь обозначается соответственно двумя или тремя парами общих точек. Применяя эти обозначения, образование молекулы водорода можно представить следующим образом:  $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}:\text{H}$

Эта схема показывает, что при соединении двух атомов водорода в молекулу каждый из атомов приобретает устойчивую двух-электронную оболочку.

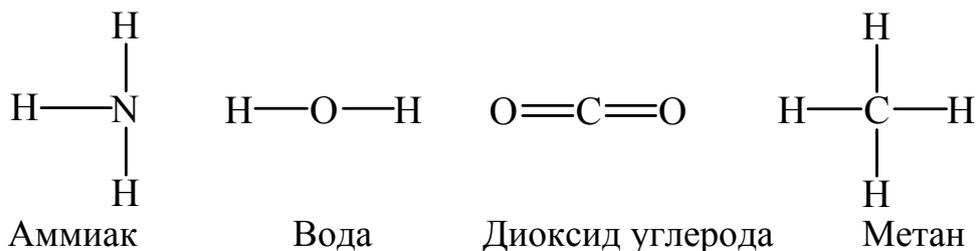
Два атома фтора в молекуле  $\text{F}_2$  обобществляют одну пару электронов, в результате чего каждый атом F приобретает электронную структуру Ne:



Необобществленные пары электронов, имеющиеся у атомов F, называют неподеленными парами; они представляют собой элек-



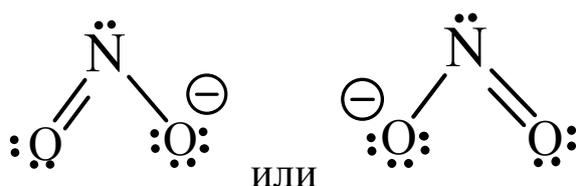
В молекуле аммиака каждый из трех атомов водорода связан с атомом азота парой общих электронов (один электрон от атома водорода, другой - от атома азота). Из приведенных схем видно, что каждая пара электронов, связывающих два атома, соответствует одной черточке, изображающей валентную связь в структурных формулах:



Число таких общих электронных пар, связывающих атом данного элемента с другими атомами, или, иначе говоря, число образуемых атомом ковалентных связей, называется *ковалентностью* элемента в соответствующем соединении.

### Резонансные структуры

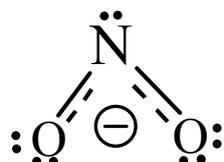
Существуют молекулы и ионы, для которых можно записать больше одной удовлетворительной льюисовой структуры. Например, нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  можно описать одной из двух следующих структур:



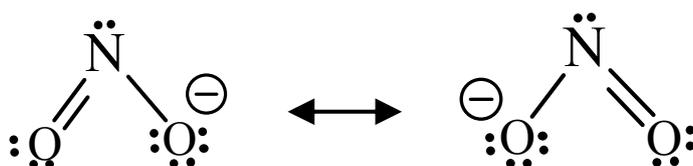
Каждая из этих структур подчиняется правилу октета. Если бы «правильной» была только одна из этих двух структур, то в нитрит-ионе оказались бы неодинаковые связи азот—кислород: одна простая и одна двойная. Двойные связи должны быть короче простых связей между теми же атомами, но структурные исследования  $\text{NO}_2$  показывают, что обе связи азот—кислород неразличимы.

Рассмотрение  $\text{NO}_2$  и многих других молекул и ионов показывает, что используемая нами простая схема подсчета электронов и их отнесения к валентным оболочкам атомов в качестве связываю-

щих или неподеленных пар не вполне удовлетворительна. Эту простую модель можно легко видоизменить таким образом, чтобы она охватывала многие более сложные случаи. В примере с  $\text{NO}_2^-$  суть проблемы заключается в том, что этот ион в действительности более симметричен, чем каждая из двух записанных для него выше льюисовых электронных структур. И если наложить друг на друга изображения этих структур, можно получить новую структуру, обладающую такой же симметрией, что и сама молекула. Метод наложения структур аналогичен такому способу записи структур:

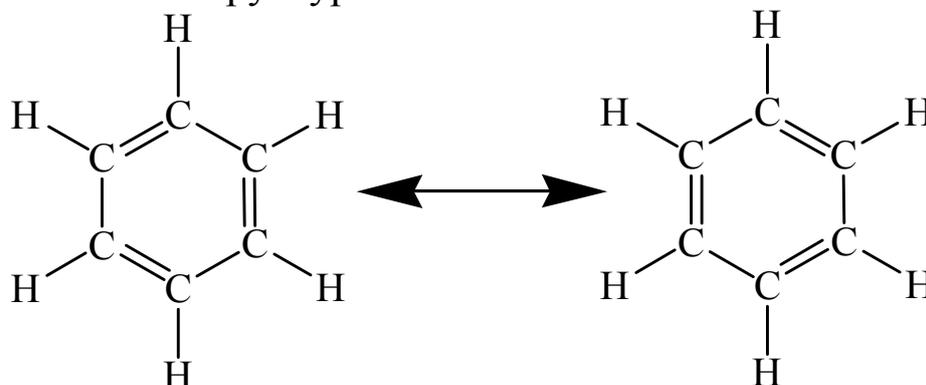


Такая структура означает следующее:  $\text{NO}_2^-$  является симметричным ионом и каждая из его связей азот—кислород имеет частично двоевязный характер. Для некоторых целей такая структура дает достаточную информацию. Однако подсчет числа электронов в подобных структурах требует использования специальных обозначений. Но гораздо чаще вместо изображения наложенных друг на друга эквивалентных льюисовых структур записывают две или большее число таких структур (называемых *резонансными структурами*) и соединяют их символом  $\leftrightarrow$ , который означает наложение указанных структур и дает правильное описание молекулы. Применительно к  $\text{NO}_2^-$  такая запись выглядит следующим образом:

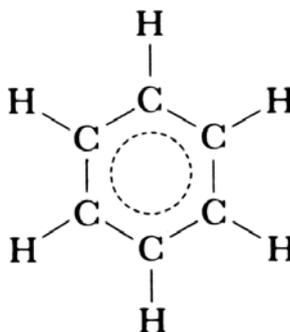


Двусторонняя стрелка не означает, что молекула или ион совершает непрерывные переходы между двумя структурами. Она лишь говорит о том, что электронная формула  $\text{NO}_2^-$  представляет собой нечто среднее между двумя резонансными структурами - их гибрид. Если для молекулы или иона можно записать две или несколько резонансных структур, электронная формула такой частицы рассматривается как резонансный гибрид этих структур.

Для молекулы бензола  $C_6H_6$ , имеющей шесть атомов углерода, которые соединены в кольцо, также можно записать две одинаково удовлетворительные структуры:



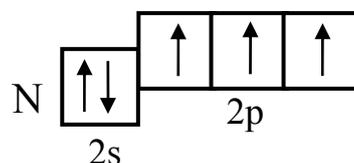
Обе резонансные структуры показывают, что кольцо должно быть образовано чередующимися простыми и двойными связями. Однако структурные исследования обнаруживают, что все углерод-углеродные связи имеют одинаковую длину, как и следует ожидать для резонансного гибрида двух структур. Полную симметрию молекулы бензола можно изобразить при помощи одной структуры со специальным пунктирным обозначением:



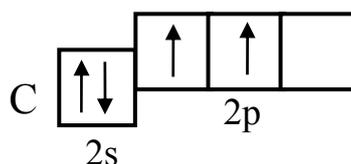
### 3.3. Способы образования ковалентной связи

Общая электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, может образоваться за счет неспаренных электронов, имеющих в невозбужденных взаимодействующих атомах. Это происходит, например, при образовании таких молекул, как  $H_2$ ,  $HC1$ ,  $Cl_2$ . Здесь каждый из атомов обладает одним неспаренным электроном; при взаимодействии двух таких атомов создается общая электронная

пара - возникает ковалентная связь. В невозбужденном атоме азота имеются три неспаренных электрона:

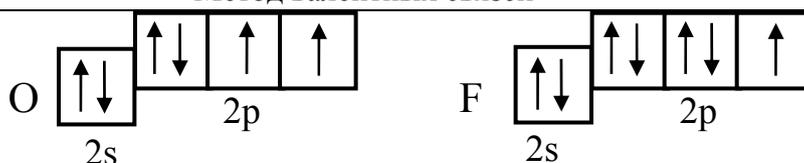


Следовательно, за счет неспаренных электронов атом азота может участвовать в образовании трех ковалентных связей. Это и происходит, например, в молекулах  $N_2$  или  $NH_3$ , в которых ковалентность азота равна 3. Однако число ковалентных связей может быть и больше числа имеющихся у невозбужденного атома неспаренных электронов. Так, в нормальном состоянии внешний электронный слой атома углерода имеет структуру, которая изображается схемой:



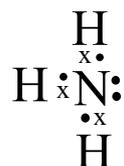
За счет имеющихся неспаренных электронов атом углерода может образовать две ковалентные связи. Между тем для углерода характерны соединения, в которых каждый его атом связан с соседними атомами четырьмя ковалентными связями. Это оказывается возможным благодаря тому, что при затрате некоторой энергии можно один из имеющихся в атоме  $2s$ -электронов перевести на подуровень  $2p$ ; в результате атом переходит в возбужденное состояние, а число неспаренных электронов возрастает. Теперь во внешнем электронном слое атома углерода находятся четыре неспаренных электрона. Если возбуждение атома, приводящее к увеличению числа неспаренных электронов, связано с очень большими затратами энергии, то эти затраты не компенсируются энергией образования новых связей; тогда этот процесс в целом оказывается энергетически невыгодным. Так, атомы кислорода и фтора не имеют свободных орбиталей во внешнем электронном слое:

Образование химической связи.  
Метод валентных связей

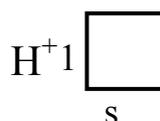


Здесь возрастание числа неспаренных электронов возможно только путем перевода одного из электронов на следующий энергетический уровень, т. е. в состояние  $3s$ . Однако такой переход сопряжен с очень большой затратой энергии, которая не покрывается энергией, выделяющейся при возникновении новых связей. Поэтому за счет неспаренных электронов атом кислорода может образовать не больше двух ковалентных связей, а атом фтора — только одну.

Во многих случаях ковалентные связи возникают и за счет спаренных электронов, имеющихся во внешнем электронном слое атома. Рассмотрим, например, электронную структуру молекулы аммиака:

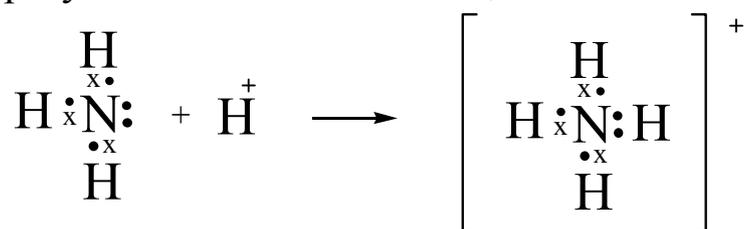


Здесь точками обозначены электроны, первоначально принадлежавшие атому азота, а крестиками - принадлежавшие атомам водорода. Из восьми внешних электронов атома азота шесть образуют три ковалентные связи и являются общими для атома азота и атомов водорода. Но два электрона принадлежат только азоту и образуют неподеленную электронную пару. Такая пара электронов тоже может участвовать в образовании ковалентной связи с другим атомом, если во внешнем электронном слое этого атома есть свободная орбиталь. Незаполненная  $1s$ -орбиталь имеется, например, у иона водорода  $\text{H}^+$ , вообще лишенного электронов:



Поэтому при взаимодействии молекулы  $\text{NH}_3$  с ионом водорода между ними возникает ковалентная связь; неподеленная пара

электронов атома азота становится общей для двух атомов, в результате чего образуется ион аммония  $\text{NH}_4^+$ :



Здесь ковалентная связь возникла за счет пары электронов, первоначально принадлежавшей одному атому (*донору* электронной пары), и свободной орбитали другого атома (*акцептора* электронной пары).

Такой способ образования ковалентной связи называется *донорно-акцепторным*. В рассмотренном примере донором электронной пары служит атом азота, а акцептором - атом водорода.

### 3.4. Направленность ковалентной связи

Свойства молекулы, ее способность вступать в химическое взаимодействие с другими молекулами зависят не только от прочности химических связей в молекуле, но в значительной мере и от ее пространственного строения. Раздел химии, изучающий геометрическую структуру молекул, их пространственное строение, называется *стереохимией*. Выше уже говорилось, что образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных электронных облаков взаимодействующих атомов. Но такое перекрывание возможно только при определенной взаимной ориентации электронных облаков; при этом область перекрывания располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Иначе говоря, ковалентная связь обладает *направленностью*.

Так, в молекуле водорода перекрывание атомных *s*-электронных облаков происходит вблизи прямой, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Образованная подобным образом ковалентная связь называется *σ-связью* (*сигма-связь*).

В образовании *σ-связи* могут принимать участие и *p*-электронные облака, ориентированные вдоль оси связи. Так, в молекуле HF (рис. 3.4, а) ковалентная *σ-связь* возникает вследствие

перекрывания  $1s$ -электронного облака атома водорода и  $2p$ -электронного облака атома фтора. Химическая связь в молекуле  $F_2$  (рис. 3.4, б) тоже  $\sigma$ -связь; она образована  $2p$ -электронными облаками двух атомов фтора.

При взаимодействии  $p$ -электронных облаков, ориентированных перпендикулярно оси связи (рис. 3.5), образуется не одна, а две области перекрывания, расположенные по обе стороны от этой оси. Такая ковалентная связь называется  $\pi$ -связью.

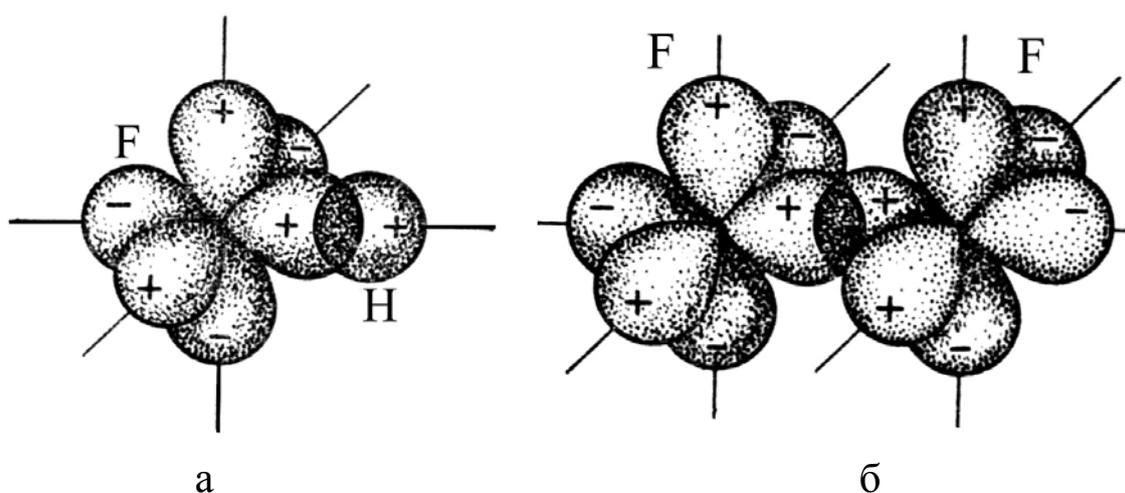


Рис. 3.4. Схемы перекрывания электронных облаков при образовании молекул: а – HF, б –  $F_2$

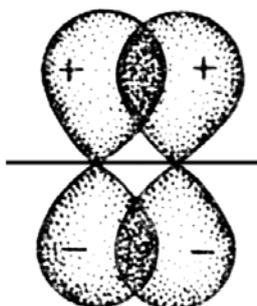


Рис. 3.5. Схемы перекрывания  $p$ -электронных облаков при образовании  $\pi$ -связи

Рассмотрим образование молекулы азота  $N_2$ . Каждый атом азота обладает тремя неспаренными  $2p$ -электронами, электронные

облака которых ориентированы в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

На рис. 3.6 изображено перекрывание  $p$ -электронных облаков в молекуле  $N_2$  (для удобства изображения перекрывание  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -облаков показано отдельно). Атомы азота связаны в молекуле  $N_2$  тремя ковалентными связями. Но эти связи неравноценны: одна из них  $\sigma$ -связь, а две другие  $\pi$ -связи. Вывод о неравноценности связей в молекуле азота подтверждается тем, что энергия их разрыва различна.

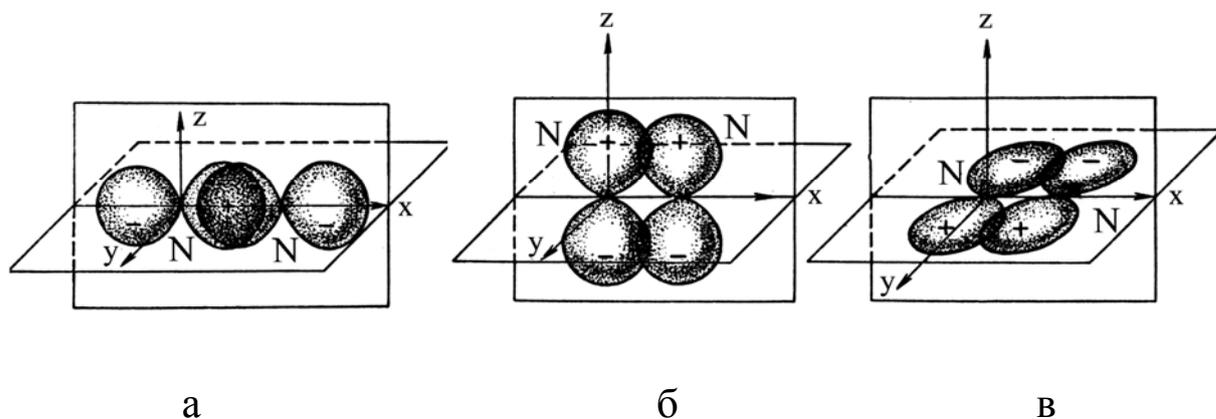


Рис. 3.6. Схемы перекрывания  $2p$ -электронных облаков в молекуле  $N_2$ :  
а –  $\sigma$ -связь, б, в –  $\pi$ -связи

Представление о направленности ковалентных связей позволяет объяснить взаимное расположение атомов в многоатомных молекулах. Так, при образовании молекулы воды электронные облака двух неспаренных  $2p$ -электронов атома кислорода перекрываются с  $1s$ -электронными облаками двух атомов водорода; схема этого перекрывания изображена на рис. 3.7, а. Поскольку  $p$ -электронные облака атома кислорода ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, то молекула  $H_2O$  имеет, как показано на рис. 3.7, а, угловое строение, причем можно ожидать, что угол между связями  $O-N$  будет составлять  $90^\circ$ .

Молекула  $NH_3$ , образуемая при взаимодействии трех  $p$ -электронов атома азота с  $s$ -электронами трех атомов водорода (рис. 3.7, б), имеет структуру пирамиды, в вершине которой находится атом азота, а в вершинах основания – атомы водорода. И в этом

случае можно ожидать, что углы между связями N—H будут равны  $90^\circ$ .

Эти выводы о взаимном расположении атомов в молекулах  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответствуют действительности. Однако углы между связями (валентные углы) отличаются от  $90^\circ$ : в молекуле воды угол HOH составляет  $104,5^\circ$ , а в молекуле аммиака угол HNH равен  $107,3^\circ$ . Для объяснения отличия валентных углов в молекулах от  $90^\circ$  следует принять во внимание, что устойчивому состоянию молекулы отвечают такая ее геометрическая структура и такое пространственное расположение электронных облаков внешних оболочек атомов, которым отвечает наименьшая потенциальная энергия молекулы.

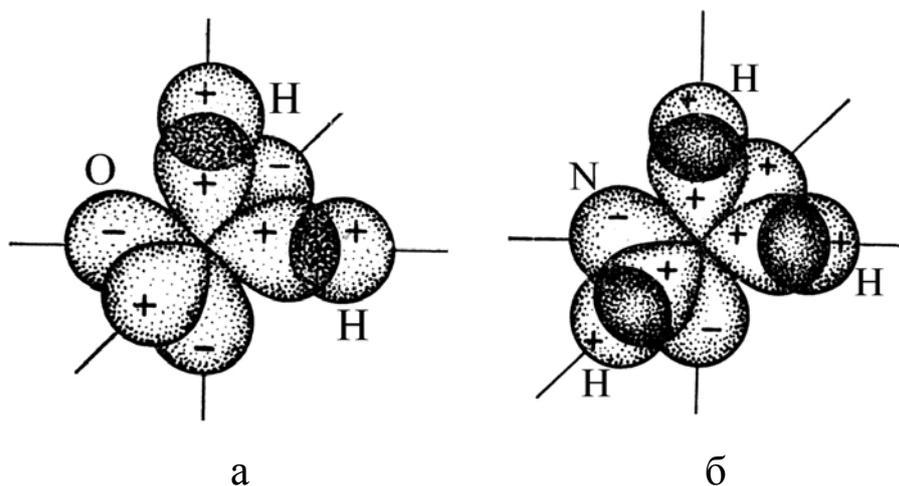


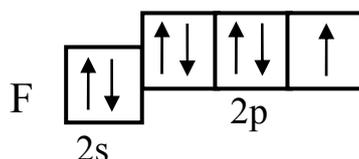
Рис. 3.7. Схемы образования химических связей в молекулах:  
а – воды, б – аммиака

Это приводит к тому, что при образовании молекулы формы и взаимное расположение атомных электронных облаков изменяются по сравнению с их формами и взаимным расположением в свободных атомах. В результате достигается более полное перекрывание валентных электронных облаков и, следовательно, образование более прочных ковалентных связей. В рамках метода валентных связей такая перестройка электронной структуры атома рассматривается на основе представления о гибридизации атомных орбиталей.

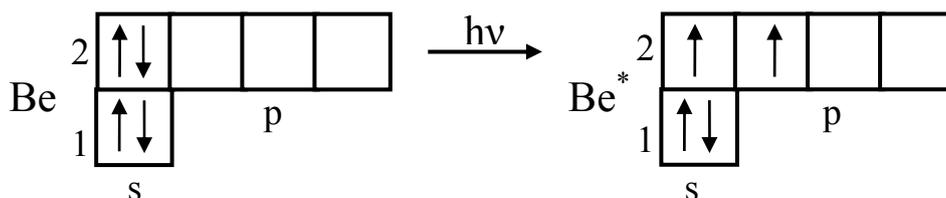
### 3.5. Гибридизация атомных электронных орбиталей

Метод гибридизации атомных орбиталей исходит из предположения, что при образовании молекулы вместо исходных атомных  $s$ ;  $p$ - и  $d$ -электронных облаков образуются такие равноценные «смешанные» или *гибридные* электронные облака, которые вытянуты по направлению к соседним атомам, благодаря чему достигается их более полное перекрывание с электронными облаками этих атомов. Такая деформация электронных облаков требует затраты энергии. Но более полное перекрывание валентных электронных облаков приводит к образованию более прочной химической связи и, следовательно, к дополнительному выигрышу энергии. Если этот выигрыш энергии достаточен, чтобы с избытком скомпенсировать затраты энергии на деформацию исходных атомных электронных облаков, такая гибридизация приводит в конечном счете к уменьшению потенциальной энергии образующейся молекулы и, следовательно, к повышению ее устойчивости.

Рассмотрим в качестве примера гибридизации образование молекулы фторида бериллия  $\text{BeF}_2$ . Каждый атом фтора, входящий в состав этой молекулы, обладает одним неспаренным электроном, который и участвует в образовании ковалентной связи:



Атом бериллия в невозбужденном состоянии ( $1s^2 2s^2$ ) неспаренных электронов не имеет. Поэтому для участия в образовании химических связей атом бериллия должен перейти в возбужденное состояние ( $1s^2 2s^1 2p^1$ ):



Образовавшийся возбужденный атом  $\text{Be}^*$  обладает двумя неспаренными электронами: электронное облако одного из них соответствует состоянию  $2s$ , другого -  $2p$ . При перекрывании этих электронных облаков с  $p$ -электронными облаками двух атомов фтора могут образоваться ковалентные связи (рис. 3.8). Однако, как уже было сказано, при затрате некоторой энергии вместо исходных  $s$ - и  $p$ -орбиталей атома бериллия могут образоваться две равноценные гибридные орбитали ( $sp$ -орбитали). Форма и расположение этих орбиталей показаны на рис. 3.9, из которого видно, что гибридные  $sp$ -орбитали вытянуты в противоположных направлениях.

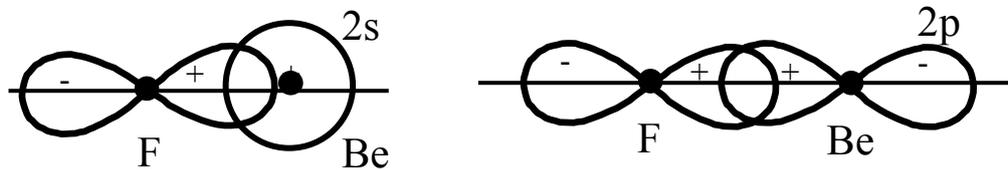


Рис. 3.8. Схема перекрывания  $2p$ -электронных облаков фтора с  $2s$ - и  $2p$ -электронными облаками атома бериллия

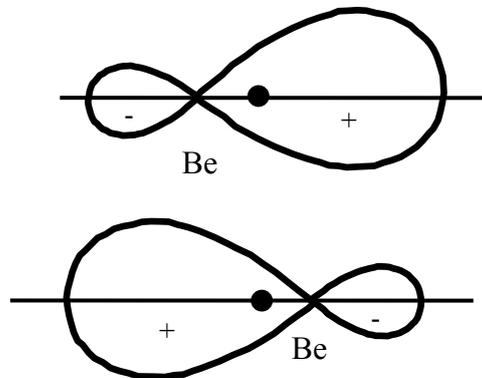


Рис. 3.9. Форма и взаимное расположение гибридных  $sp$ -электронных облаков атома бериллия

Перекрывание гибридных  $sp$ -электронных облаков атома бериллия с  $p$ -электронными облаками атомов фтора изображено на рис. 3.10. Благодаря вытянутой форме гибридных орбиталей, достигается более полное перекрывание взаимодействующих элек-

тронных облаков, а значит, образуются более прочные химические связи.

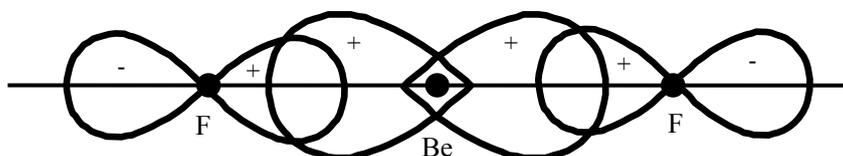


Рис. 3.10. Схема образования химических связей в молекуле  $\text{BeF}_2$

Рассмотренный случай гибридизации одной  $s$ - и одной  $p$ -орбитали, приводящий к образованию двух  $sp$ -орбиталей, называется  $sp$ -гибридизацией. Как показывает рис. 3.9,  $sp$ -орбитали ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы.

Возможны и другие случаи гибридизации атомных орбиталей, однако число образующихся гибридных орбиталей всегда равно общему числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Так, при гибридизации одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей образуются три равноценные  $sp^2$ -орбитали. В этом случае гибридные электронные облака располагаются в направлениях, лежащих в одной плоскости и ориентированных под углами  $120^\circ$  друг к другу (рис. 3.11). Очевидно, что этому типу гибридизации соответствует образование плоской треугольной молекулы.

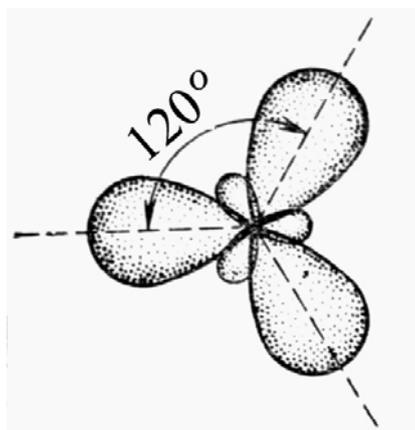


Рис. 3.11. Взаимное расположение гибридных  $sp^2$ -электронных облаков

Примером молекулы, в которой осуществляется  $sp^2$ -гибридизация, может служить молекула фторида бора  $\text{BF}_3$ .

Если в гибридизации участвуют одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали ( $sp^3$ -гибридизация), то в результате образуются четыре гибридные  $sp^3$ -орбитали, вытянутые в направлениях к вершинам тетраэдра, т. е. ориентированные под углами  $109^\circ 28'$  друг к другу (рис. 3.12). Такая гибридизация осуществляется, например, в возбужденном атоме углерода при образовании молекулы метана  $\text{CH}_4$ . Поэтому молекула метана имеет форму тетраэдра, причем все четыре связи  $\text{C—H}$  в этой молекуле равноценны.

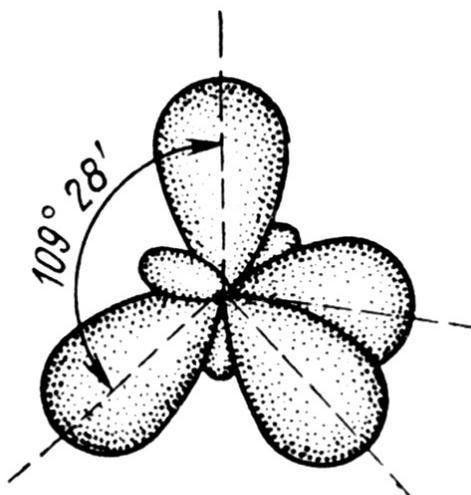


Рис. 3.12. Взаимное расположение гибридных  $sp^3$ -электронных облаков

Вернемся к рассмотрению структуры молекулы воды. При её образовании происходит  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей кислорода. Именно поэтому валентный угол  $\text{HON}$  в молекуле воды ( $104,5^\circ$ ) близок не к  $90^\circ$ , а к тетраэдрическому углу ( $109,5^\circ$ ).

При образовании молекулы аммиака также происходит  $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей центрального атома (азота). Именно поэтому валентный угол  $\text{HNN}$  ( $107,3^\circ$ ) близок к тетраэдрическому.

### 3.6. Вопросы и задания

3.6.1. Какую структурную формулу вы предложите соединению  $\text{HCNS}$ :  $\text{H—C=N=S}$ ,  $\text{H—S—C=N}$ ,  $\text{H—N=C=S}$ , или другую?

3.6.2. Приведите структурные формулы 4-нитрофенола и гидросульфата аммония. Укажите характер химических связей в каждом из соединений, валентности и степени окисления элементов.

3.6.3. Напишите графические формулы следующих молекул: а)  $H_2$ ; б)  $Na_2$ ; в)  $N_2$ ; г)  $O_2$ ; д)  $Cl_2$ ; е)  $C_2$ ; ж)  $B_2$ ; з)  $S_6$ ; и)  $P_4$ ; к)  $H_2O$ ; л)  $H_2O_2$ ; м)  $NH_3$ ; н)  $N_2H_4$ ; о)  $N_2F_2$ ; п)  $HCN$ ; р)  $(CN)_2$ ; с)  $HBO_2$ ; т)  $B_2O_2$ ; у)  $HNO_3$ ; ф)  $HN_3$ ; х)  $N_2O$ ; ц)  $CO$ ; ч)  $Ni(CO)_4$ ; ш)  $HCNS$ ; щ)  $NO_2$ .

3.6.4. В молекулах  $CH_4$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$  валентные орбитали атомов С, N и O находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, однако углы между связями не равны: в  $CH_4$  -  $109^\circ$ , в  $NH_3$  -  $107^\circ$  и в  $H_2O$  -  $105^\circ$ . Как это объяснить?

3.6.5. Углы между связями у гидридов элементов V группы изменяются в такой последовательности: в  $NH_3$  -  $107,3^\circ$ ; в  $PH_3$  -  $93,3^\circ$ ; в  $AsH_3$  -  $91,8^\circ$ ; в  $SbH_3$  -  $91,3^\circ$ . Как объяснить резкое различие значений углов у молекул  $NH_3$  и  $PH_3$ ? Чем объясняется уменьшение углов при переходе вниз по подгруппе элементов?

3.6.6. Опишите пространственное строение следующих молекул:  $AlCl_3$ ,  $PH_3$ ,  $H_2O$ .

3.6.7. Укажите существенные признаки сходства и различия в строении молекул:  $N_2$ ,  $CO$  и  $BF$ .

3.6.8. Молекула  $HN_3$  линейна. Каково состояние гибридизации орбиталей атома азота в этой молекуле? Какова конфигурация молекулы азиды аммония  $(NH_4)N_3$ ?

3.6.9. Сравните характеристики молекулы воды и иона  $H_2O^+$ :

Вещество	$\angle HOH$ , град	$\ell_{O-H}$ , нм
$H_2O$	105	0,0957
$H_2O^+$	111	0,0999

Объясните, почему отрыв электрона приводит к некоторым изменениям в строении молекулы воды.

3.6.10. Молекула  $\text{TiF}_4$  имеет тетраэдрическую структуру. Предскажите тип гибридизации валентных орбиталей титана.

3.6.11. Молекула хлорида бора  $\text{BCl}_3$  имеет плоскую структуру, а хлорида азота  $\text{NCl}_3$  - пирамидальную. Чем объясняется такое различие?

3.6.12. Какую форму могут иметь трехатомные молекулы типа  $\text{AB}_2$ ? Рассмотрите на примерах молекул  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

3.6.13. Молекула  $\text{NF}_3$  представляет собой тригональную пирамиду с атомом азота в вершине, угол  $\text{F-N-F} = 103^\circ$ . Каково состояние гибридизации орбиталей атома азота?

3.6.14. Каковы причины того, что молекула  $\text{BeF}_2$  линейна, а молекула  $\text{MgF}_2$  нелинейна?

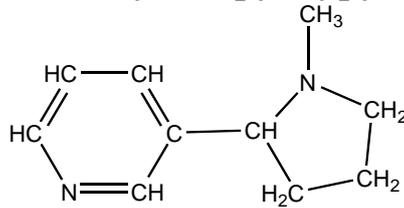
3.6.15. В молекуле  $\text{P}_4$  атомы фосфора расположены в вершинах правильного тетраэдра. Каково состояние гибридизации орбиталей фосфора?

3.6.16. Какова гибридизация валентных орбиталей в ионе  $\text{I}^{3-}$ , если он линеен?

3.6.17. Молекулы  $\text{CNaI}_4$  имеют форму тетраэдра,  $\text{CONaI}_2$  и  $\text{CSNaI}_2$  - треугольника, а  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  - линейные молекулы. Каково состояние гибридизации орбиталей атома углерода в этих молекулах?

3.6.18. Укажите общие признаки, присущие молекулам и ионам  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

3.6.19. Молекула никотина, стимулирующего вещества, содержащегося в табаке, имеет такую структуру:



Укажите, сколько атомов углерода в этой молекуле имеет гибридизацию типа  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ . Прделайте то же самое для атомов азота. (Отметим, что в соответствии с общепринятой практикой записи структурных формул молекул на атомах азота не указаны неподеленные пары).

## ГЛАВА 4. Основные характеристики химической связи

Ковалентная химическая связь имеет определенные качественные или количественные характеристики. К ним относятся:

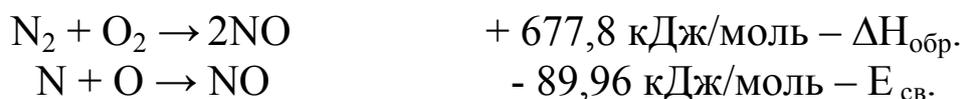
- ◆ насыщаемость;
- ◆ энергия связи;
- ◆ длина связи;
- ◆ полярность связи;
- ◆ кратность связи;
- ◆ направленность связи.

### 4.1. Насыщаемость ковалентной связи

Атом не может образовать бесконечное число ковалентных связей, оно вполне определенное. Максимальное число связей, которое может образовать атом, определяется числом его валентных электронных орбиталей. Это и определяет насыщаемость ковалентной связи.

### 4.2. Энергия связи

Энергия связи – это энергия, которая выделяется при образовании молекулы из одиночных атомов. Энергия связи отличается от  $\Delta H_{\text{обр}}$ . Теплота образования – это энергия, которая выделяется или поглощается при образовании молекул из простых веществ. Так:



Для двухатомных молекул энергия связей равна энергии диссоциации, взятой с обратным знаком: например в молекуле  $\text{F}_2$  энергия связи между атомами F-F равна - 150,6 кДж/моль.

Для многоатомных молекул с одним типом связи, например, для молекул  $\text{AB}_n$ , средняя энергия связи равна  $1/n$  части полной энергии образования соединения из атомов. Так, энергия образования  $\text{CH}_4 = -1661,1$  кДж/моль. Так как в молекуле  $\text{CH}_4$  четыре связи,

то энергия одной связи C – H равна 415,3 кДж/моль. Исследование большого числа известных в настоящее время данных по энергиям связи показывает, что энергия связи между конкретной парой атомов часто оказывается величиной постоянной при условии, что остальная часть молекулы изменяется незначительно. Так, в насыщенных углеводородах  $E_{\text{св}}(\text{C} - \text{H}) = 415,3$  кДж/моль,  $E_{\text{св}}(\text{C} - \text{C}) = 331,8$  кДж/моль.

Энергии связей в молекулах, состоящих из одинаковых атомов, уменьшаются по группам сверху вниз (табл. 4.1).

По периоду энергии связей растут. В этом же направлении возрастает и сродство к электрону

Таблица 4.1

Энергии связей некоторых двухатомных молекул

Молекула	$E_{\text{св}}$ , ккал/моль	$E_{\text{св}}$ , кДж/моль
H <sub>2</sub>	103	430,95
Li <sub>2</sub>	25	104,6
Na <sub>2</sub>	17	71,1
K <sub>2</sub>	12	50,2
Rb <sub>2</sub>	11	46,0
Cs <sub>2</sub>	10	41,8
F <sub>2</sub>	36	150,6
Cl <sub>2</sub>	57	238,5
Br <sub>2</sub>	46	192,5
I <sub>2</sub>	36	150,6

Если в молекуле соединяются более двух различных атомов, то средняя энергия связи не совпадает с величиной энергии диссоциации молекулы. Если в молекуле представлены различные типы связи, то каждому из них можно приближенно приписать определенное значение  $E$ . Это позволяет оценить энергию образования молекулы из атомов. Например, энергию образования молекулы пентана из атомов углерода и водорода можно вычислить по уравнению:

$$E = 4E_{\text{C-C}} + 12E_{\text{C-H}}$$

В табл. 4.2 рассматривается взаимосвязь между энергией химической связи и свойствами веществ.

Таблица 4.2

Взаимосвязь между энергией химической связи и свойствами веществ

Вид связи	Энергия связи, кДж/моль	Свойства
Ковалентная	400	Высокие твердость, прочность, температуры кипения и плавления
Ионная	250	Хрупкость
Металлическая	150	Высокая пластичность
Водородная	60	Низкие твердость, прочность, температуры кипения и плавления
Вандерваальсова	40	

### 4.3. Длина связи

Длина связи – это расстояние между ядрами взаимодействующих атомов. Ориентировочно оценить длину связи можно, исходя из атомных или ионных радиусов, или из результатов определения размеров молекул с помощью числа Авогадро. Так, объем, приходящийся на одну молекулу воды:  $V_{\text{воды}} = \frac{22,4 \cdot 1000}{6,023 \cdot 10^{23}} = 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ,

отсюда  $d = \sqrt[3]{29,9 \cdot 10^{-24}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

С помощью различных методов физико-химических исследований (например электронографии) определяют  $d$  более точно. Исследование длин связей показало, что для данной пары атомов в различных (сходных) соединениях длина связи остается величиной постоянной.

Из длин связей между атомами в молекуле можно вычислить ковалентные радиусы атомов.

Если рассмотреть гомоядерные двухатомные молекулы с простой связью, такие как  $F_2$  или  $Cl_2$ , атомам F и Cl можно приписать *ковалентные радиусы простых связей*, равные половине межъядерного расстояния в соответствующих молекулах. Для элементов, ко-

торые не могут образовать двухатомные молекулы с простыми связями, используют другие методы определения радиусов. Так, поскольку расстояние С—С в алмазе и множестве органических молекул найдено равным  $1,54 \pm 0,01$  Å, то ковалентный радиус атома углерода принимают равным 0,77. Чтобы получить ковалентный радиус атома азота, вычитают 0,77 из расстояния С—N в молекуле  $\text{H}_3\text{C—NH}_2$ , при этом получают 0,70. Этим способом можно составить таблицу ковалентных радиусов простых связей (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Некоторые ковалентные радиусы простых связей

Элемент	Ковалентный радиус, Å	Элемент	Ковалентный радиус, Å
H	0,28	O	0,66
C	0,77	S	1,04
Si	1,17	Se	1,17
Ge	1,22	Te	1,37
Sn	1,40	F	0,64
N	0,70	Cl	0,99
P	1,10	Br	1,14
As	1,21	I	1,33
Sb	1,41		

Также можно получить и радиусы кратных связей. Например, для тройной связи радиусы атомов углерода и азота можно вычислить из длин связей в  $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$  и  $\text{N}\equiv\text{N}$ ; они равны 0,60 и 0,55, причем для длины связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  они дают величину 1,15 по сравнению с 1,16, полученной экспериментально. Можно сделать вывод, что чем выше порядок связи между атомами, тем она короче (см. табл. 4.4).

На длину связи в значительной мере влияет и гибридизация. Так, определено, что расстояние С—С, равное 1,54, относится к связи между двумя  $sp^3$ -гибридизированными атомами, а расстояние  $\text{C}=\text{C}$  обычно относят к связи между двумя  $sp^2$ -гибридизированными атомами углерода, в то время как связь  $\text{C}\equiv\text{C}$ , главным образом, наблюдается между  $sp$ -гибридизированными углеродными атомами.

Длина связи

Связь	Длина связи, $\times 10^{-10}$ м	Связь	Длина связи, $\times 10^{-10}$ м
H-H	0,74	C-Cl	1,77
C-C	1,54	C-Br	1,91
C=C	1,33	C-I	2,12
C $\equiv$ C	1,20	C-O	1,43
N $\equiv$ N	1,09	C=O	1,21
O-O	1,21	C-S	1,82
F-F	1,42	N-H	1,01
S-S	1,92	H-F	0,92
Cl-Cl	1,99	H-Cl	1,27
Br-Br	2,28	H-Br	1,41
I-I	2,67	H-I	1,61
H-S	1,33	N-O	1,37
H-O	0,96	N=O	1,22
C-H	1,09	S-O	1,43
C-F	1,40		

Поскольку  $2s$ -орбиталь углерода имеет меньший средний радиус, чем  $2p$ -орбиталь, следует ожидать, что чем больше  $s$ -характер используемой орбитали, тем короче должно быть межъядерное расстояние, при котором будет наблюдаться лучший баланс между перекрыванием и отталкиванием в  $\sigma$ -связи. Было установлено, что в случае простой связи радиусы атома углерода в разных состояниях гибридизации равны:  $sp^3$  - 0,77;  $sp^2$  - 0,74 и  $sp$  - 0,70.

#### 4.4. Кратность связи

Кратность связи определяется количеством электронных пар, участвующих в связи между атомами. Химическая связь обусловлена перекрыванием электронных облаков. Если это перекрывание происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов, то такая связь называется  $\sigma$ -связью. Она может быть образована за счет  $s - s$  электронов,  $p - p$  электронов,  $s - p$  электронов. Химическая связь, осуществляемая одной электронной парой, называется *одинарной*.

Если связь образуется более чем одной парой электронов, то она называется *кратной*.

Кратная связь образуется в тех случаях, когда имеется слишком мало электронов и связывающихся атомов, чтобы каждая пригодная для образования связи валентная орбиталь центрального атома могла перекрыться с какой-либо орбиталью окружающего атома.

Поскольку *p*-орбитали строго ориентированы в пространстве, то они могут перекрываться только в том случае, если перпендикулярные межъядерной оси *p*-орбитали каждого атома будут параллельны друг другу. Это означает, что в молекулах с кратной связью отсутствует вращение вокруг связи.

#### 4.5. Полярность связи

Если двухатомная молекула состоит из атомов одного элемента, как, например, молекулы  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  и т. п., то каждое электронное облако, образованное общей парой электронов и осуществляющее ковалентную связь, распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. В подобном случае ковалентная связь называется *неполярной* или *гомеополярной*. Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то общее электронное облако смещено в сторону одного из атомов, так что возникает асимметрия в распределении заряда. В таких случаях ковалентная связь называется *полярной* или *гетерополярной*.

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару пользуются величиной относительной электроотрицательности. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее притягивает он общую электронную пару. Иначе говоря, при образовании ковалентной связи между двумя атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, и в тем большей степени, чем больше различаются электроотрицательности взаимодействующих атомов. Значения электроотрицательности атомов некоторых элементов по отношению к электроотрицательности фтора, которая принята равной 4, приведены в табл. 4.5.

Как показывает табл. 4.5, электроотрицательность закономерно изменяется в зависимости от положения элемента в периодической системе. В начале каждого периода находятся элементы с наиболее низкой электроотрицательностью - типичные металлы, в конце периода (перед благородными газами) - элементы с наивысшей электроотрицательностью, т. е. типичные неметаллы.

У элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность с ростом заряда ядра проявляет тенденцию к уменьшению. Таким образом, чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность; чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.

Таблица 4.5

Относительная электроотрицательность элементов

Группы							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Co; Ni 1,9
	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4		
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru; Rh; Pd 2,2
	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os; Ir; Pt 2,2
	Hg 1,9		Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9						

Смещение общего электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда оказывается выше вблизи более электроотрицательного атома и ниже - вблизи менее электроотрицательного. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй - избыточный положительный заряд; эти заряды принято называть эффективными зарядами атомов в молекуле.

Так, в молекуле хлористого водорода общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора, что приводит к появлению у атома хлора эффективного отрицательного заряда, равного 0,17 заряда электрона, а у атома водорода такого же по абсолютной величине эффективного положительного заряда. Следовательно, молекула HCl является полярной молекулой. Ее можно рассматривать как систему из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга.

#### 4.6. Типы ковалентных молекул

В зависимости от характера распределения электронной плотности молекулы могут быть *неполярными* и *полярными*. В неполярных молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. Полярные молекулы являются диполями, т. е. системами, состоящими из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов ( $+q$  и  $-q$ ), находящихся на некотором расстоянии  $\ell$  друг от друга. Расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов называется длиной диполя. Полярность молекулы, как и полярность связи, оценивают величиной ее электрического момента диполя  $\mu$ , представляющего собой произведение длины диполя  $\ell$  на величину электрического заряда:  $\mu = \ell q$ .

Длина диполя имеет значение порядка диаметра атома, т. е.  $10^{-10}$  м, а заряд электрона  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, поэтому электрический момент диполя выражается величиной порядка  $10^{-29}$  Кл·м.

Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности. Дипольные моменты молекул обычно измеряют в

дебаях (D):  $1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Электрический момент диполя молекулы представляет собой векторную сумму моментов всех связей и несвязывающих электронных пар в молекуле. Результат сложения зависит от структуры молекулы.

Молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов, т. е. чем выше эффективные заряды атомов и чем больше длина диполя. Поэтому в ряду сходно построенных молекул дипольный момент возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу. Например, дипольные моменты HCl, HBr и HI равны, соответственно, 1,04; 0,79 и 0,38 D, что связано с уменьшением разности электроотрицательностей атомов при переходе от HCl к HBr и HI (см. табл. 4.5).

Многоатомные молекулы также могут быть неполярными при симметричном распределении зарядов, или полярными – при асимметричном распределении зарядов. В последнем случае дипольный момент молекулы будет отличаться от нуля. Каждой связи в многоатомной молекуле можно приписать определенный дипольный момент, характеризующий ее полярность; при этом следует принимать во внимание не только величину дипольного момента, но и его направление, т. е. рассматривать дипольный момент каждой связи как вектор. Тогда суммарный дипольный момент молекулы в целом можно считать равным векторной сумме дипольных моментов отдельных связей. Дипольный момент обычно принято считать направленным от положительного конца диполя к отрицательному.

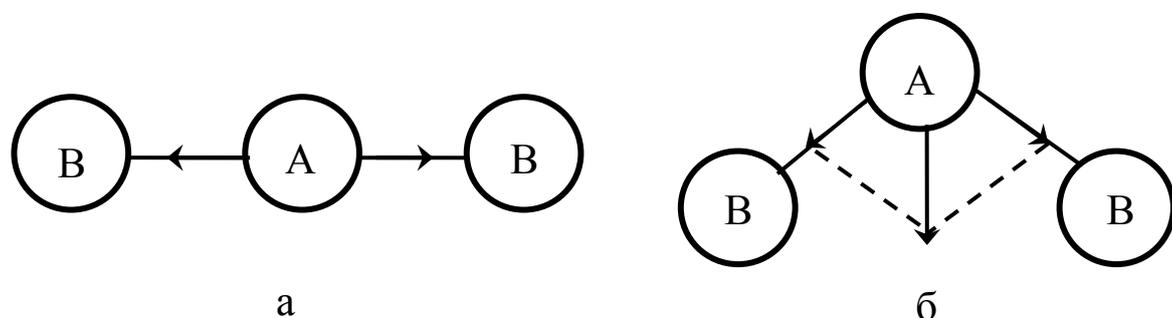
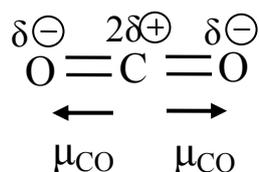


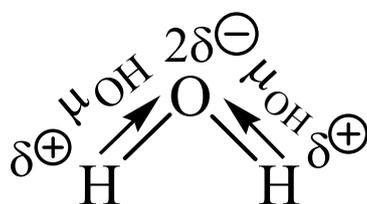
Рис. 4.1. Дипольные моменты отдельных связей в молекулах типа  $AB_2$  различного строения: а – линейное строение, б – угловое строение

На рис. 4.1 изображены схемы возможного строения молекулы типа  $AB_2$ ; векторы дипольных моментов отдельных связей  $A—B$  показаны стрелками, направленными от  $A$  к  $B$ . При линейном строении (рис. 4.1, а) равные по величине дипольные моменты двух связей  $A—B$  противоположны по направлению. Следовательно, дипольный момент такой молекулы будет равен нулю. В случае углового строения (рис. 4.1, б) векторная сумма дипольных моментов двух связей  $A—B$  отличается от нуля; такая молекула обладает дипольным моментом и является полярной. Поэтому наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы типа  $AB_2$  позволяет сделать вывод о ее геометрическом строении.

Например, молекула  $CO_2$  имеет симметричное линейное строение:



Поэтому, хотя связи  $C=O$  и имеют сильно полярный характер, вследствие взаимной компенсации их электрических моментов диполя молекула  $CO_2$  в целом неполярна ( $\mu = 0$ ). По этой же причине неполярны высокосимметричные тетраэдрические молекулы  $CH_4$ ,  $CF_4$ , октаэдрическая молекула  $SF_6$  и т. д. Напротив, в угловой молекуле  $H_2O$  полярные связи  $O—H$  располагаются под углом  $104,5^\circ$ . Поэтому их моменты взаимно не компенсируются, и молекула оказывается полярной ( $\mu = 0.61 \cdot 10^{-29}$  Кл·м):



Отсутствие дипольного момента свидетельствует о высоко симметричной структуре молекулы, наличие электрического момента диполя - о несимметричности структуры молекулы (табл. 4.6).

Полярность молекул оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими веществ. Полярные молекулы стремятся ориентироваться по отношению друг к другу разноименно заряженными концами. Следствием такого диполь-дипольного взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул и упрочнение связей между ними. Поэтому вещества, образованные полярными молекулами, обладают, как правило, более высокими температурами плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых неполярны.

На величину электрического момента диполя молекулы сильно влияют несвязывающие электронные пары. Например, молекулы  $\text{H}_3\text{N}$  и  $\text{NF}_3$  имеют одинаковую тригонально-пирамидальную форму, полярность связей  $\text{N—H}$  и  $\text{N—F}$  также примерно одинакова, однако электрический момент диполя  $\text{H}_3\text{N}$  равен  $0,49 \cdot 10^{-29}$  Кл·м, а  $\text{NF}_3$  - всего  $0,07 \cdot 10^{-29}$  Кл·м.

Таблица 4.6

Строение и ожидаемая полярность молекул

Тип	Пространственная конфигурация	Ожидаемая полярность	Примеры
$\text{A}_2$	Гантелевидная	Неполярная	$\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{N}_2$
$\text{AB}$	Гантелевидная	Полярная	$\text{HCl}, \text{ClF}$
$\text{AB}_2$	Линейная	Неполярная	$\text{CO}_2, \text{CS}_2, \text{BeCl}_2$ (г)
$\text{AB}_2$	Угловая	Полярная	$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{NO}_2$
$\text{ABC}$	Линейная	Полярная	$\text{COS}, \text{HCN}$
$\text{AB}_3$	Плоский треугольник	Неполярная	$\text{BCl}_3$
$\text{AB}_3$	Тригональная пирамида	Полярная	$\text{H}_3\text{N}, \text{PCl}_3, \text{NF}_3$
$\text{AB}_3$	T-образная	Полярная	$\text{ClF}_3, \text{BrF}_3$
$\text{AB}_4$	Правильный тетраэдр	Неполярная	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4, \text{SiF}_4$
$\text{AB}_4$	Плоский квадрат	Неполярная	$\text{XeF}_4$
$\text{AB}_4$	Неправильный тетраэдр	Полярная	$\text{SF}_4, \text{TeCl}_4$
$\text{AB}_5$	Тригональная бипирамида	Неполярная	$\text{PF}_5, \text{PCl}_5$ (г)
$\text{AB}_5$	Квадратная пирамида	Полярная	$\text{IF}_6$
$\text{AB}_6$	Правильный октаэдр	Неполярная	$\text{SF}_6, \text{WF}_6$
$\text{AB}_7$	Пентагональная бипирамида	Неполярная	$\text{IF}_7$

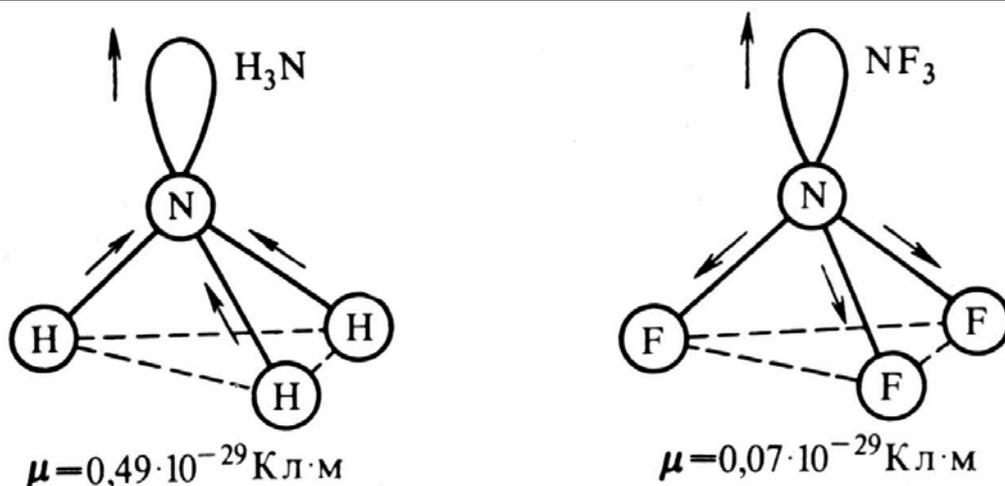


Рис. 4.2. Сложение электрических моментов диполя связывающей и несвязывающей электронных пар молекул  $\text{H}_3\text{N}$  и  $\text{NF}_3$

Это объясняется тем, что в  $\text{H}_3\text{N}$  направление электрического момента диполя связывающей N—H и несвязывающей электронной пары совпадает и при векторном сложении обуславливает большой электрический момент диполя. Наоборот, в  $\text{NF}_3$  моменты связей N—F и электронной пары направлены в противоположные стороны, поэтому при сложении они частично компенсируются (рис. 4.2). Значения электрических моментов диполя некоторых молекул приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Электрический момент диполя

Молекула	$\mu, \cdot 10^{-30}, \text{ Кл} \cdot \text{м}$	Молекула	$\mu, \cdot 10^{-30}, \text{ Кл} \cdot \text{м}$	Молекула	$\mu, \cdot 10^{-30}, \text{ Кл} \cdot \text{м}$
$\text{NO}_2$	0,91	$\text{HI}$	1,3	$\text{SO}_2$	5,4
$\text{N}_2\text{O}$	0,41	$\text{AsH}_3$	0,5	$\text{CO}$	0,37
$\text{NO}$	0,50	$\text{H}_2\text{S}$	3,1	$\text{CH}_3\text{OH}$	5,6
$\text{NH}_3$	4,9	$\text{PH}_3$	1,8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,6	$\text{HCl}$	3,4	$\text{COCl}_2$	3,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	5,1	$\text{HCN}$	9,7	$\text{PCl}_3$	3,7
$\text{H}_2\text{O}$	6,1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	13,3	$\text{PBr}$	2,0
$\text{HBr}$	2,6	$\text{SCl}_2$	2,0	$\text{H}_2\text{Se}$	0,97

Зная экспериментальные значения электрического момента диполя, можно рассчитать полярность связей и эффективные заря-

ды атомов. В простейшем случае двухатомных молекул можно приближенно считать, что центры тяжести зарядов совпадают с ядрами, т. е.  $\ell$  равно межъядерному расстоянию или длине связи. Так, в молекуле HCl  $d_{\text{HCl}} = 0,127$  нм. Если бы хлорид водорода был чисто ионным соединением ( $q$  равно заряду электрона), то его электрический момент диполя был бы равен  $\mu = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл  $\cdot$   $1,27 \cdot 10^{-10}$  м =  $= 2,032 \cdot 10^{-29}$  Кл $\cdot$ м.

В действительности же момент диполя газообразного хлорида водорода равен  $0,347 \cdot 10^{-29}$  Кл $\cdot$ м, что составляет примерно 18 % от рассчитанного  $\mu$  в предположении ионного характера связи. Таким образом, эффективные заряды на атомах H и Cl в молекуле HCl равны  $\pm 0,18$  абсолютного заряда электрона.

#### 4.7. Вопросы и задания

4.7.1. Ковалентный радиус атома брома  $1,14 \cdot 10^{-10}$  м. Рассчитайте приблизительные ядерные расстояния в молекулах брома и бромоводорода, если ковалентный радиус атома водорода равен  $0,30 \cdot 10^{-10}$  м.

4.7.2. Ковалентный радиус атома водорода равен  $0,30 \cdot 10^{-10}$  м. Вычислите ковалентные радиусы атомов фтора, хлора и иода, если межъядерные расстояния равны (м):  $d_{\text{H-F}} = 0,92 \cdot 10^{-10}$ ;  $d_{\text{H-Cl}} = 1,28 \cdot 10^{-10}$ ;  $d_{\text{H-I}} = 1,62 \cdot 10^{-10}$ .

4.7.3. Вычислите длину связи C—Cl в CCl<sub>4</sub> по следующим данным: длины связей C—C и Cl—Cl равны соответственно  $1,54 \cdot 10^{-10}$  и  $1,99 \cdot 10^{-10}$  м.

4.7.4. Длина связи C—C равна  $1,54 \cdot 10^{-10}$  м. Чему равна длина связи H—S в H<sub>2</sub>S и C—H в CH<sub>4</sub>, если межъядерное расстояние в молекуле H<sub>2</sub> равно  $0,741 \cdot 10^{-10}$  м?

4.7.5. Вычислите длины связей H—O в H<sub>2</sub>O и H—N в NH<sub>3</sub>, если межъядерные расстояния в молекулах H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и Na соответственно равны (м):  $0,74 \cdot 10^{-10}$ ,  $1,20 \cdot 10^{-10}$ ,  $1,09 \cdot 10^{-10}$ .

4.7.6. Произведите приближенную оценку длины связей в молекулах NO и SO, если межъядерные расстояния в молекулах N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и S<sub>2</sub> соответственно равны (м):  $1,09 \cdot 10^{-10}$ ,  $1,20 \cdot 10^{-10}$ ,  $1,92 \cdot 10^{-10}$ .

4.7.7. Длина одинарной связи  $d_{B-B}$  равна  $1,76 \cdot 10^{-10}$  м. Так как отношения  $d_{O-O} : d_{O=O}$  и  $d_{O=O} : d_{O \equiv O}$  у разных элементов приблизительно одинаковы, вычислите длины кратных связей B=B, B≡B, используя соответствующие данные для углерода.

4.7.8. Эффективные радиусы ионов Zn<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup> соответственно равны (м):  $0,831 \cdot 10^{-10}$  и  $1,82 \cdot 10^{-10}$ . Вычислите константу решетки кристаллического сульфида цинка.

4.7.9. Рассчитайте эффективный радиус иона натрия в кристалле NaF, если константа решетки NaF равна  $2,31 \cdot 10^{-10}$  м, радиус иона F<sup>-</sup> равен  $1,33 \cdot 10^{-10}$  м.

4.7.10. Вычислите энергию s — p-ковалентной связи в молекуле H—Cl, если стандартная энтальпия образования HCl (г) равна 92,3 кДж/моль, а энергии связей H—H и Cl—Cl соответственно равны (кДж/моль): -435,9 и -242,3.

4.7.11. Рассчитайте изменение энтальпии в процессе образования оксида азота (II), если энергии кратных связей азот — азот, кислород — кислород и азот — кислород соответственно равны (кДж/моль): -945,6, -498,7 и -631,0.

4.7.12. Вычислите энергию σ-связи C—C, если стандартная теплота образования C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> из газообразных углерода и водорода равна -2815,0 кДж/моль, а энергия σ-связи C—H равна -411,3 кДж/моль.

4.7.13. Определите стандартную теплоту образования из простых веществ этилена, если энергии связей H—H, C—H и C=C соответственно равны (кДж/моль): - 435,9, - 587,8, а теплота возгонки графита равна +715,88 кДж/моль.

4.7.14. Вычислите среднюю энергию связи H—Se и H—Te для соединений H<sub>2</sub>Se и H<sub>2</sub>Te, если стандартные теплоты образования этих соединений соответственно равны 85,77 и 154,39 кДж/моль. Энергия диссоциации H<sub>2</sub> равна 435,9 кДж/моль.

4.7.15. Для одинарной ковалентной связи между двумя атомами А и В дополнительная энергия связи  $E_{\text{св.}}$ , обусловленная ее частично ионным характером, по Полингу приблизительно оценивается формулой:  $100[\text{ЭО}(А) - \text{ЭО}(В)]^2$  кДж, т.е. она пропорциональна квадрату разности электроотрицательностей данных атомов. Вычислите дополнительную энергию связей H-I и H-Cl за счет частичного ионного характера связей, если  $\text{ЭО}(H) = 2,1$ ,  $\text{ЭО}(Cl) = 3,0$ ,  $\text{ЭО}(I) = 2,6$ . Какое из этих двух соединений прочнее и реакция его образования более экзотермична?

4.7.16. Энергия диссоциации HI равна 298,4 кДж/моль. Можно ли разложить HI на элементы при облучении ультрафиолетовым светом ( $\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$  м)? Какую энергию надо затратить, чтобы разложить  $5 \cdot 10^{-7}$  г HI?

4.7.17. К каким атомам смещены связывающие электронные облака в следующих молекулах: а) HCl; б) HBr; в) HI; г) NaNH; д) KN; е) BeO; ж) NO; з) BN; и) ClF; к) ClBr; л) MgS; м) BeCl<sub>2</sub>; н) BBr<sub>3</sub>; о) CO<sub>2</sub>; п) OF<sub>2</sub>; р) MgF<sub>2</sub>; с) AlCl<sub>3</sub>?

4.7.18. Рассчитайте эффективные заряды на атомах следующих молекул: а) BrCl; б) BrF; в) ClF; г) HCl; д) HBr; е) HI; ж) LiBr; з) LiF; и) NaCl; к) NaI; л) NO; м) H<sub>2</sub>O ( $\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$ ); н) NH<sub>3</sub> ( $\angle \text{HNH} = 107^\circ$ ).

4.7.19. Как изменяется полярность в ряду молекул: а) HF; HCl; HBr; HI; б) NH<sub>3</sub>; PH<sub>3</sub>; AsH<sub>3</sub>?

4.7.20. Почему электрический момент диполя молекулы дихлорбензола равен нулю, а молекулы дигидроксибензола (гидрохинона) равен  $5,48 \cdot 10^{-30}$  Кл·м?

4.7.21. Изомеры  $C_2H_2Cl_2$  имеют следующие электрические моменты диполей: 0,  $4,01 \cdot 10^{-30}$  и  $6,34 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Укажите формулы этих изомеров.

4.7.22. Электрические моменты диполя изомеров трихлорбензола равны 0,  $4,21 \cdot 10^{-30}$  и  $7,78 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Укажите эти изомеры.

4.7.23. Молекула  $NF_3$  имеет меньший электрический момент диполя, чем молекула  $NH_3$  (соответственно  $0,70 \cdot 10^{-30}$  и  $4,88 \cdot 10^{-30}$  Кл·м). Чем объясняется такое различие в значениях моментов этих молекул?

4.7.24. Какая из молекул,  $CS_2$  или  $H_2S$ , должна иметь больший дипольный момент? Объясните ответ.

4.7.25. Дипольный момент молекулы  $H_2O$  равен 1,85D, а у молекулы  $F_2O$  он равен всего 0,297D, хотя валентные углы в обеих молекулах приблизительно одинаковы. Объясните причину этого.

4.7.26. На основе электронного строения указанных ниже молекул в рамках модели локализованных орбиталей объясните значения их дипольных моментов:  $NH_3$   $\mu = 1,47D$ ;  $PH_3$   $\mu = 0,55D$ ;  $NF_3$   $\mu = 0,23D$ .

4.7.27. Какая молекула, аммиак или арсин имеет больший дипольный момент? Почему?

4.7.28. Почему молекула  $CCl_4$  неполярная, а  $CH_3Cl$  – полярная?

4.7.29. а) длина связи в молекуле  $HBr$  равна 1,41 Å. Вычислите дипольный момент (в дебаях) пары зарядов противоположного знака величиной  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Кл (равной заряду электрона), удаленных друг от друга на это расстояние;

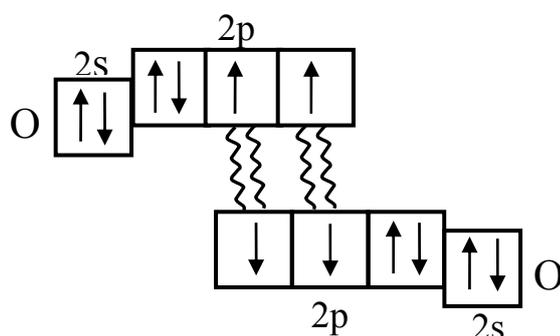
б) экспериментально наблюдаемый дипольный момент  $HBr$  равен 0,79D. Объясните, почему дипольный момент, найденный вами при ответе на вопрос (а), больше дипольного момента, наблюдаемого для  $HBr$ .

## ГЛАВА 5. Метод молекулярных орбиталей

### 5.1. Двухатомные молекулы

В ряде случаев метод валентных связей не может объяснить природу образующихся химических связей или приводит к неверным заключениям о свойствах молекул. Так, согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем еще в конце прошлого века было установлено существование довольно прочного молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+$ : энергия разрыва связи составляет здесь 259 кДж/моль. Однако никакой электронной пары в этом случае образоваться не может, поскольку в состав иона  $\text{H}_2^+$  входит всего один электрон. Таким образом, метод ВС не дает удовлетворительного объяснения существованию иона  $\text{H}_2^+$ .

Далее образование молекулы кислорода  $\text{O}_2$  описывается методом ВС как результат создания двух общих электронных пар:



Согласно такому описанию, молекула  $\text{O}_2$  не содержит неспаренных электронов. Однако магнитные свойства кислорода указывают на то, что в молекуле  $\text{O}_2$  имеются два неспаренных электрона.

Приведенные здесь и многие другие факты получают более удовлетворительное объяснение на основе метода *молекулярных орбиталей* (метод МО).

Метод МО исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле также может быть описано как совокупность молекулярных электронных орбиталей (молекулярных электронных облаков), причем каждой молекулярной орбитали (МО) соот-

ветствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как и в любой другой многоэлектронной системе, в молекуле сохраняет свою справедливость принцип Паули, так что на каждой МО может находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами.

Молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании химических связей. В других случаях преобладающая часть электронного облака расположена в области пространства, близкой к двум атомным ядрам, это соответствует образованию двухцентровой химической связи. Однако в наиболее общем случае электронное облако принадлежит нескольким атомным ядрам и участвует в образовании многоцентровой химической связи. Таким образом, с точки зрения метода МО двухцентровая связь представляет собой лишь частный случай многоцентровой химической связи.

Основная проблема метода МО - нахождение волновых функций, описывающих состояние электронов на молекулярных орбиталях. В наиболее распространенном варианте этого метода, получившем сокращенное обозначение «метод МО ЛКАО» (молекулярные орбитали, линейная комбинация атомных орбиталей), эта задача решается следующим образом.

Пусть электронные орбитали взаимодействующих атомов характеризуются волновыми функциями  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , и т. д. Тогда предполагается, что волновая функция  $\varphi$ , отвечающая молекулярной орбитали, может быть представлена в виде суммы  $\varphi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + \dots$ , где  $C_1, C_2, C_3 \dots$  - некоторые численные коэффициенты. Для уяснения физического смысла такого подхода вспомним, что волновая функция  $\varphi$  соответствует амплитуде волнового процесса, характеризующего состояние электрона. Как известно, при взаимодействии, например, звуковых или электромагнитных волн их амплитуды складываются. Как видно, приведенное уравнение равносильно предположению, что амплитуда молекулярной «электронной волны» (т. е. молекулярная волновая функция) тоже образуется сложением амплитуд взаимодействующих атомных «электронных

волн» (т. е. сложением атомных волновых функций). При этом, однако, под влиянием силовых полей ядер и электронов соседних атомов волновая функция каждого атомного электрона изменяется по сравнению с исходной волновой функцией этого электрона в изолированном атоме. В методе МО ЛКАО эти изменения учитываются путем введения коэффициентов  $C_1$ ,  $C_2$ , и т. д., так что при нахождении молекулярной волновой функции складываются не исходные, а измененные амплитуды:  $C_1\varphi_1$ ,  $C_2\varphi_2$ ,  $C_3\varphi_3$  и т. д.

Выясним, какой вид будет иметь молекулярная волновая функция  $\varphi$ , образованная в результате взаимодействия волновых функций ( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ )  $1s$ -орбиталей двух одинаковых атомов. Для этого найдем сумму  $C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2$ . В данном случае оба рассматриваемых атома одинаковы, так что коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  равны по величине ( $C_1=C_2=C$ ) и задача сводится к определению суммы  $C(\varphi_1 + \varphi_2)$ . Поскольку постоянный коэффициент  $C$  не влияет на вид искомой молекулярной волновой функции, а только изменяет ее абсолютные значения, мы ограничимся нахождением суммы ( $\varphi_1 + \varphi_2$ ).

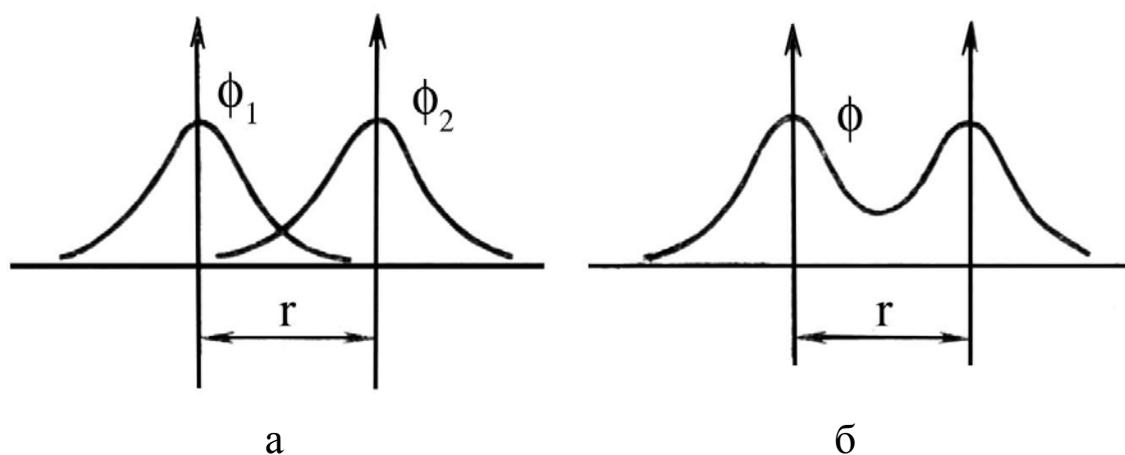


Рис. 5.1. Схема образования связывающей МО из атомных  $1s$ -орбиталей

Для этого расположим ядра взаимодействующих атомов на том расстоянии друг от друга ( $r$ ), на котором они находятся в молекуле, и изобразим волновые функции  $1s$ -орбиталей этих атомов (рис. 5.1, а). Чтобы найти молекулярную волновую функцию  $\varphi$ , сложим величины  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , в результате получится кривая, изображенная на рис. 5.1, б. Как видно, в пространстве между ядрами зна-

чения молекулярной волновой функции  $\varphi$  больше, чем значения исходных атомных волновых функций. Но квадрат волновой функции характеризует вероятность нахождения электрона в соответствующей области пространства, т. е. плотность электронного облака. Значит, возрастание  $\varphi$  в сравнении с  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  означает, что при образовании МО плотность электронного облака в межъядерном пространстве увеличивается. В результате возникают силы притяжения положительно заряженных атомных ядер к этой области, образуется химическая связь. Поэтому МО рассматриваемого типа называется *связывающей*.

В данном случае область повышенной электронной плотности находится вблизи оси связи, так что образовавшаяся МО относится к  $\sigma$ -типу. В соответствии с этим, связывающая МО, полученная в результате взаимодействия двух атомных  $1s$ -орбиталей, обозначается  $\sigma^{cb}1s$ .

Электроны, находящиеся на связывающей МО, называются *связывающими* электронами. Как указывалось ранее, волновая функция  $1s$ -орбитали обладает постоянным знаком. Для отдельного атома выбор этого знака произволен: до сих пор мы считали его положительным. Но при взаимодействии двух атомов знаки волновых функций их  $1s$ -орбиталей могут оказаться различными. Значит, кроме случая, изображенного на рис. 5.1, а, где знаки обеих волновых функций одинаковы, возможен и случай, когда знаки волновых функций взаимодействующих  $1s$ -орбиталей различны. Такой случай представлен на рис. 5.2, а: здесь волновая функция  $1s$ -орбитали одного атома положительна, а другого - отрицательна. При сложении этих волновых функций получится кривая, показанная на рис. 5.2, б. Молекулярная орбиталь, образуемая при подобном взаимодействии, характеризуется уменьшением абсолютной величины волновой функции в межъядерном пространстве по сравнению с ее значением в исходных атомах: на оси связи появляется даже точка, в которой значение волновой функции, а следовательно, и ее квадрата, обращается в нуль. Это означает, что в рассматриваемом случае уменьшится и плотность электронного облака в пространстве между атомами. В результате притяжение каждого атомного ядра в направлении к межъядерной области пространства окажется более

слабым, чем в противоположном направлении, т. е. возникнут силы, приводящие к взаимному отталкиванию ядер. Здесь, следовательно, химическая связь не возникает; образовавшаяся в этом случае МО называется *разрыхляющей* ( $\sigma^{\text{разр}}1s$ ), а находящиеся на ней электроны - разрыхляющими электронами.

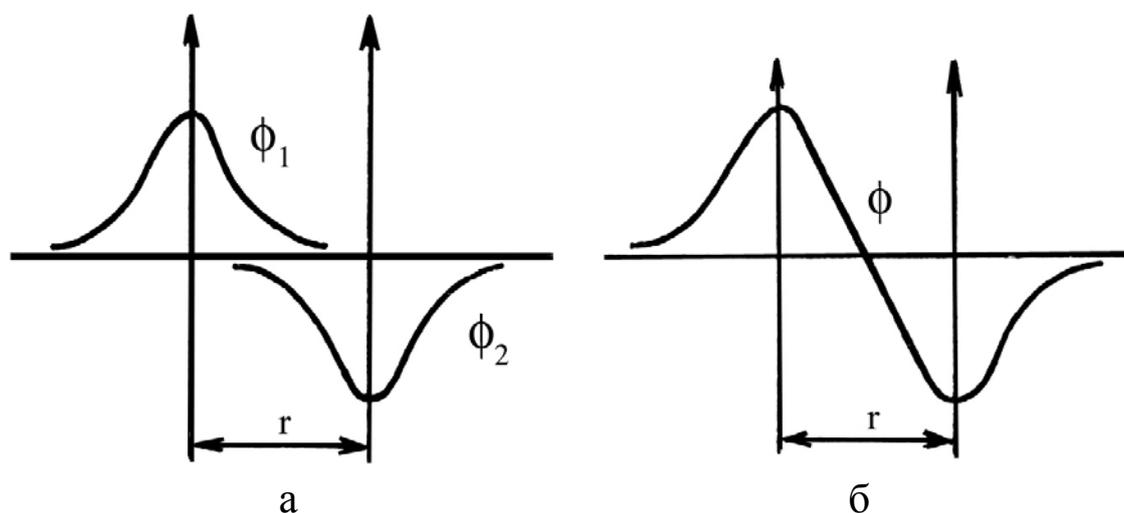


Рис. 5.2. Схема образования разрыхляющей МО из атомных  $1s$ -орбиталей

Схемы, иллюстрирующие образование простых двухцентровых МО из атомных орбиталей, представлены на рис. 5.3

Переход электронов с атомных  $1s$ -орбиталей на связывающую МО, приводящий к возникновению химической связи, сопровождается выделением энергии. Напротив, переход электронов с атомных  $1s$ -орбиталей на разрыхляющую МО требует затраты энергии. Следовательно, энергия электронов на орбитали  $\sigma^{\text{св}}1s$  ниже, а на орбитали  $\sigma^{\text{разр}}1s$  выше, чем на атомных  $1s$ -орбиталях. Это соотношение энергий показано на рис. 5.4, а, на котором представлены как исходные  $1s$ -орбитали двух атомов водорода, так и молекулярные орбитали  $\sigma^{\text{св}}1s$  и  $\sigma^{\text{разр}}1s$ . Приблизительно можно считать, что при переходе  $1s$ -электрона на связывающую МО выделяется столько же энергии, сколько необходимо затратить для его перевода на разрыхляющую МО.

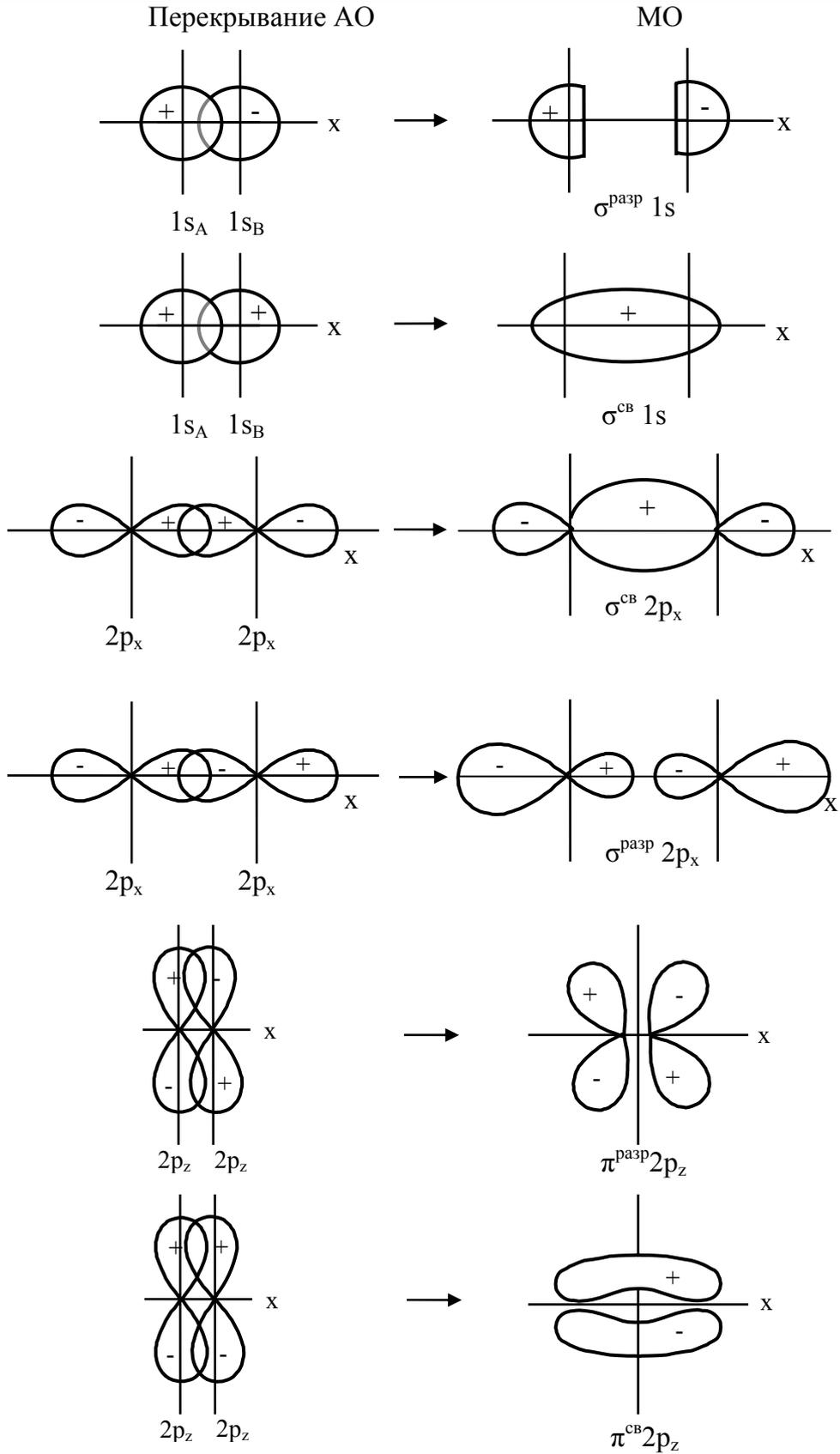


Рис. 5.3. Схемы образования некоторых МО

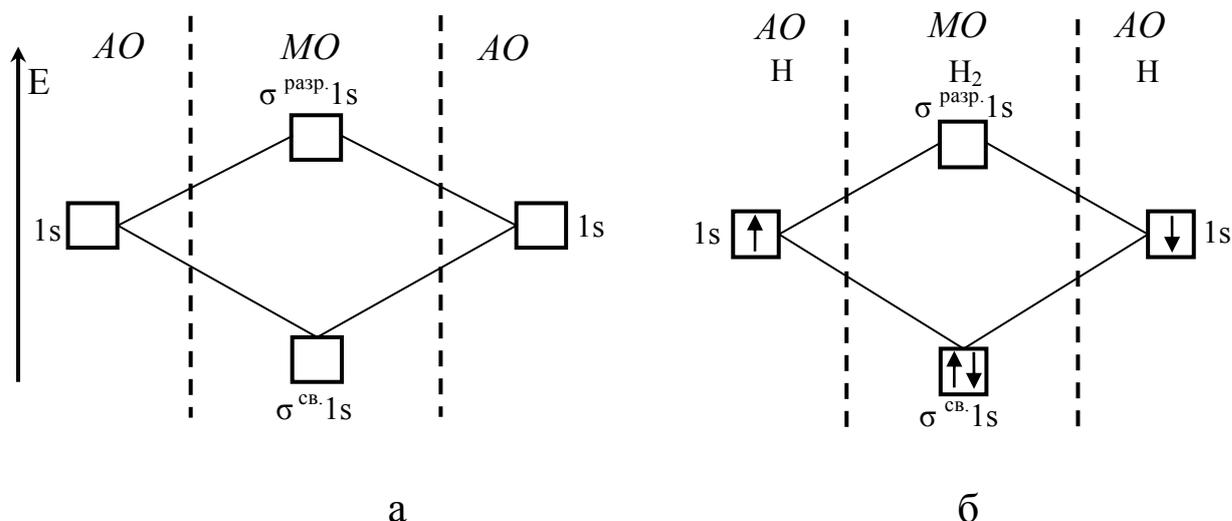
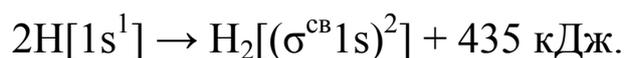


Рис. 5.4. Энергетическая схема образования МО:  
 а – при взаимодействии  $1s$ -орбиталей двух одинаковых атомов,  
 б – образования молекулы водорода

В наиболее устойчивом (невозбужденном) состоянии атома электроны занимают атомные орбитали, характеризующиеся наименьшей возможной энергией. Точно так же наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают МО, отвечающие минимальной энергии. Поэтому при образовании молекулы водорода оба электрона перейдут с атомных  $1s$ -орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь  $\sigma^{\text{cb}} 1s$  (рис. 5,4, б); в соответствии с принципом Паули, электроны, находящиеся на одной МО, должны обладать противоположно направленными спинами. Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбиталях, образование молекулы водорода можно представить схемой:



В методе ВС кратность связи (порядок связи) определяется числом общих электронных пар: простой считается связь, образованная одной общей электронной парой, двойной — связь, образованная двумя общими электронными парами, и т. д. Аналогично этому, в методе МО кратность связи принято определять по числу

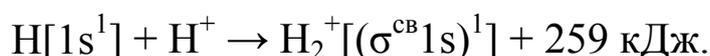
связывающих электронов, участвующих в ее образовании: два связывающих электрона соответствуют простой связи, четыре связывающих электрона - двойной связи и т. д.

Порядок связи рассчитывается по формуле:

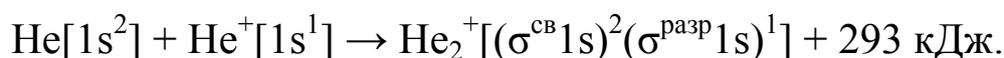
$$n = \frac{\sum e_{св.} - \sum e_{разр.}}{2}.$$

Разрыхляющие электроны компенсируют действие соответствующего числа связывающих электронов. Так, если в молекуле имеются 6 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, то избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, что соответствует образованию двойной связи. Следовательно, с позиции метода МО химическую связь в молекуле водорода, образованную двумя связывающими электронами, следует рассматривать как простую связь.

Теперь становится понятной возможность существования устойчивого молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ . При его образовании единственный электрон переходит с атомной орбитали  $1s$  на связывающую орбиталь  $\sigma^{св}1s$ , что сопровождается выделением энергии (рис. 47) и может быть выражено схемой:



В молекулярном ионе  $\text{He}_2^+$  (рис. 5.5, а) имеется всего три электрона. На связывающей молекулярной орбитали  $\sigma^{св}1s$  могут разместиться, согласно принципу Паули, только два электрона; поэтому третий электрон занимает разрыхляющую орбиталь  $\sigma^{разр}1s$ . Таким образом, число связывающих электронов здесь на единицу больше числа разрыхляющих. Следовательно, ион  $\text{He}_2^+$  должен быть энергетически устойчивым. Действительно, существование иона  $\text{He}_2^+$  экспериментально подтверждено и установлено, что при его образовании выделяется энергия:



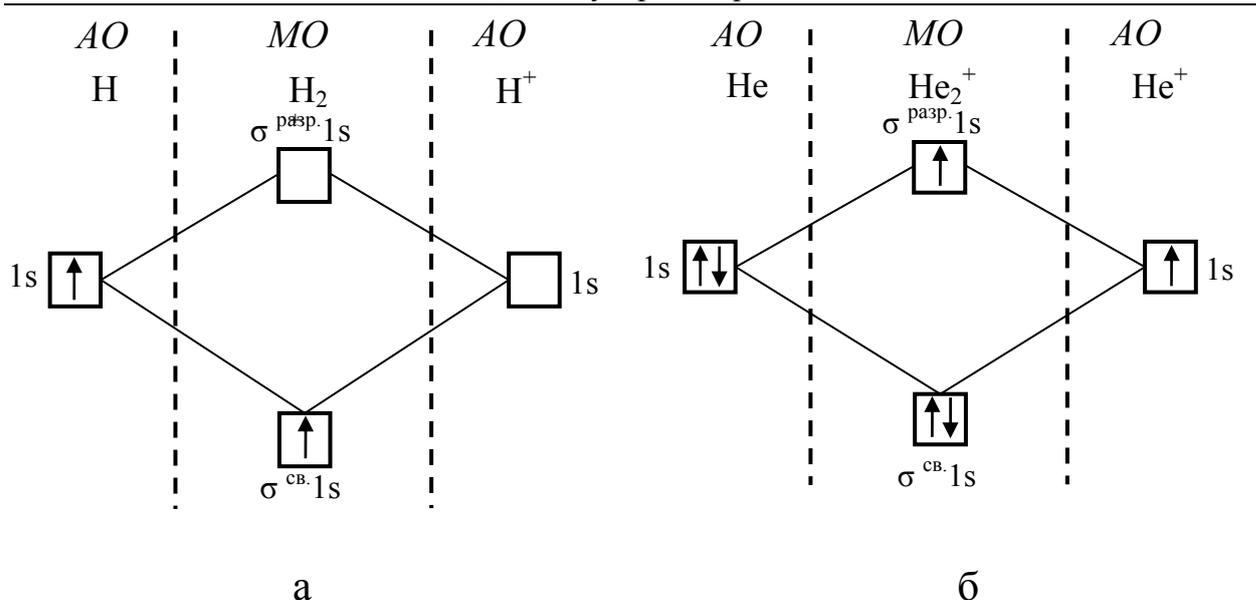


Рис. 5.5. Энергетическая схема образования молекулярных ионов:  
 а – водорода  $H_2^+$ ; б – гелия  $He_2^+$

Напротив, гипотетическая молекула  $He_2$  должна быть энергетически неустойчивой, поскольку здесь из четырех электронов, которые должны разместиться на МО, два займут связывающую, а два - разрыхляющую МО. Следовательно, образование молекулы  $He_2$  не будет сопровождаться выделением энергии. Действительно, молекулы  $He_2$  экспериментально не обнаружены.

В молекулах элементов второго периода МО образуются в результате взаимодействия атомных  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей; участие внутренних  $1s$ -электронов в образовании химической связи здесь пренебрежимо мало. Схемы образования МО при взаимодействии атомных  $2p$ -орбиталей показаны на рис. 5.6. Как видно, из шести исходных  $2p$ -орбиталей образуются шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. При этом одна связывающая ( $\sigma^{cb}2p$ ) и одна разрыхляющая ( $\sigma^{разр}2p$ ) орбитали принадлежат к  $\sigma$ -типу: они образованы взаимодействием атомных  $2p$ -орбиталей, ориентированных вдоль оси связи. Две связывающие ( $\pi^{cb}2p$ ) и две разрыхляющие ( $\pi^{разр}2p$ ) орбитали образованы взаимодействием  $2p$ -орбиталей, ориентированных перпендикулярно оси связи; эти орбитали принадлежат к  $\pi$ -типу.

Схема расположения молекулярных орбиталей, образующихся в молекулах из атомов элементов второго периода, имеет различный вид в зависимости от энергий  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей. Если различие в энергиях  $2s$ - и  $2p$  МО незначительно (В, С, N), разность энергий составляет около 410 кДж, то схема МО имеет вид, приведенный на рис. 5.6, б.

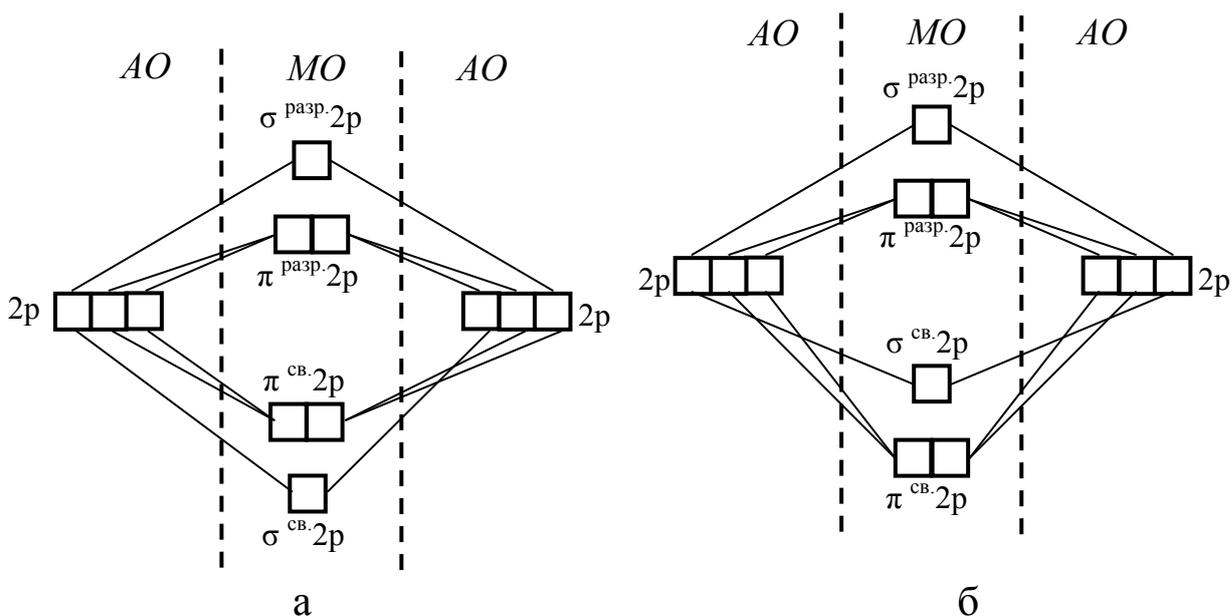


Рис. 5.6. Энергетическая схема уровней двухатомных молекул при:  
а – значительном; б – незначительном энергетическом различии  
 $2s$ - и  $2p$ -орбиталей

Если же различие в энергиях  $2s$ - и  $2p$ -атомных орбиталей значительно (Li, Be, O, F, Ne), порядка 1500 кДж, то схема МО имеет вид, представленный на рис 5.6, а.

Такое перемещение уровней вызвано следующей причиной. Энергетически атомные  $2s$ - и  $2p$ -орбитали близки. При образовании двухатомной молекулы на линии, соединяющей два ядра, происходит одновременное перекрывание атомных  $s$ - и  $p_x$ -орбиталей, что приводит к взаимному отталкиванию областей перекрывания и повышению энергии молекулярной  $\sigma^{cb} 2p_x$ -орбитали.

На рис. 5.7, а представлена схема заполнения МО в молекуле азота  $N_2$ . Здесь на МО должны разместиться шесть  $2p$ -электронов обоих атомов азота. Они заполняют три связывающие МО, а все

разрыхляющие МО остаются незанятыми. Общее число связывающих электронов в молекуле  $N_2$  равно шести, что соответствует образованию тройной связи.

В молекуле кислорода  $O_2$  (рис. 5.7, б) в образовании химических связей принимают участие по четыре  $2p$ -электрона каждого атома; всего, следовательно, на МО должны перейти восемь электронов. Шесть из них занимают три связывающие МО, а два размещаются на разрыхляющих молекулярных орбиталях  $\pi^{\text{разр}}2p$ ; здесь избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, а кратность связи - двум. Обе орбитали  $\pi^{\text{разр}}2p$  энергетически равноценны, и электроны должны размещаться здесь в соответствии с правилом Хунда, которое сохраняет свою справедливость и в приложении к молекулам. Поэтому каждая из орбиталей  $\pi^{\text{разр}}2p$  занята одним электроном и притом так, что спины этих электронов имеют одинаковое направление. Из схемы на рис. 5.7, б вытекает, что в молекуле  $O_2$  имеются два неспаренных электрона, вследствие чего эта молекула должна быть парамагнитной.

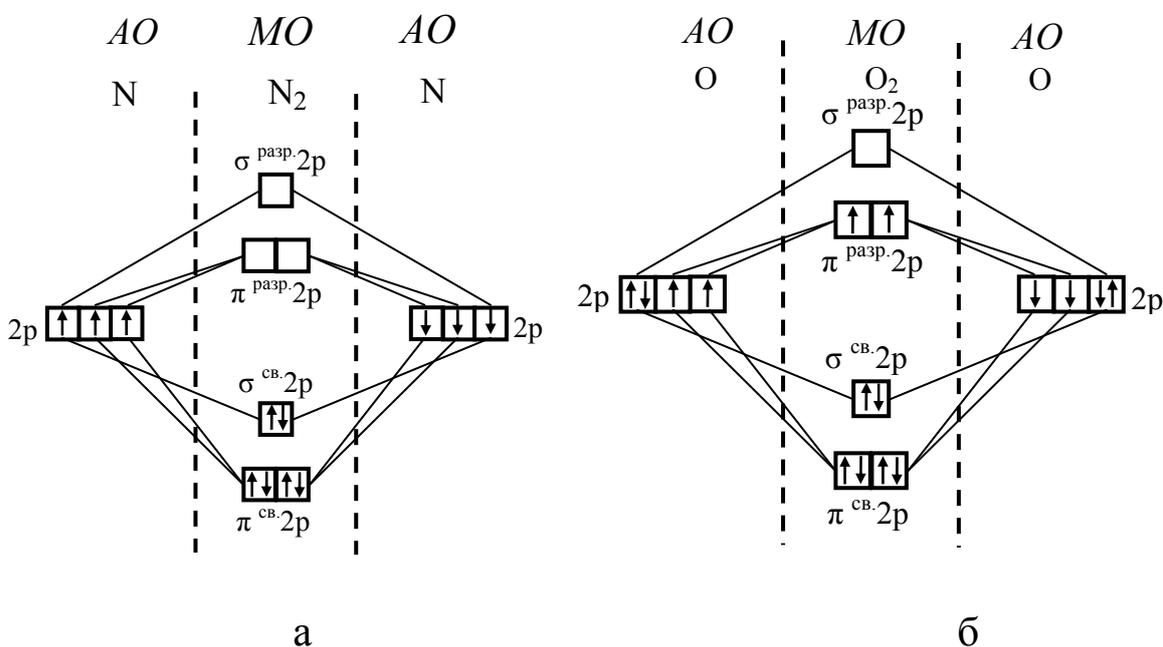


Рис. 5.7. Энергетическая схема образования молекул:  
а - азота  $N_2$ ; б - кислорода  $O_2$

Таким образом, метод МО объясняет магнитные свойства молекулярного кислорода. При образовании иона  $O_2^+$  из молекулы  $O_2$  удаляется электрон, обладающий максимальной энергией, т. е. находящийся на разрыхляющей молекулярной орбитали  $\pi^{\text{разр}}2p$ . Уменьшение числа разрыхляющих электронов приводит к повышению кратности связи (число связывающих электронов становится больше числа разрыхляющих, уже не на четыре, а на пять) и, следовательно, к образованию более прочной молекулы. Именно поэтому энергия диссоциации молекулярного иона  $O_2^+$  выше, чем энергия диссоциации молекулы  $O_2$ .

Подобным же образом рассматривается с точки зрения метода МО образование молекул, состоящих из различных атомов. Так, на рис. 5.8 представлена энергетическая схема образования молекулы окиси углерода CO. Здесь на МО переходят четыре  $2p$ -электрона атома кислорода и два  $2p$ -электрона атома углерода. Энергия  $2p$ -электронов соединяющихся атомов неодинакова: заряд ядра атома кислорода выше, чем заряд ядра атома углерода, так что  $2p$ -электроны в атоме кислорода сильнее притягиваются ядром. Поэтому на рис. 5.8 расположение  $2p$ -орбиталей атома кислорода соответствует более низкой энергии в сравнении с  $2p$ -орбиталями атома углерода. Как показывает схема, все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трех связывающих МО.

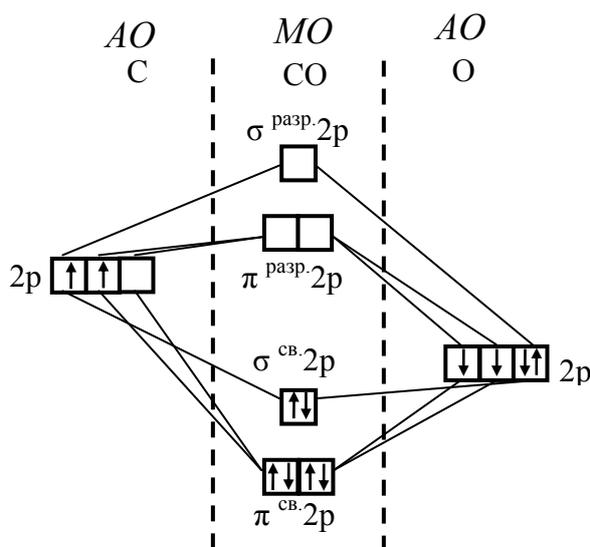


Рис. 5.8. Энергетическая схема образования молекул CO

Наличие в молекуле CO шести связывающих электронов при отсутствии разрыхляющих электронов отвечает, как и в молекуле азота, образованию тройной связи. Это объясняет значительное сходство в свойствах свободного азота и окиси углерода, например: близость энергии диссоциации молекул ( $N_2$  - 946, CO - 1065 кДж/моль), межъядерных расстояний в молекулах (соответственно 0,109 и 0,113 нм), температур плавления (63 и 66 К) и кипения (78 и 83 К).

## 5.2. Многоатомные молекулы

Метод молекулярных орбиталей, с которым мы познакомились на примере двухатомных молекул, может быть использован также для объяснения свойств многоатомных систем. Общий способ построения молекулярных волновых функций для многоатомных молекул заключается в составлении линейных комбинаций из атомных орбиталей. Электроны на таких молекулярных орбиталях не локализованы между двумя атомами многоатомной молекулы, скорее они делокализованы между несколькими атомами. Эта модель принципиально отличается от представлений Льюиса, согласно которым пара электронов, обобществленных двумя атомами, эквивалентна одной химической связи.

Рассмотрим схему построения молекулярных орбиталей трехатомных молекул. Примером такой молекулы может служить молекула  $BeH_2$ . Орбитали этой молекулы образуются за счет перекрытия АО, расположенных вдоль оси, соединяющей атом Be и два атома водорода. Химические связи в  $BeH_2$  возникают за счет  $2s$ -орбитали Be и  $1s$ -орбитали атома водорода. Перекрытие  $1s$ -орбиталей атомов водорода с  $2s$ -орбиталью атома бериллия приводит к образованию трехцентровых  $\sigma^{св.}$  и  $\sigma^{разр.}$  МО (рис. 5.9).

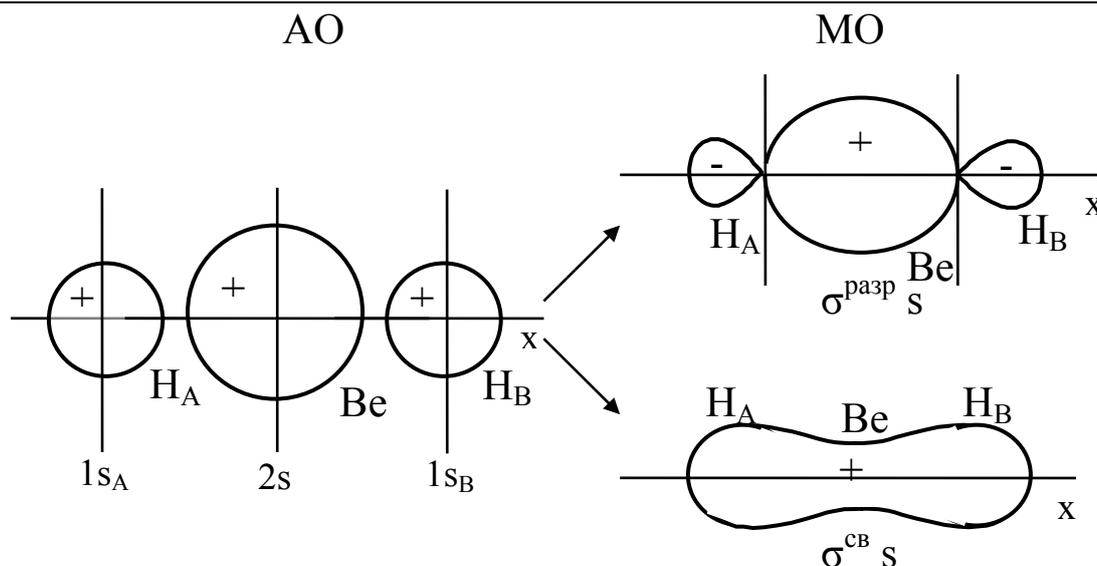


Рис. 5.9. Вид МО молекулы  $\text{BeH}_2$ , образующихся при перекрывании  $1s$ -атомных орбиталей водорода и  $2s$ -орбиталей атома бериллия

Комбинация из  $1s$ -орбиталей двух атомов с  $2p_x$ -орбиталью атома Be приводит к образованию трехцентровых орбиталей  $\sigma^{\text{CB}}_{px}$  и  $\sigma^{\text{разр}}_{px}$  (рис. 5.10).

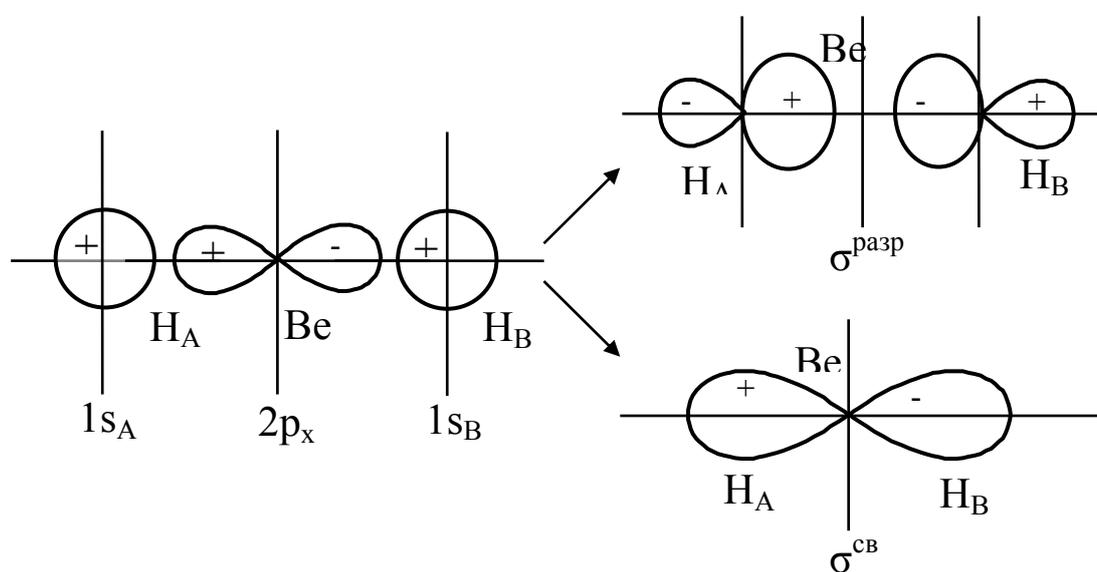


Рис. 5.10. Вид МО молекулы  $\text{BeH}_2$ , образующихся при перекрывании  $1s$ -атомных орбиталей водорода и  $2p_x$ -орбиталей атома бериллия

В атоме водорода нет орбиталей, способных к  $\pi$ -связыванию, поэтому  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали атома Be в образовании связи участия

не принимают и переходят в молекулу  $\text{BeH}_2$  в качестве несвязывающих МО. Энергия электронов на несвязывающих МО такая же, как и на АО, т. е. такие орбитали и не связывают, и не разрыхляют. Схема молекулярных орбиталей  $\text{BeH}_2$  имеет вид, представленный на рис 5.11.

Особенность схемы МО в том, что  $1s$ -орбитали водорода энергетически ( $\approx 400$  кДж/моль) ниже, чем  $p$ -орбитали бериллия. Порядок связи равен двум. Поскольку обе связи эквивалентны, то можно сказать, что в молекуле  $\text{BeH}_2$  образовались две связи  $\text{Be}-\text{H}$ .

Таким образом, принципы построения молекулярных орбиталей многоатомных молекул такие же, как и для двухатомных, лишь более сложными становятся формы связывающих и разрыхляющих орбиталей.

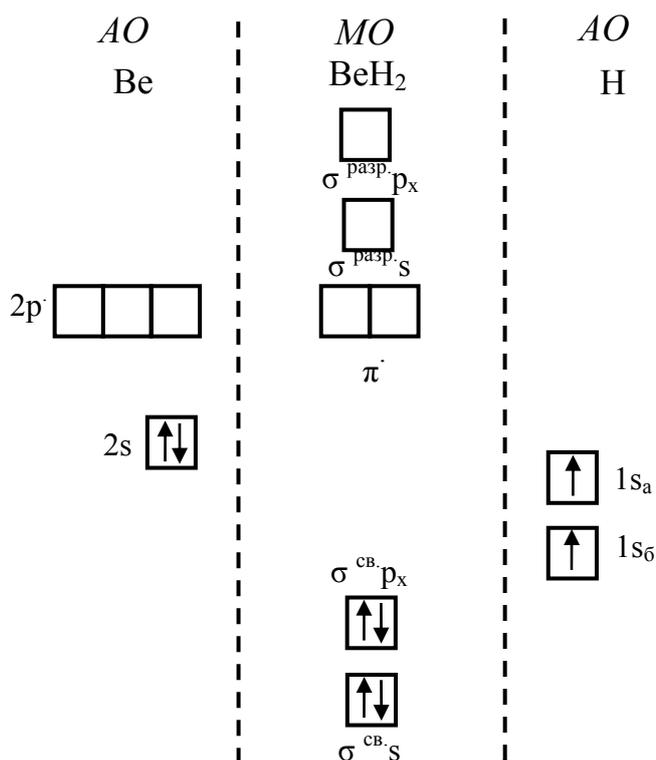


Рис. 5.11. Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей  $\text{BeH}_2$

Существует, однако, иной подход к описанию сложных молекул, основанный на использовании локализованных двухатомных молекулярных орбиталей. В данной главе мы уделим внимание

главным образом рассмотрению теории локализованных связей, так как она дает простую основу для обсуждения многих свойств молекул в невозбужденном состоянии, особенно геометрического строения молекул. Теория делокализованных молекулярных орбиталей очень удобна для обсуждения  $\pi$ -связывания в молекулах, подобных бензолу, которые при использовании льюисовых представлений требуют для своего описания две или большее число резонансных структур. Поэтому  $\pi$ -связывание в бензоле будет рассмотрено нами как пример применения теории делокализованных молекулярных орбиталей.

Молекула бензола имеет форму плоского шестиугольника, и каждый из шести атомов углерода в кольце может рассматриваться как находящийся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и образующий три  $\sigma$ -связи с валентными углами  $120^\circ$  (рис. 5.12).

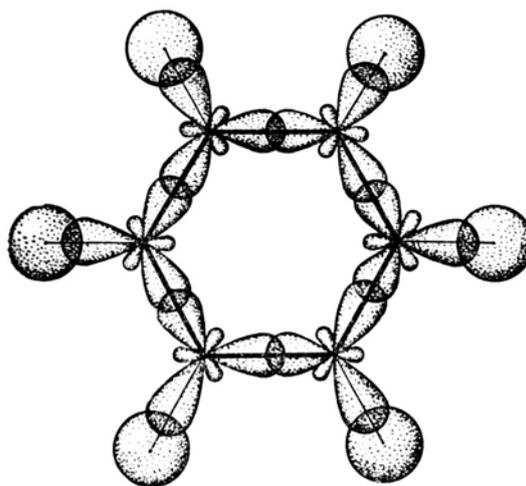


Рис. 5.12.  $\sigma$ -связи в молекуле бензола

На образование этих трех  $\sigma$ -связей (двух С—С и одной С—Н) каждый углеродный атом затрачивает три из четырех валентных электронов, а остальные шесть электронов всех шести углеродных атомов располагаются на  $p$ -орбиталях - по одному у каждого атома углерода. Четвертое электронное облако каждого атома углерода ориентируется перпендикулярно к плоскости бензольного кольца (рис. 5.13).

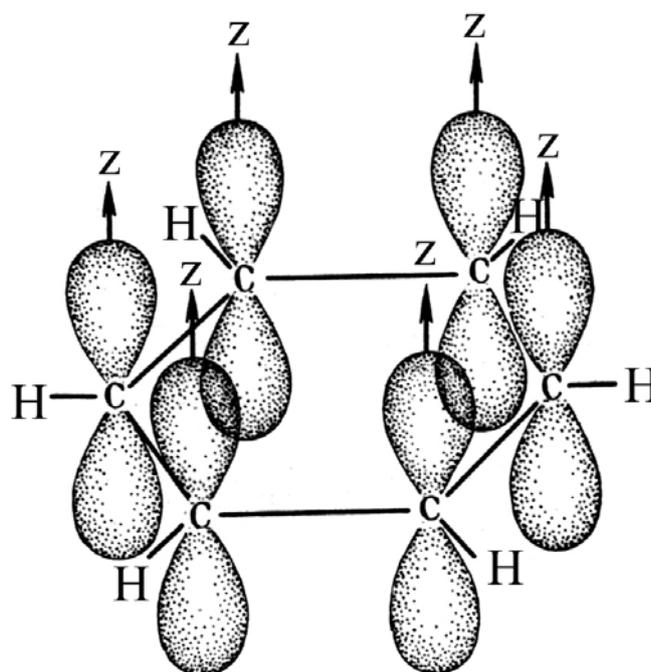
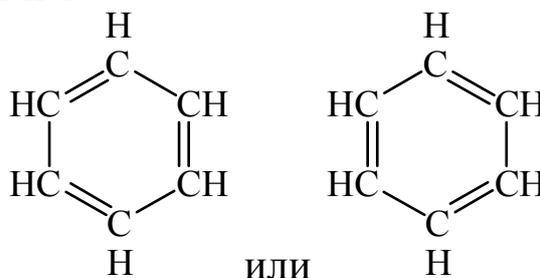
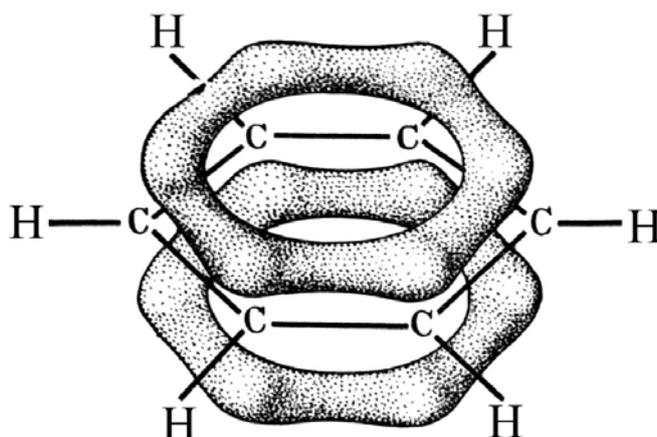


Рис. 5.13. Расположение  $p_z$ -электронных облаков в молекуле бензола

Два таких соседних  $p_z$ -электронных облака могут перекрываться, образуя  $\pi$ -связь между двумя атомами углерода. При этом каждое из  $p_z$ -электронных облаков может сочетаться с равной вероятностью как с  $p_z$ -облаком, находящимся справа, так и с  $p_z$ -облаком, находящимся слева от него:



Следовательно, можно считать, что возникает попеременно связь то с одним, то с другим атомом углерода. В целом это приводит к образованию тремя электронными парами единой связи, распространяющейся на все атомы углерода бензольного кольца. Образуются две области большой электронной плотности, расположенные по обе стороны плоскости  $\sigma$ -связей (рис. 5.14).

Рис. 5.14.  $\pi$ -связи в молекуле бензола

При такой связи все атомы углерода оказываются равноценными, и, следовательно, подобная система более устойчива, чем система с тремя локализованными двойными связями между определенными атомами углерода. Таким образом, в молекуле бензола связи, лежащие в плоскости бензольного кольца, локализованы, а  $\pi$ -связи, расположенные перпендикулярно плоскости кольца, не локализованы.

Нелокализованная связь в молекуле бензола обуславливает повышение порядка связи между атомами и сокращение межъядерного расстояния, т. е.  $d_{CC}$  в  $C_6H_6$  составляет 0,139 нм, тогда как  $d_{C-C}$  - 0,1543 нм, а  $d_{C=C}$  = 0,1353 нм.

Рассмотренные примеры показывают, что метод МО успешно объясняет строение и свойства таких молекул, описание которых с помощью метода ВС встречает существенные затруднения.

### 5.3. Вопросы и задания

5.3.1. Приведите факты, указывающие на существование молекулярных орбиталей.

5.3.2. Сопоставьте магнитные свойства и кратность связи в молекуле  $F_2$  и в ионе  $F_2^+$ . У какой частицы большая энергия связи? Напишите электронные формулы.

5.3.3. Некоторые свойства двухатомных молекул элементов 2-го периода:

Элемент	$\Delta H_{\text{св}}$ , кДж/моль	$\ell$ , нм	Магнитные свойства
$\text{Li}_2$	107	0,267	Диамагнитная
$\text{Be}_2$	0 (или 54)	$\infty$	—
$\text{B}_2$	274	0,159	Парамагнитная
$\text{C}_2$	603	0,124	Диамагнитная
$\text{N}_2$	942	0,110	Диамагнитная
$\text{O}_2$	494	0,121	Парамагнитная
$\text{F}_2$	155	0,142	Диамагнитная
$(\text{Ne}_2)$	0	$\infty$	—

Нарисуйте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для этих соединений. Укажите число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Объясните свойства молекул. Предскажите магнитные свойства положительно и отрицательно заряженных молекулярных ионов, а также то, как изменяются энергия связи и межъядерное расстояние (увеличиваются или уменьшаются) по сравнению с этими величинами у исходной молекулы.

5.3.4. Чем больше давление, тем слабее парамагнетизм кислорода. При высоких температурах парамагнетизм кислорода исчезает. Почему?

5.3.5. Распределите валентные электроны по орбиталям молекул  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ , определите порядок связи в этих молекулах. Какие из этих молекул пара-, а какие диамагнитны?

5.3.6. Вещество с эмпирической формулой  $\text{H}_3\text{PO}_3$  диамагнитно. Укажите истинную формулу этого вещества.

5.3.7. Какие двухатомные молекулы, существующие при обычных температурах в газовой фазе, парамагнитны?

5.3.8. Почему отрыв одного электрона от молекулы  $F_2$  приводит к усилению связи между атомами, а отрыв электрона от молекулы  $N_2$  – к ослаблению связи?

5.3.9. Чем объяснить сходство физических свойств веществ очень различного химического характера, таких как  $CO$  и  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $N_2O$ ?

5.3.10. Объясните, почему отрыв одного электрона от молекулы  $CO$  приводит к ослаблению связи между атомами, а отрыв электрона от молекулы  $NO$  – к усилению связи.

5.3.11. Составьте энергетическую диаграмму АО и МО молекулы  $LiH$ . Какие орбитали в ней являются связывающими, а какие – несвязывающими?

5.3.12. Чем объясняется одноатомность молекул инертных газов? Чем вызвана возможность образования частицы  $Ne_2^+$  при сильном возбуждении неона?

5.3.13. Парамагнетизм газообразного  $NO_2$  сильно уменьшается с понижением температуры при одновременном ослаблении окраски. Объясните это явление.

5.3.14. Изобразите энергетическую диаграмму атомных орбиталей  $H$  и  $F$  и молекулярных орбиталей  $HF$ . Энергии ионизации атомов  $H$  и  $F$  соответственно равны 13,6 и 17,4 эВ.

5.3.15. Могут ли существовать молекулы  $Li_2$  и  $Be_2$  и какова кратность их связей?

5.3.16. При образовании соединений хрома (II) один электрон попадает на разрыхляющую  $\pi_d$ –МО. Позволяет ли это объяснить с позиций теории МО легкую окисляемость хрома (II) до хрома (III)?

## ГЛАВА 6. Нековалентные взаимодействия

### 6.1. Ионная связь

Связь такого типа осуществляется в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Ионы могут быть простыми, т. е. состоящими из одного атома (например  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), или сложными, т. е. состоящими из двух или более атомов (например  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Простые ионы, обладающие положительным зарядом, легче всего образуются из атомов элементов с низким потенциалом ионизации; к таким элементам относятся металлы главных подгрупп I и II группы. Образование простых отрицательно заряженных ионов, напротив, характерно для атомов типичных неметаллов, обладающих большим сродством к электрону. Поэтому к типичным соединениям с ионным типом связи относятся галогениды щелочных металлов, например:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsF}$  и т. п.

В отличие от ковалентной связи, ионная связь не обладает направленностью. Это объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, т. е. убывает с расстоянием по одному и тому же закону в любом направлении. Поэтому взаимодействие между ионами осуществляется одинаково независимо от направления. Как уже отмечалось выше, система из двух зарядов, одинаковых по абсолютной величине, но противоположных по знаку, создает в окружающем пространстве электрическое поле. Это означает, что два разноименных иона, притянувшись друг к другу, сохраняют способность электростатически взаимодействовать с другими ионами. В этом состоит еще одно различие между ионным и ковалентным типами связи: ионная связь не обладает насыщенностью. Поэтому к данному иону может присоединиться различное число ионов противоположного знака. Это число определяется относительными размерами взаимодействующих ионов, а также тем, что силы притяжения разноименно заряженных ионов должны преобладать над силами взаимного отталкивания, действующими между ионами одного знака.

Отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т. е. к соединению их друг с другом. При высоких температурах кинетическая энергия движения молекул преобладает над энергией их взаимного притяжения, поэтому в газообразном состоянии ионные соединения существуют в основном в виде неассоциированных молекул. Но при понижении температуры, при переходе в жидкое и, особенно, в твердое состояние ассоциация ионных соединений проявляется сильно. Все ионные соединения в твердом состоянии имеют не молекулярную, а ионную кристаллическую решетку, в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны, так что весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую «молекулу». Как указывалось ранее, атомы неметаллов характеризуются положительными значениями сродства к электрону: при присоединении электрона к такому атому выделяется энергия. Однако присоединение второго электрона к атому любого неметалла требует затраты энергии, так что образование простых многозарядных анионов (например  $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ) оказывается энергетически невыгодным. Поэтому в таких соединениях, как оксиды ( $BaO$ ,  $Al_2O_3$  и др.) или сульфиды (например  $ZnS$ ,  $CuS$ ), не образуется «чисто» ионная связь: здесь химическая связь всегда носит частично ковалентный характер. Вместе с тем, многозарядные сложные анионы ( $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и т. п.) могут быть энергетически устойчивыми, поскольку избыточные электроны распределены между несколькими атомами, так что эффективный заряд каждого из атомов не превышает заряда электрона.

Но даже в типичных ионных соединениях, например в галогенидах щелочных металлов, не происходит полного разделения отрицательного и положительного зарядов, т. е. полного перехода электрона от одного атома к другому. Например, в кристалле  $NaCl$  отрицательный заряд атома хлора составляет лишь 0,94 заряда электрона; таким же по абсолютной величине положительным зарядом обладает и атом натрия.

Неполное разделение зарядов в ионных соединениях можно объяснить взаимной поляризацией ионов, т. е. влиянием их друг на

друга, которое приводит к деформации электронных оболочек ионов. Причиной поляризации всегда служит действие электрического поля, смещающего электроны и ядра атомов в противоположных направлениях. Каждый ион, будучи носителем электрического заряда, является источником электрического поля. Поэтому, взаимодействуя, противоположно заряженные ионы поляризуют друг друга.

Наибольшее смещение испытывают при поляризации электроны внешнего слоя; в первом приближении можно считать, что деформации подвергается только внешняя электронная оболочка. Однако под действием одного и того же электрического поля различные ионы деформируются в разной степени. Иначе говоря, поляризуемость различных ионов неодинакова: чем слабее связаны внешние электроны с ядром, тем легче поляризуется ион, тем сильнее он деформируется в электрическом поле. У ионов одинакового заряда, обладающих аналогичным строением внешнего электронного слоя, поляризуемость возрастает с увеличением размеров иона, так как внешние электроны удаляются все дальше от ядра, экранируются все большим числом электронных слоев и, в результате, слабее удерживаются ядром. Так, у ионов щелочных металлов поляризуемость возрастает в ряду:



Точно так же поляризуемость ионов галогенов изменяется в следующем порядке:



Превращение атома в положительно заряженный ион всегда приводит к уменьшению его размеров. Кроме того, избыточный положительный заряд катиона затрудняет деформацию его внешних электронных облаков. Напротив, отрицательно заряженные ионы всегда имеют большие размеры, чем нейтральные атомы, а избыточный отрицательный заряд приводит здесь к отталкиванию электронов и, следовательно, к ослаблению их связи с ядром. По этим причинам поляризуемость анионов, как правило, значительно выше поляризуемости катионов.

**Поляризующая способность ионов**, т. е. их способность оказывать деформирующее воздействие на другие ионы, также зависит

от заряда и размера иона. Чем больше заряд иона, тем сильнее создаваемое им электрическое поле, следовательно, наибольшей поляризующей способностью обладают многозарядные ионы. При одном и том же заряде напряженность электрического поля вблизи иона тем выше, чем меньше его размеры. Поэтому поляризующая способность ионов одинакового заряда и аналогичного электронного строения падает с увеличением ионного радиуса. Так, в ряду катионов щелочных металлов поляризующая способность изменяется в порядке, обратном порядку изменения поляризуемости:



Как упоминалось выше, размеры анионов, вообще говоря, больше размеров катионов. Вследствие этого анионы, как правило, обладают меньшей поляризующей способностью, чем катионы.

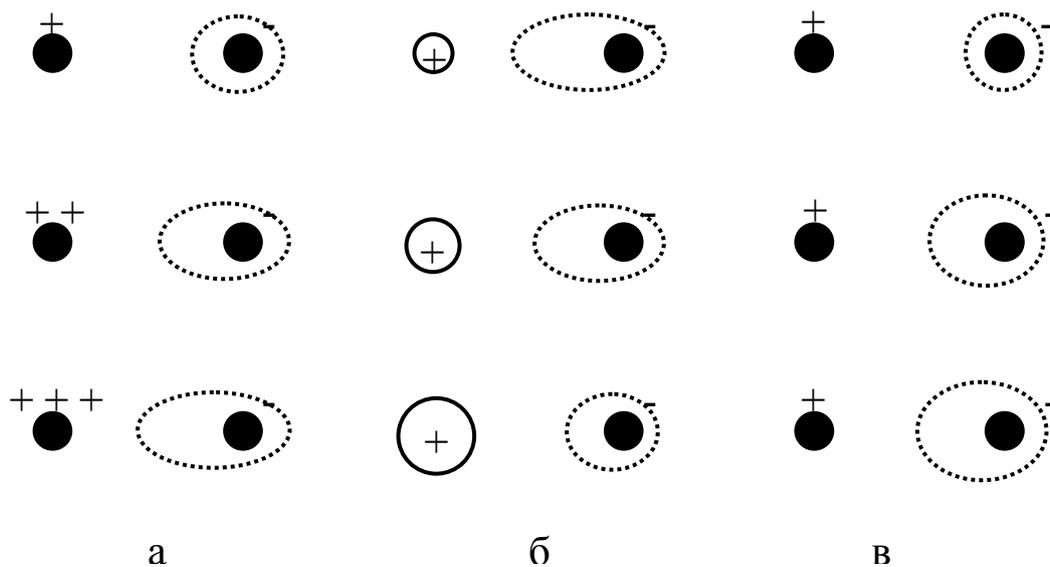


Рис. 6.1. Схема влияния на поляризацию отрицательных ионов:  
а – заряда положительного иона, б – размера положительного иона,  
в – размера отрицательного иона

Таким образом, анионы в сравнении с катионами характеризуются сильной поляризуемостью и слабой поляризующей способностью. Поэтому при взаимодействии разноименных ионов поляризации подвергается главным образом отрицательный ион; поля-

ризацией положительного иона в большинстве случаев можно пренебречь.

Влияние на поляризацию аниона его размеров, а также размеров и заряда катиона иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 6.1.

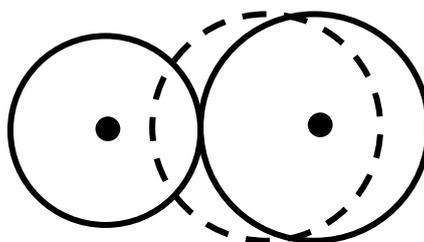


Рис. 6.2. Смещение электронного облака аниона в результате поляризации

В результате поляризующего действия катиона внешнее электронное облако аниона смещается (рис. 6.2, положение деформированного электронного облака показано пунктиром). Происходит как бы обратный перенос части электронного заряда от аниона к катиону. Это и приводит к тому, что заряды атомов в ионном соединении оказываются меньше целого заряда электрона. Рис. 6.2 показывает также, что в результате поляризации электронные облака катиона и аниона оказываются неполностью разделенными и частично перекрываются, так что связь между атомами из чисто ионной превращается в сильно полярную ковалентную связь. Из этого следует, что ионную связь можно рассматривать не как особый вид связи, а как предельный случай полярной ковалентной связи.

Поляризация ионов оказывает заметное влияние на свойства образуемых ими соединений. Поскольку с усилением поляризации возрастает степень ковалентности связи, то это сказывается на диссоциации солей в водных растворах. Так, хлорид бария  $BaCl$  принадлежит к сильным электролитам и в водных растворах практически полностью распадается на ионы, тогда как хлорид ртути  $HgCl_2$  почти не диссоциирует на ионы. Это объясняется сильным поляризующим действием иона  $Hg^{2+}$ , радиус которого (0,110 нм) заметно меньше радиуса иона  $Ba^{2+}$  (0,134 нм).

Особенно высоким поляризующим действием обладает ион водорода  $H^+$ , который отличается от всех других ионов гораздо меньшими размерами и полным отсутствием электронов. Поэтому ион водорода не испытывает отталкивания от аниона и может сблизиться с ним до очень малого расстояния, внедряясь в его электронную оболочку и вызывая сильную ее деформацию. Так, радиус иона  $Cl^-$  равен 0,181 нм, а расстояние между ядрами атомов хлора и водорода в молекуле  $HCl$  составляет всего 0,127 нм. Многие кислоты по ряду своих свойств (устойчивости, способности диссоциировать в водных растворах на ионы, окислительной способности) сильно отличаются от свойств образуемых ими солей. Одной из причин таких различий как раз и является сильное поляризующее действие иона водорода.

Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов. В отличие от ковалентных соединений координационное число в «чисто» ионных соединениях не зависит от специфики электронной структуры элементов, а определяется соотношением размеров ионов. Таким образом, в обычных условиях ионные соединения представляют собой кристаллические вещества. Поэтому для них понятие «простые двухионные молекулы» типа  $NaCl$  теряет смысл, а весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу.

## 6.2. Ионные кристаллы

Ионные кристаллы состоят из бесконечных рядов чередующихся положительных и отрицательных ионов, удерживаемых вместе электростатическими силами. Эти силы ничем не отличаются от тех, которые обеспечивают устойчивость молекулы  $NaCl$  в паровой фазе. В твердом  $NaCl$  ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  расположены таким образом, чтобы между ними обеспечивалось максимальное электростатическое притяжение, и это обуславливает кристаллическую структуру, показанную на рис. 6.3. В кристалле  $NaCl$  каждый ион  $Na^+$  имеет

координационное число 6 и каждый ион  $\text{Cl}^-$  точно так же окружен шестью ионами  $\text{Na}^+$ . Координационными полиэдрами, т. е. геометрическими фигурами, которые образуют противоионы ближайшего окружения, являются октаэдр.

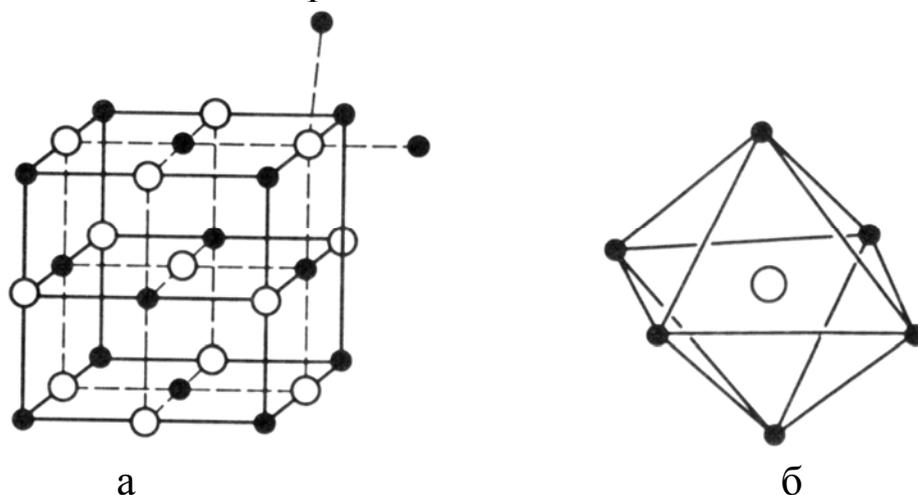


Рис. 6.3. Кристаллическая решетка типа NaCl:  
а – элементарная ячейка, б - координационный полиэдр

Ионные связи обладают большой прочностью, и поэтому для разрушения кристаллической структуры при переходе ионного кристалла в жидкость и из жидкости в пар требуется затратить большую энергию. Вследствие этого ионные соединения имеют высокие температуры плавления и кипения.

Прочность ионных кристаллов можно определить, учитывая кулоновское взаимодействие ионов ( $E_{\text{кул}}$ ) и отталкивание их электронных облаков ( $E_{\text{отт}}$ ). Энергия кулоновского взаимодействия равна:

$$E_{\text{кул}} = \frac{Az^+z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r},$$

где  $Z^+$ ,  $Z^-$  - заряды ионов;  $e$  – заряд электрона;  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость в вакууме;  $r$  - межъядерное расстояние;  $A$  - константа Маделунга, характеризующая геометрию взаимного расположения ионов в кристаллической решетке.

Энергия отталкивания электронных оболочек пропорциональна  $1/r^n$ , где  $n$  - величина, зависящая от электронной конфигурации ионов. Энергию кристаллической решетки  $U^0$  для ионных кристаллов можно вычислить по уравнению Борна-Ланде:

$$U^0 = \frac{AN_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

или рассчитать из термодинамических данных по циклу Борна-Габера (рис. 6.4). В том случае, если полученные значения энергии кристаллической решетки близки друг другу, можно с достаточной долей достоверности считать соединение ионным. Например, для кристаллов NaCl значения, рассчитанные двумя этими способами, равны соответственно 756 и 786 кДж/моль, а для AgCl – рассчитанное по уравнению Борна-Ланде - 784 кДж/моль, а по циклу Борна-Габера - 951 кДж/моль. Следовательно, хлорид натрия можно считать ионным соединением, а хлорид серебра нет.

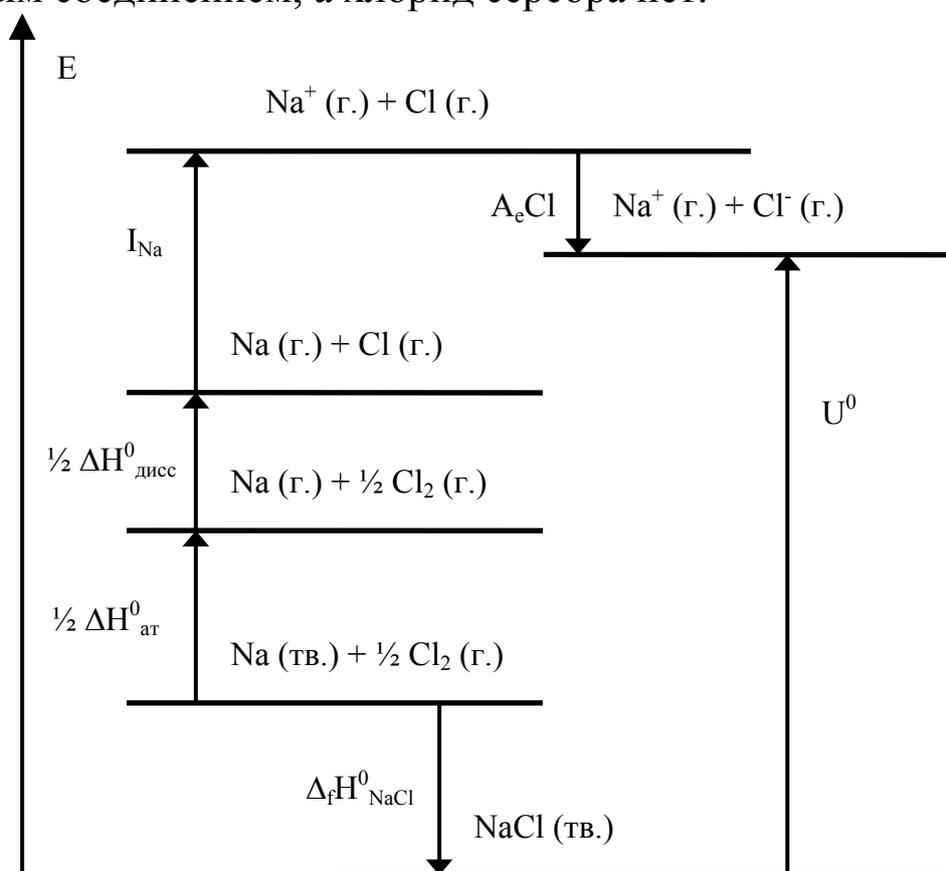
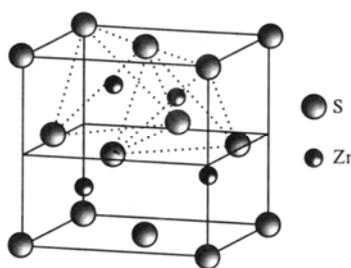
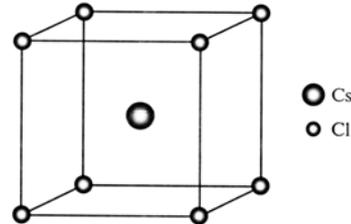
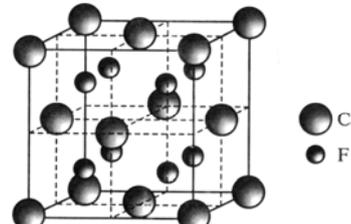
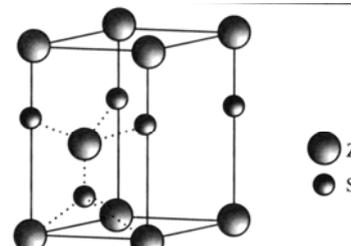


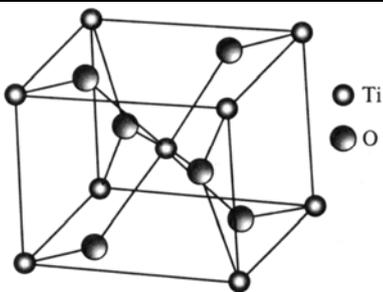
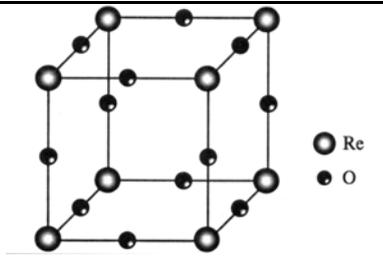
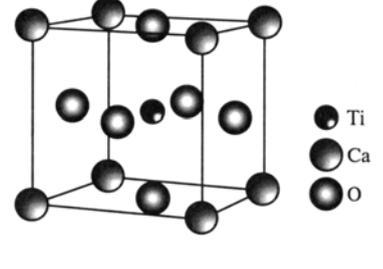
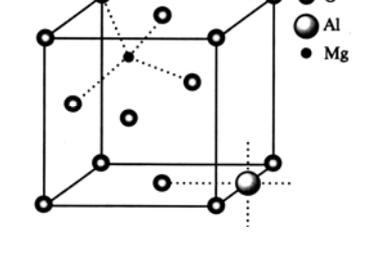
Рис. 6.4. Схема определения энергии кристаллической решетки NaCl по циклу Борна-Габера:  $U_0 = -\Delta_f H^0_{\text{NaCl}} + \Delta H^0_{\text{ат}} + \frac{1}{2}\Delta H^0_{\text{дисс}} + I_{\text{Na}} - E_{\text{Cl}}$

В табл. 6.1 представлены основные типы кристаллических решеток.

Таблица 6.1

## Основные типы кристаллических решеток

Структурный тип	Элементарная ячейка	Координационное число	Координационный полиэдр	Примеры
Сфалерит (ZnS) Кубическая гранецентрированная		Zn 4 S 6	Тетраэдр Тетраэдр	CuF, CdSe, BeS, GaP
Хлорид цезия (CsCl) Кубическая примитивная		Cs 8 Cl 8	Куб Куб	CsBr, CsI, NH <sub>4</sub> Cl, TlCl
Флюорит (CaF <sub>2</sub> ) Кубическая гранецентрированная		Ca 8 F 8	Куб Тетраэдр	BaF <sub>2</sub> , HgF <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> S
Вюрцит (ZnS) Гексагональная		Zn 4 S 4	Тетраэдр Тетраэдр	ZnSe, CdS, MnS, ZnO, BeO

Структурный тип	Элементарная ячейка	Координационное число	Координационный полиэдр	Примеры
Рутил ( $\text{TiO}_2$ ) Тетрагональная объёмноцентрированная		Ti 6	Октаэдр	$\text{SnO}_2$ , $\text{PbO}_2$ , $\text{MgF}_2$ $\text{FeF}_2$
		O 3	Треугольник	
( $\text{ReO}_3$ ) Кубическая примитивная		Re 6	Октаэдр	$\text{WO}_3$
		O 2		
Перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) Кубическая примитивная		Ti 6	Октаэдр	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{CsCoCl}_3$
		Ca 12	Кубооктаэдр	
		O 6	Октаэдр	
Шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Кубическая		Mg 4	Тетраэдр	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $\text{LiZnSbO}_4$ $\text{Mn}_3\text{O}_4$
		Al 6	Октаэдр	
		O 4	Тетраэдр	

### 6.3. Кристаллы элементарных веществ

Твердые тела, построенные из индивидуальных молекул, удерживаемых вместе силами слабого притяжения, называют молекулярными кристаллами. Благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) при очень низких температурах существуют в виде молекулярных кристаллов, которые связаны слабыми межатомными силами. На-

пример, Ar замерзает при  $-189\text{ }^{\circ}\text{C}$ , образуя плотноупакованную кристаллическую структуру, показанную на рис. 6.5. К числу элементарных веществ, которые кристаллизуются с образованием молекулярных твердых тел, относятся галогены, например  $\text{Br}_2$  замерзает при  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  с образованием кристаллической структуры, показанной на рис. 6.6. На рисунке сферы, изображенные сплошными линиями, относятся к одному слою упакованных молекул, а сферы, изображенные штриховыми линиями, относятся к более глубокому слою. Для наглядности размер молекул уменьшен; на самом деле они соприкасаются друг с другом в пределах одного слоя, а слои налагаются один на другой.

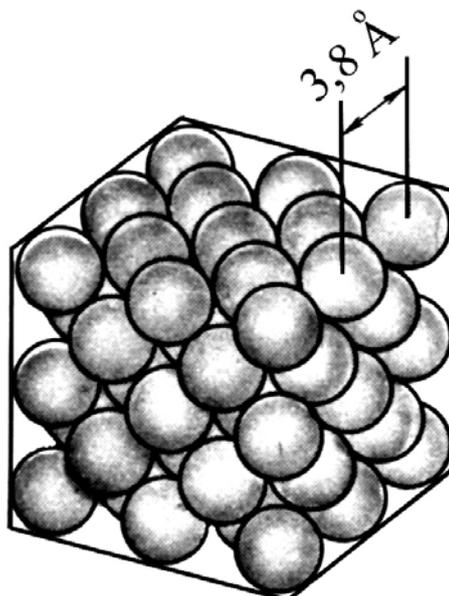


Рис. 6.5. Структура кристаллического аргона

Атомы элементов группы VIA, например кислорода или серы, с валентной электронной конфигурацией  $s^2p^4$  имеют в валентной оболочке две вакансии и, следовательно, образуют друг с другом по две двухэлектронные связи. При нормальных температуре и давлении наиболее устойчивой формой элементарного кислорода являются двухатомные молекулы, тогда как сера в этих условиях существует в виде твердого вещества, две главные аллотропные модификации которого состоят из дискретных циклов  $\text{S}_8$  (рис. 6.7). Сера имеет еще две другие аллотропные модификации, одна из которых состоит из циклов  $\text{S}_6$ , а другая содержит спиральные цепи из атомов S.

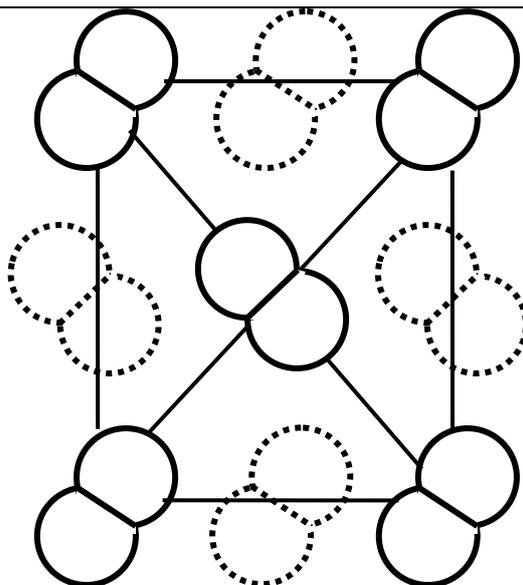


Рис. 6.6. Структура кристаллического брома

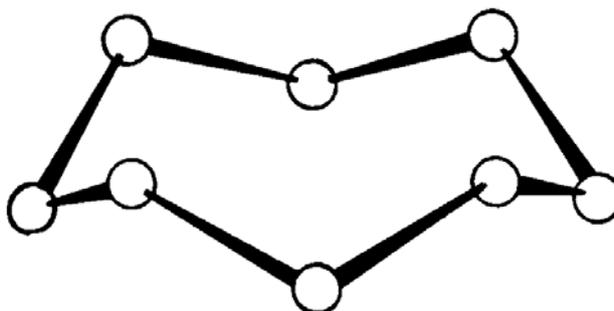


Рис. 6.7. Циклические молекулы из восьми атомов, образующие кристаллическую серу

Атомы элементов группы VA с валентной электронной конфигурацией  $s^2p^3$  имеют в валентной оболочке три вакансии и поэтому должны образовывать друг с другом по три двухэлектронные связи, наиболее устойчивой формой элементарного азота являются двухатомные молекулы, однако у фосфора существует белая аллотропная модификация, кристаллы которой содержат дискретные тетраэдрические молекулы  $P_4$ .

Элементы группы IVA - углерод и кремний, атомы которых обладают валентной электронной конфигурацией  $s^2p^2$ , включают два неспаренных электрона. Можно было бы ожидать, что они об-

разуют всего по две двухэлектронные связи на атом, как в двухатомных молекулах  $\text{:C=C:}$   $\text{:Si=Si:}$

Однако молекула  $\text{C}_2$  имеет избыточные орбитали и недостаточное для их заполнения число электронов, поскольку вокруг каждого ее атома недостает электронов для завершения октета. Каждый атом углерода обладает тенденцией к образованию четырех двухэлектронных связей, как это видно на примере двух его основных аллотропных модификаций - алмаза и графита (рис. 6.8). Координационное число углерода в алмазе равно 4. Каждый атом тетраэдрически окружен четырьмя равноудаленными атомами. Длина связи  $\text{C—C}$  равна  $1,54 \text{ \AA}$ . По аналогичной причине  $\text{Si}_2$  также является электронно-дефицитной системой, которая не существует в виде индивидуальных молекул в кристаллическом кремнии. Структура кристаллического кремния скорее напоминает структуру алмаза.

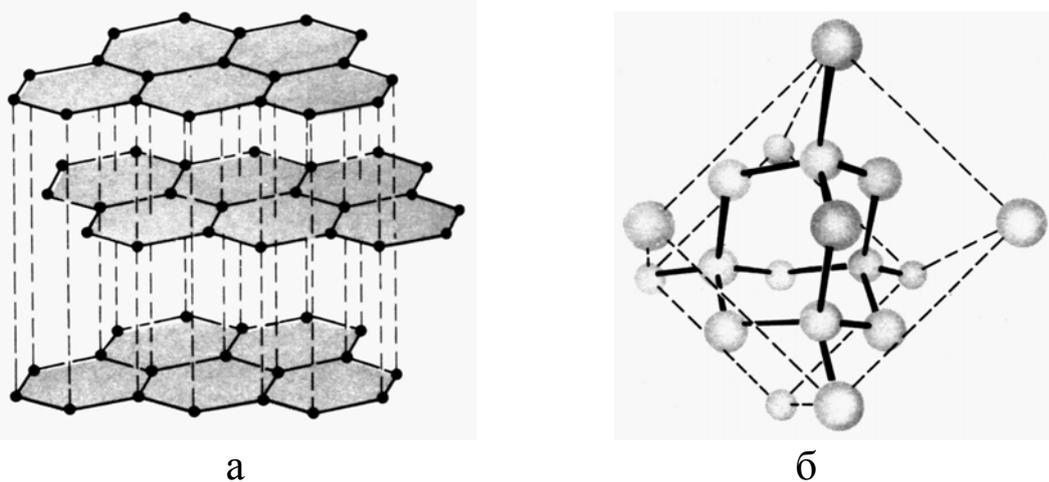


Рис. 6.8. Кристаллические формы углерода:  
а - структура графита; б - структура алмаза

Алмаз и графит называют ковалентными каркасными кристаллами, потому что они состоят из бесконечных цепочек атомов, связанных друг с другом ковалентными связями, и в них нельзя различить дискретных молекул. В сущности, любой кусок ковалентного каркасного кристалла можно рассматривать как гигантскую молекулу, атомы которой связаны между собой ковалентными связями. Каркасные ковалентные кристаллы, как правило, плохие проводники тепла и электрического тока. Сильные ковалент-

ные связи между соседними атомами, пронизывающие, как каркас, всю структуру кристалла, придают таким твердым веществам большую прочность и обуславливают высокую температуру плавления. Алмаз сублимирует (не плавится, а сразу возгоняется в паровую фазу) при температурах выше 350 °С. Некоторые из самых твердых известных нам веществ относятся к ковалентным каркасным кристаллам.

Атомы металлических элементов, как правило, имеют меньше валентных электронов, чем доступных для заселения орбиталей, другими словами, эти атомы являются электронно-дефицитными. Поэтому такие атомы имеют тенденцию обобществлять электронную плотность с несколькими другими атомами, осуществляя этим способом свои максимальные валентные возможности. В большинстве металлов каждый атом окружен, по крайней мере, восемью «ближайшими соседями», образующими одну из трех распространенных структур.

Литий и натрий с валентной электронной конфигурацией  $s^1$  обладают объемно-центрированной кубической структурой (рис. 6.9, а). Бериллий и магний с конфигурацией  $s^2$  кристаллизуются в гексагональную плотноупакованную структуру (рис. 6.9, б). Алюминий с конфигурацией  $s^2p^1$  имеет кубическую плотноупакованную структуру (рис. 6.9, в).

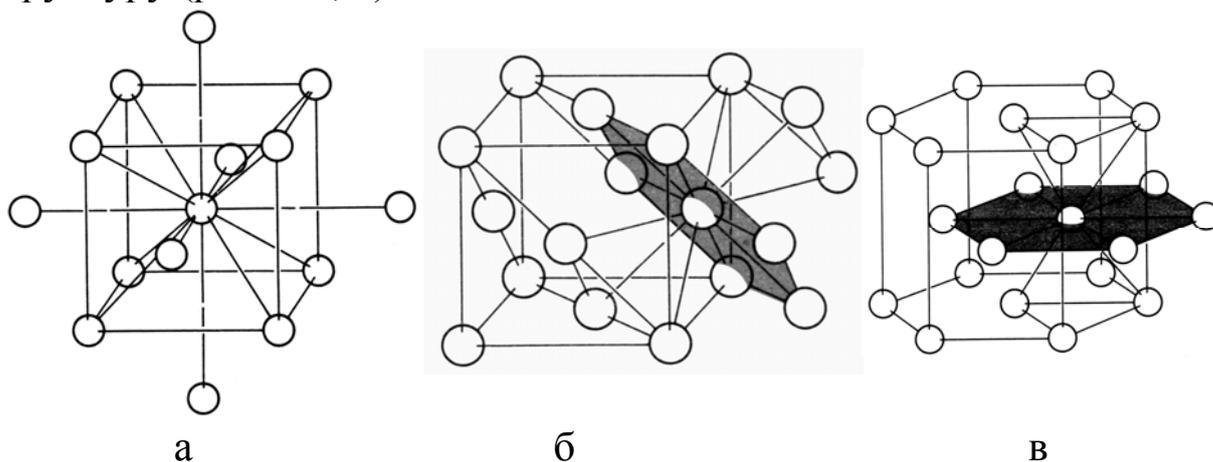


Рис. 6.9. Наиболее распространенные кристаллические структуры металлов:  
 а - объемноцентрированная кубическая;  
 б - гексагональная плотноупакованная; в - гранецентрированная кубическая

В табл. 6.2 устанавливается зависимость между координационным числом атомов в кристалле и структурой элементарных твердых веществ.

Таблица 6.3

Зависимость между координационным числом и структурой в кристаллах элементарных веществ

Координационное число (число связей)	Тип кристаллической структуры и ее характерные свойства
0	Атомные кристаллы, низкие температуры плавления и кипения
1	Молекулярные кристаллы из двухатомных молекул, низкие температуры плавления и кипения
2	Молекулярные кристаллы из кольцевых или цепных молекул. Металлический характер проявляется сильнее у кристаллов из цепных молекул
3	Молекулярные кристаллы из тетраэдрических молекул типа $P_4$ или из листовых структур. Металлический характер проявляется сильнее у кристаллов с листовыми структурами
4	Неметаллические кристаллы с каркасными ковалентными связями
5	Кристалл бора, состоящий из икосаэдров $B_{12}$
6 и более	Кристаллы с металлической упаковкой

#### 6.4. Металлическая связь

Высокие теплопроводность и электропроводность металлов заставляют предположить, что валентные электроны их атомов способны относительно свободно перемещаться внутри кристаллической структуры металла. На рис. 6.10 изображена одна из моделей строения металлов, согласно которой электроны образуют газ из отрицательных зарядов, прочно скрепляющий положительные ионы металла в единое целое. На рисунке схематически указаны положительно заряженные ионы, остающиеся после отрыва от атомов валентных электронов; эти ионы содержат атомное ядро и внутреннюю замкнутую электронную оболочку атома. Каждый обранный кружком положительный заряд соответствует атомному ядру с заполненными электронными оболочками. Затененная пло-

щадь, окружающая положительные ионы металла, изображает подвижный электронный газ. Поскольку металлы обычно имеют высокую температуру плавления и высокую плотность, особенно по сравнению с молекулярными кристаллами, следует сделать вывод, что «электронный газ» должен очень прочно связывать положительные ионы в кристалле металла.

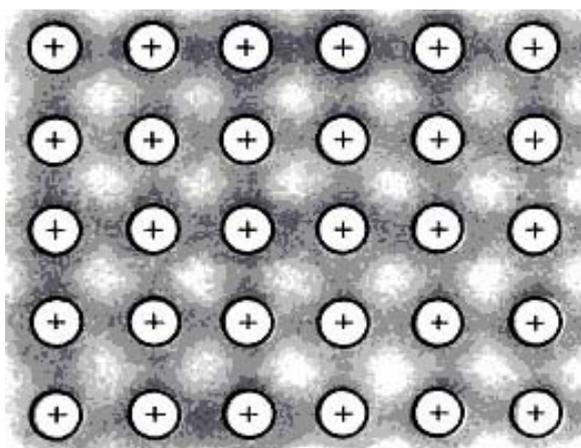


Рис. 6.10. Сечение металлического кристалла в атомной плоскости со схематическим изображением электронного газа

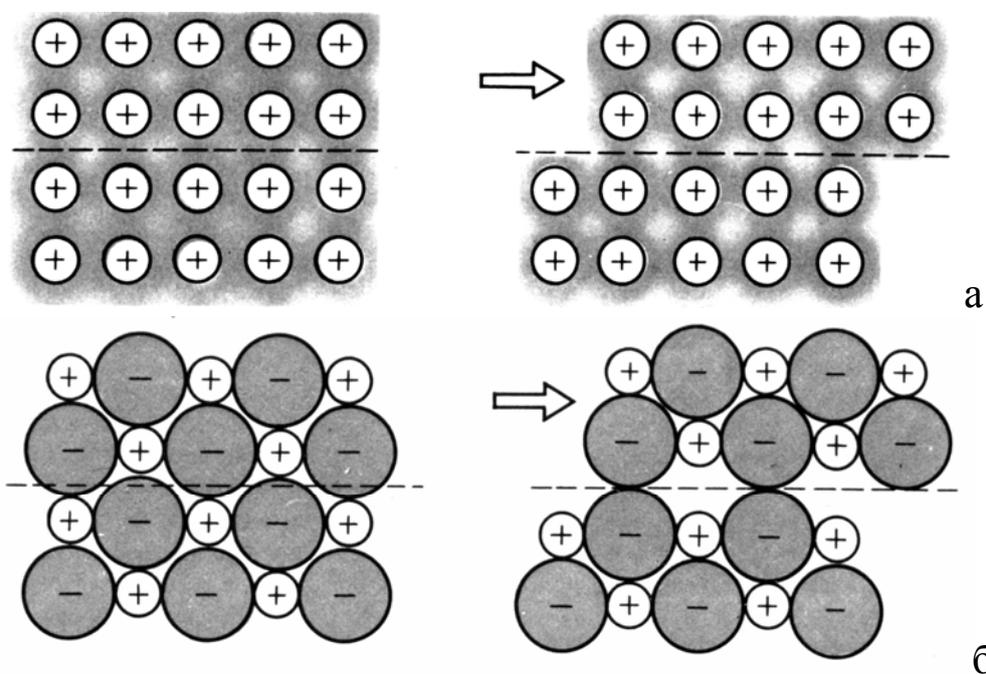


Рис. 6.11. Силы, возникающие при сдвиговой деформации кристаллов:  
 а - сдвиг слоев металлического кристалла вдоль атомной плоскости;  
 б - сдвиг слоев ионного кристалла вдоль атомной плоскости

Простая модель металлической связи, основанная на представлении об «электронном газе», согласуется также с двумя другими характерными свойствами металлов: их ковкостью и пластичностью. Ковкое вещество легко поддается расплющиванию молотом в тонкие листы; пластичное вещество можно вытягивать в тонкую проволоку. Для того чтобы такая обработка металлов с изменением формы происходила без разрушения, атомные плоскости кристалла должны легко скользить одна по другой. Такое смещение атомов не вызывает появления больших сил отталкивания в металлах, потому что подвижный электронный газ постоянно смягчает перемещение положительных ионов, экранируя их друг от друга. Совсем по-иному обстоит дело в ионных кристаллах, где химическая связь почти полностью обусловлена электростатическим притяжением между противоположно заряженными ионами. В ионном кристалле валентные электроны прочно связаны с ядром атома. Сдвиг ионных слоев в таком кристалле приводит к сближению ионов одинакового заряда и вызывает сильное отталкивание между ними, в результате чего происходит разрушение кристалла (рис. 6.11).

Более совершенную модель металлической связи позволяет создать теория молекулярных орбиталей. Согласно этой модели, весь кристалл металла следует рассматривать как одну гигантскую молекулу. Все атомные орбитали определенного типа взаимодействуют в кристалле, образуя совокупность делокализованных орбиталей, простирающихся по всему кристаллу. Число валентных атомных орбиталей в отдельном кристалле достигает  $10^{23}$ . Чтобы представить себе, как происходит взаимодействие столь большого числа валентных орбиталей, рассмотрим гипотетическую последовательность линейных молекул лития,  $Li_2$ ,  $Li_3$ ,  $Li_4$ , в которых основную роль играют валентные  $1s$ -орбитали.

На рис. 6.12 показано образование молекулярных орбиталей для трех указанных молекул. Отметим, что вследствие делокализации молекулярных орбиталей ни одному из электронов не приходится располагаться на разрыхляющей орбитали. По мере удлинения цепочки атомов в молекуле расстояние между орбитальными энергетическими уровнями все более сокращается.

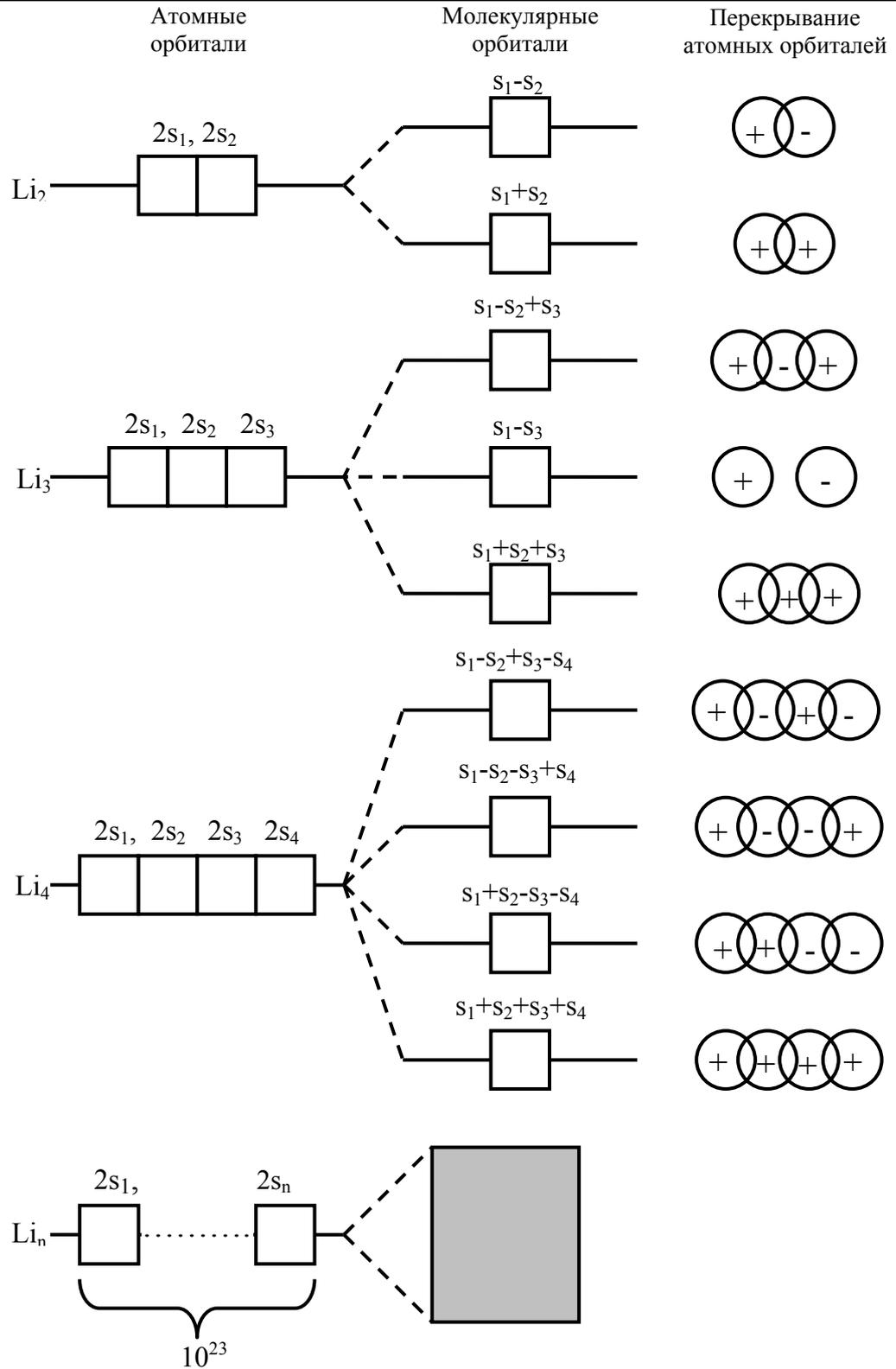


Рис. 6.12. Превращение молекулярно-орбитальных энергетических уровней в энергетическую зону металла

В предельном случае для кристалла, состоящего из  $10^{23}$  атомов, комбинация атомных орбиталей приводит к возникновению широкой полосы, или, как говорят, зоны тесно расположенных энергетических уровней.

На рис. 6.13 схематически изображены три зоны энергетических уровней, образованных  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -орбиталями простейшего металла, лития. Молекулярные  $1s$ -орбитали полностью заполнены электронами, потому что в изолированных атомах лития  $1s$ -орбитали также заполнены. Следовательно,  $1s$ -электроны не принимают участия в химической связи. Они являются частью положительно заряженных атомных остовов (ионов), и их можно не принимать во внимание при дальнейшем обсуждении. Атомы лития имеют по одному валентному электрону на  $2s$ -орбиталях. Если в кристалле лития  $10^{23}$  атомов, то взаимодействие  $10^{23}$   $2s$ -орбиталей приводит к возникновению зоны, состоящей из  $10^{23}$  делокализованных орбиталей.

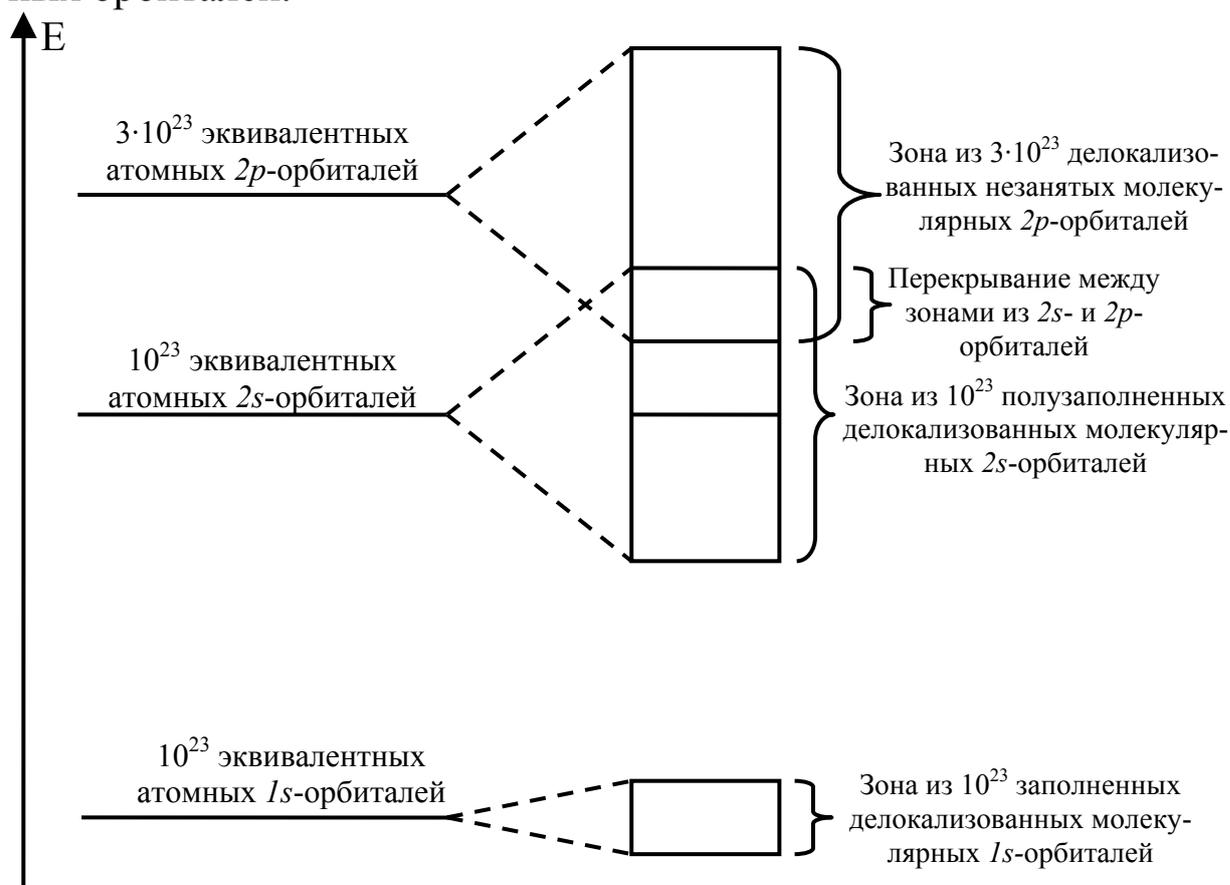


Рис. 6.13. Энергетические зоны делокализованных молекулярных орбиталей металлического лития

Как обычно, каждая из этих орбиталей способна принять до двух электронов, так что в пределах зоны может находиться  $2 \cdot 10^{23}$  электронов. Ясно, что в кристалле лития имеется ровно столько электронов, чтобы заполнить только нижнюю половину  $2s$ -зоны, как это показано на рис. 6.13.

Исходные атомные  $2s$ - и  $2p$ -орбитали обладают настолько близкими энергиями, что это приводит к перекрыванию зон молекулярных орбиталей. Поскольку атом лития имеет на  $2s$ -орбитали один электрон, зона делокализованных молекулярных орбиталей, образованных атомными  $2s$ -орбиталями, заполнена на 50 %. На бесконечно малом расстоянии над верхним заполненным энергетическим уровнем этой зоны расположены незаполненные энергетические уровни, поэтому для возбуждения электрона и его перемещения по всему кристаллу металла требуется бесконечно малая энергия. Это и объясняет проводящие свойства лития.

Наличие частично заполненной зоны делокализованных орбиталей объясняет химическую связь и электропроводность металлов. Электроны на заполненных орбиталях нижней части зоны перемещаются по кристаллу хаотически, так что их движение не приводит к результирующему разделению электронов и положительных ионов в металле. Чтобы металл проводил электрический ток, электроны должны быть возбуждены на незанятые делокализованные орбитали таким образом, чтобы их движение в одном направлении не полностью компенсировалось электронами, движущимися в противоположном направлении. Такое согласованное движение электронов может происходить только при наложении разности потенциалов между двумя точками металла. Тогда электроны возбуждаются на незанятые делокализованные молекулярные орбитали, принадлежащие к той же самой зоне ( $2s$ -зоне в случае лития) и обладающие несколько более высокой энергией. Этим и объясняется электропроводность металла. Проводимость металла ограничивается частыми столкновениями электронов с положительными ионами, которые обладают кинетической энергией и вследствие этого совершают беспорядочные колебания вблизи занимаемых ими в кристалле положений. При повышении температуры колебания положительных ионов усиливаются и столкновения с электронами, обу-

словливающими проводимость металла, учащаются. Вследствие этого при повышении температуры электропроводность металлов уменьшается.

### 6.5. Межмолекулярные взаимодействия

В предыдущем разделе была рассмотрена связь между частицами в твердых кристаллических веществах. Теперь обсудим, какие силы удерживают вместе молекулы в жидкостях и кристаллах, влияют на свойства реальных газов. Этот тип связи основан на взаимодействии диполей, которое называют *ван-дер-ваальсовым* взаимодействием, по имени впервые изучавшего их голландского ученого Я. Ван-дер-Ваальса. Его составляют три типа слабых взаимодействий:

- ◆ Диполь-дипольное притяжение (рис. 6.14, а). Оно осуществляется между молекулами, имеющими постоянный дипольный момент, например:  $\text{HCl}$  ( $\mu = 1,05 \text{ D}$ ),  $\text{SO}_2$  ( $\mu = 1,63 \text{ D}$ ) в жидком и твердом состоянии. Энергия такого взаимодействия:  $E \sim r^{-3}$ , где  $r$  - расстояние между диполями.
- ◆ Индукционное притяжение (рис. 6.14, б). Такое взаимодействие возникает между полярной и неполярной молекулами, при условии, что последняя способна поляризоваться под воздействием постоянного диполя, например в растворе йода в спирте. Энергия такого взаимодействия:  $E \sim r^{-6}$ .
- ◆ Дисперсионное притяжение (рис. 6.14, в). В неполярных молекулах в результате случайных флуктуаций электронной плотности могут возникать мгновенные диполи. Дисперсионное притяжение возникает даже в молекулярных кристаллах, образованных неполярными молекулами, например в кристаллах йода или аргона. Энергия такого взаимодействия:  $E \sim r^{-6}$ .

Ван-дер-ваальсовы силы очень слабые. Так, если энергия связи  $\text{C1—C1}$  составляет 243 кДж/моль, то энергия связи между молекулами в кристалле хлора на порядок ниже и составляет 25 кДж/моль. Однако они оказывают значительное влияние на многие физические свойства веществ (теплоту испарения жидкости либо теплоту возгонки кристалла, температуры плавления и кипения), а

также на количественные характеристики некоторых химических реакций: тепловой эффект и энергию активации (температура активации либо минимальная для активизации реакции частота излучения) образования и диссоциации молекулярных комплексов, молекул и сложных ионов. Именно ван-дер-ваальсовы силы являются причиной как коагуляции коллоидных растворов, так и их устойчивости, а также физической основой абсорбции и адсорбции, что уже сейчас применяется при проектировании очистных сооружений. Молекулы, валентно насыщенные в обычном понимании (такие как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Ne}$  и др.), взаимодействуют между собой, о чем свидетельствует конденсация реальных газов, также благодаря силам Ван-дер-Ваальса. Эти силы играют в нашей жизни важную роль, т. к. не позволяют всем молекулам слипнуться в единый материальный ком, в гигантскую глобулу.

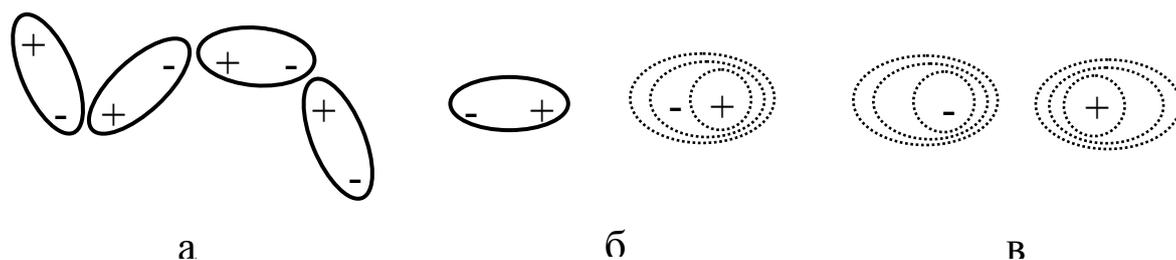


Рис. 6.14. Типы межмолекулярных взаимодействий:  
а – диполь-дипольное, б – индукционное, в – дисперсионное

Сила межмолекулярного взаимодействия возрастает с увеличением размеров атомов и молекул. Чем сильнее межмолекулярные связи, тем выше температура плавления молекулярных кристаллов. Следовательно, она возрастает при увеличении размеров молекул, например, в ряду галогенов.

**Водородная связь.** Еще в XIX веке было замечено, что соединения, в которых атом водорода непосредственно связан с атомами фтора, кислорода и азота, обладают рядом аномальных свойств. Это проявляется, например, в значениях температур плавления и кипения подобных соединений. Обычно в ряду одноподобных соединений элементов данной подгруппы температуры плавления и ки-

пения с увеличением атомной массы элемента возрастают. Это объясняется усилением взаимного притяжения молекул, что связано с увеличением размеров атомов и с ростом дисперсионного взаимодействия между ними.

Так, в ряду  $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  температуры кипения равны, соответственно,  $-114,2$ ,  $-86,9$  и  $-50,8$  °С. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду  $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ . Однако, как показывают рис. 6.15 и 6.16, фтороводород и вода плавятся и кипят при аномально высоких температурах.

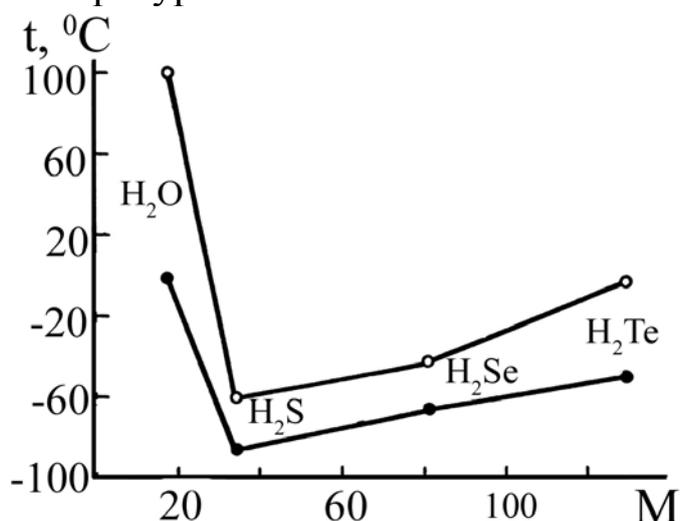


Рис. 6.15. Зависимость температуры плавления (●) и кипения (○) водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы от молекулярной массы

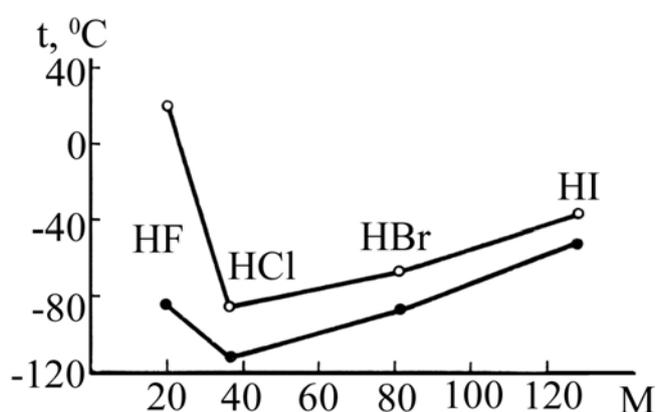
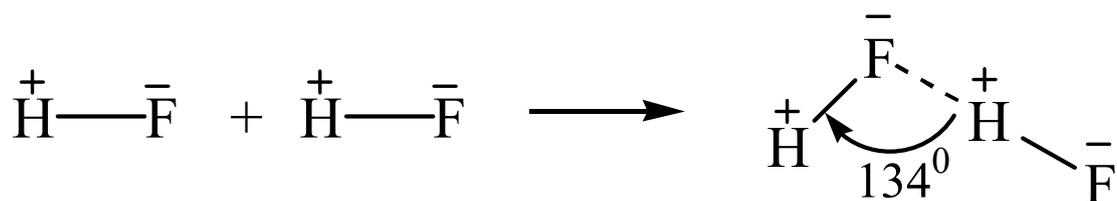


Рис. 6.16. Зависимость температуры плавления (●) и кипения (○) водородных соединений галогенов от молекулярной массы

Эти и некоторые другие особенности указанных соединений объясняются способностью атома водорода, соединенного с атомом сильно электроотрицательного элемента, к образованию еще одной химической связи с другим подобным атомом. Эта связь называется *водородной*.

Возникновение водородной связи можно в первом приближении объяснить действием электростатических сил. Так, при образовании полярной ковалентной связи между атомом водорода и атомом фтора, который характеризуется высокой электроотрицательностью, электронное облако, первоначально принадлежавшее атому водорода, сильно смещается к атому фтора. В результате атом фтора приобретает значительный эффективный отрицательный заряд, а ядро атома водорода (протон) с «внешней» по отношению к атому фтора стороны почти лишается электронного облака. Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы HF возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи. Это обусловлено тем, что, обладая ничтожно малыми размерами и, в отличие от других катионов, не имея внутренних электронных слоев, которые отталкиваются отрицательно заряженными атомами, ион водорода (протон) способен проникать в электронные оболочки других атомов.

Процесс образования водородной связи при взаимодействии двух молекул HF может быть представлен следующей схемой:



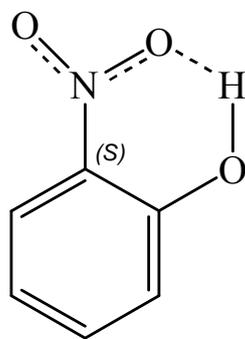
Здесь пунктиром обозначена водородная связь, а знаки «+» и «—» относятся к эффективным зарядам атомов.

Из сказанного ясно, что условием образования водородной связи является высокая электроотрицательность атома, непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода. Только при этом условии электронное облако атома водорода достаточно сильно

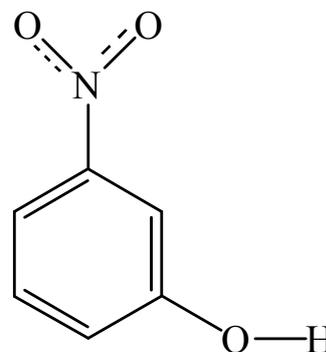
смещается в сторону атома-партнера, а последний приобретает высокий эффективный отрицательный заряд. Именно поэтому водородная связь характерна для соединений самых электроотрицательных элементов: сильнее всего она проявляется у соединений фтора и кислорода, слабее - у соединений азота и еще слабее - у соединений хлора и серы.

Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (150 - 400 кДж/моль). Она равна примерно 8 кДж/моль у соединений азота и достигает около 40 кДж/моль у соединений фтора. Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, т. е. их объединение в димеры (удвоенные молекулы) или полимеры, которые в ряде случаев существуют не только в жидком состоянии вещества, но сохраняются и при переходе его в пар. Именно ассоциация молекул, затрудняющая отрыв их друг от друга, и служит причиной аномально высоких температур плавления и кипения таких веществ, как фтороводород, вода, аммиак.

Кроме межмолекулярной различают внутримолекулярную водородную связь. Последняя проявляется, например, в ортонитрофеноле:

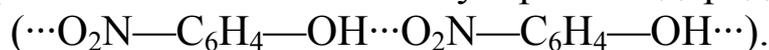


ортонитрофенол



метанитрофенол

Следствием такого расположения водородной связи является меньшая температура плавления *орто*-формы (45 °С) по сравнению с температурой плавления метанитрофенола (97 °С), молекулы которого ассоциированы за счет межмолекулярной водородной связи:



Кроме межмолекулярной и внутримолекулярной проявляется также межатомная водородная связь, например, в ионе  $[\text{HF}_2]^-$ :  $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$ . В этом случае водородная связь оказывается наиболее прочной (80-150 кДж/моль).

Водородная связь служит причиной некоторых важных особенностей воды - вещества, играющего огромную роль в процессах, протекающих в живой и неживой природе. Она играет большую роль в химии органических соединений, полимеров, белков. Вследствие их незначительной прочности водородные связи легко возникают и легко разрываются при обычной температуре, что весьма существенно для биологических процессов. Предполагают, что водородная связь играет большую роль в механизме наследственности: действие памяти связывают с хранением информации в молекулярных конфигурациях с водородными связями

## 6.6. Вопросы и задания

6.6.1. Почему молекулы галогенов образуют молекулярные кристаллы?

6.6.2. Чем объясняется хорошая растворимость ионных кристаллов в полярных растворителях? Почему они плохо растворяются в неполярных растворителях?

6.6.3. Почему бериллий должен был бы обладать свойствами диэлектрика (изолятора), если бы зоны его  $2s$ - и  $2p$ -молекулярных орбиталей не перекрывались между собой?

6.6.4. В чем различие между белым и черным фосфором?

6.6.5. Почему алмаз обладает свойствами диэлектрика? Какими свойствами мог бы обладать углерод, если бы он кристаллизовался в объемно-центрированную кубическую структуру?

6.6.6. Объясните закономерность, которая наблюдается в ряду температур плавления следующих веществ, состоящих из тетраэдрических молекул:  $\text{CF}_4$  - 90 К;  $\text{CCl}_4$  - 250 К;  $\text{CBr}_4$  - 350 К;  $\text{CI}_4$  - 440 К.

6.6.7. Межъядерные расстояния у ионных молекул в газовой фазе значительно меньше, чем в соответствующих кристаллах. Например, межъядерное расстояние в  $\text{NaCl}(\text{г.})$  -  $2,36 \text{ \AA}$ , тогда как в  $\text{NaCl}(\text{тв.})$  минимальное межъядерное расстояние равно  $2,81 \text{ \AA}$ . Объясните причину этого явления.

6.6.8. Твердый диоксид углерода обнаруживает свойства молекулярного кристалла (он легко сжимается и сублимирует при  $195 \text{ K}$ ), а твердый диоксид кремния (кварц) представляет собой неметаллический каркасный ковалентный кристалл (с высокой твердостью и температурой плавления  $1883 \text{ K}$ ). Объясните это различие свойств двух оксидов, учитывая характер  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания в молекулах  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

6.6.9. Сопоставьте структуры алмаза и графита, изображенные на рис. 6.8.

а) Модель связи какого типа (металлическая, неметаллическая, ковалентная или ван-дер-ваальсова) наилучшим образом описывает связывание внутри каждого слоя структуры графита?

б) К какому типу принадлежит связь между слоями структуры графита?

в) Объясните, почему графит, в отличие от алмаза, является очень мягким веществом, хотя, подобно алмазу, он обладает очень высокой температурой плавления.

г) Графит - довольно хороший проводник электричества. Объясните его высокую электропроводность.

6.6.10. Кристаллы какого типа образуются из молекул  $\text{BF}_3$  и  $\text{NF}_3$ ? Какие межмолекулярные взаимодействия играют важнейшую роль в каждом случае? Какое соединение должно иметь более высокую температуру плавления,  $\text{BF}_3$  или  $\text{NF}_3$ ?

6.6.11. Полярность связи в молекуле  $\text{HF}$  больше, чем в молекуле  $\text{HCl}$ . Тем не менее при растворении их в воде  $\text{HCl}$  - более сильная кислота. Почему?

6.6.12. Почему среди неионных соединений соединения с бромом имеют более высокие температуры кипения по сравнению с неионными соединениями с хлором, в то время как для ионных соединений наблюдается противоположная зависимость? Проверьте это утверждение по справочным данным.

6.6.13. Уксусная кислота растворяется в воде, бензоле, тетрахлориде углерода. Объясните причины ее растворения в различных веществах.

6.6.14. В чем состоит причина того, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  кипит при значительно более высокой температуре ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) по сравнению с водой, хотя их температуры плавления близки ( $0$  и  $-0,46\text{ }^\circ\text{C}$ )?

6.6.15. Параизомер нитрофенола образует солеподобное соединение с аммиаком за счет атома водорода ОН-группы, в то время как ортоизомер к этому не способен. Чем это объясняется?

6.6.16 Почему водородная связь оказывает влияние на свойства  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$ , но не оказывает заметного влияния на свойства  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ ?

6.6.17. Молекулы воды и сероводорода могут связываться при помощи водородной связи. Нарисуйте модели возможных молекул  $\text{H}_2\text{O} \times \text{H}_2\text{S}$ .

6.6.18. В научной литературе сообщалось о существовании «литиевой» связи, близкой по природе к водородной. Предскажите возможные соединения на основе «литиевой» связи.

6.6.19. Молекулы  $\text{BH}_3$  существуют только при высоких температурах. При низких температурах они димеризуются в  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Обсудите возможные причины димеризации.

6.6.20. Почему наличие внутренней водородной связи в молекуле салициловой кислоты (о-карбоксифенол) делает ее малоактивной?

6.6.21. При каких условиях в газах практически отсутствует межмолекулярное взаимодействие? Как оно изменяется и почему при понижении температуры и повышении давления?

6.6.22. Энергия сублимации кристаллов хлора равна 25 кДж/моль, а энергия диссоциации молекулы хлора равна 243 кДж/моль. Какой вывод можно сделать из этих данных?

6.6.23. Укажите все типы межмолекулярных сил, которые могут действовать в перечисленных ниже веществах и смесях: а)  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (ж.), б)  $\text{Xe}$  (ж.), в)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (тв.).

6.6.24. Объясните, почему объем газа, измеренный при температурах, близких к температуре кипения, всегда оказывается несколько меньше вычисленного.

6.6.25. Расположите указанные ниже соединения в порядке возрастания энергии водородной связи между молекулами  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

6.6.26. В дихлорметане ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), дипольный момент молекулы которого равен 1,60 D, вклад дисперсионных сил в межмолекулярные силы притяжения приблизительно в пять раз больше, чем вклад диполь-дипольных сил. Какого соотношения между относительными вкладами этих двух типов межмолекулярных сил следует ожидать для дибромметана, дипольный момент которого равен 1,43 D, и для дифторметана, дипольный момент которого равен 1,93 D?

## ГЛАВА 7. Комплексные соединения

### 7.1. Общие сведения о комплексных соединениях

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат также многие металлоорганические соединения, связывающие воедино органическую и неорганическую химии. Многие комплексные соединения – витамин В<sub>12</sub>, гемоглобин, хлорофилл и другие – играют большую роль в физиологических и биохимических процессах. Исследование свойств и пространственного строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно плодотворным для кристаллохимии, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры, образуемых ими кристаллов, и породило новые представления о природе химической связи. К ценным результатам привело применение комплексных соединений и в аналитической химии.

Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная А. Вернером. Согласно координационной теории, в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем или центральным ионом. Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых *лигандами* (или *аддендами*) и образующих внутреннюю координационную сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу. Число лигандов, окружающих центральный ион, называется координационным числом.

Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность при растворении. Ее границы показывают квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере, в растворах легко отщепляются. Поэтому говорят, что во внутренней сфере ионы связаны *неионогенно*, а во внешней – *ионогенно*. Например, ко-

ординационная формула комплексной соли состава  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$  такова:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . Здесь внутренняя сфера состоит из центрального атома платины в степени окисления +4 и хлорид-ионов, а ионы калия находятся во внешней сфере.

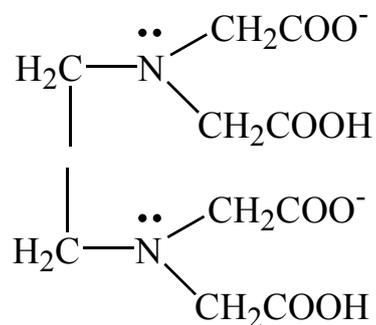
Степень окисления центрального атома является основным фактором, влияющим на координационное число. Ниже сопоставлены наиболее характерные координационные числа в растворах и заряд центрального иона:

Заряд центрального атома	Координационное число
+1	2
+2	<b>4, 6</b>
+3	<b>6, 4</b>
+4	8

Жирным шрифтом выделены чаще встречающиеся координационные числа.

Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, а обусловлено также природой лиганда.

Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере одно место, называются *монодентатными*. Существуют лиганды, занимающие во внутренней сфере два или несколько мест. Такие лиганды называются *би-* и *полидентатными*. Примерами бидентатных лигандов могут служить оксалатный ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и молекула этилендамина ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Четырехдентатным лигандом является двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Например:



Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы, например  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , не влияют на величину его заряда. Поэтому при определении заряда комплексных ионов их можно не учитывать.

**Основные типы комплексных соединений.** К основным типам комплексных соединений относятся следующие.

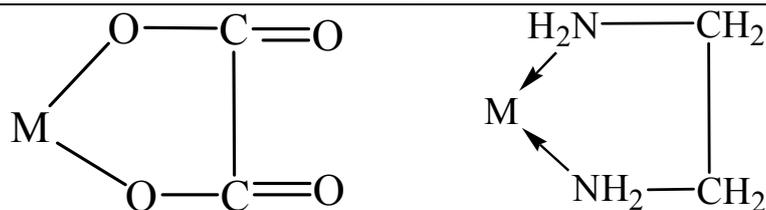
*Аммиакаты* - комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ . Известны комплексы, аналогичные аммиакатам, в которых роль лиганда выполняют молекулы аминов:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (метиламин),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (этиламин),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (этилендиамин, условно обозначаемый En) и др. Такие комплексы называют *аминатами*.

*Аквакомплексы* – комплексы, в которых лигандом выступает вода:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , и др. Находящиеся в водном растворе гидратированные катионы содержат в качестве центрального звена аквакомплекс. В кристаллическом состоянии некоторые из аквакомплексов удерживают и кристаллизационную воду, например:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизационная вода не входит в состав внутренней сферы, она связана менее прочно, чем координированная, и легче отдается при нагревании.

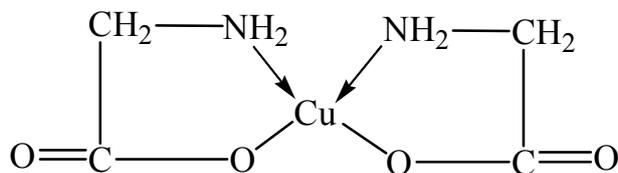
*Ацидокомплексы.* В этих комплексах лигандами являются анионы. К ним относятся комплексы типа двойных солей, например:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (их можно представить как продукт сочетания двух солей -  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$  и т. д.), комплексные кислоты -  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ , гидроксокомплексы -  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и др.

Между этими классами существуют переходные ряды, которые включают комплексы с различными лигандами.

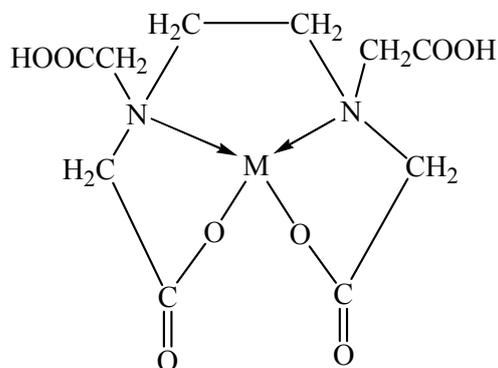
*Циклические, или хелатные* (клешневидные), комплексные соединения. Они содержат би- или полидентатный лиганд, который как бы захватывает центральный атом подобно клешням рака:



В этих комплексах символом М обозначен атом металла, а стрелкой - донорно-акцепторная связь. Примерами таких комплексов служат оксалатный комплекс железа (III)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  и этилендиаминовый комплекс платины (IV) -  $[\text{PtEn}_3]^{4+}$ . К группе хелатов относятся и внутрикомплексные соединения, в которых центральный атом входит в состав цикла, образуя ковалентные связи с лигандами разными способами: донорно-акцепторным и за счет неспаренных атомных электронов. Комплексы такого рода весьма характерны для аминокарбоновых кислот. Простейший их представитель - аминокусная кислота (глицин)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  - образует хелаты с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ , например:



Существуют также комплексы с более сложными аминокарбоновыми кислотами. Такие лиганды называются комплексонами. Двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты, называемый в виде динатриевой соли комплексоном III, или трилоном Б дает с двухвалентным металлом комплекс типа:



## Пространственное строение и изомерия комплексных соединений

Одинаковые лиганды симметрично располагаются в пространстве вокруг центрального атома. Чаще всего встречаются четные координационные числа - 2, 4, 6. Им соответствуют следующие геометрические конфигурации:

Координационное  
число

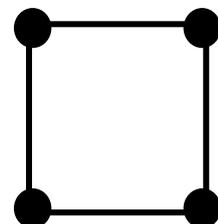
Геометрическая  
конфигурация

2



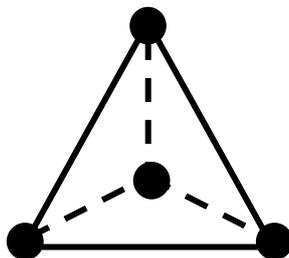
- линейная

4



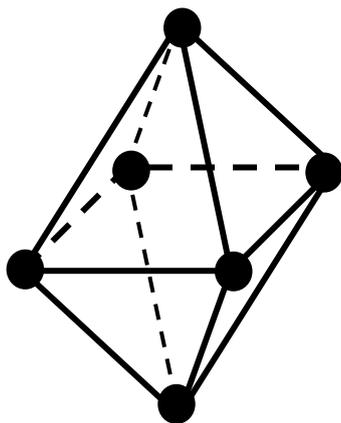
- плоская квадратная

4



- тетраэдрическая

6



- октаэдрическая

Для координационного числа 4 и тетраэдрической конфигурации все положения лигандов относительно центрального атома эк-

вивалентны. Поэтому тетраэдрические комплексы типа  $[MA_2B_2]$  (где М - центральный атом, а А и В - лиганды) не имеют изомеров.

Комплексы платины (II), например  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ , встречаются в двух изомерных формах, отличающихся по цвету, растворимости, дипольному моменту, реакционной способности и способам получения. В одном из изомеров этого комплекса атомы хлора разделены центральным атомом (транс-изомер), а в другом (*цис*-изомер) они находятся рядом друг с другом, по одну сторону от центрального атома (рис. 7.1).

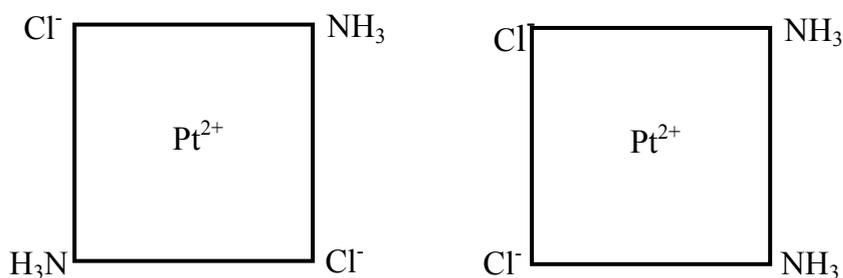


Рис. 7.1. Пространственное строение изомера  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ :  
а – *транс*-изомер, б – *цис*-изомер

В случае комплексных соединений с координационным числом 6 лиганды должны быть симметрично расположены вокруг центрального иона, образуя фигуру правильного октаэдра (рис. 7.2).

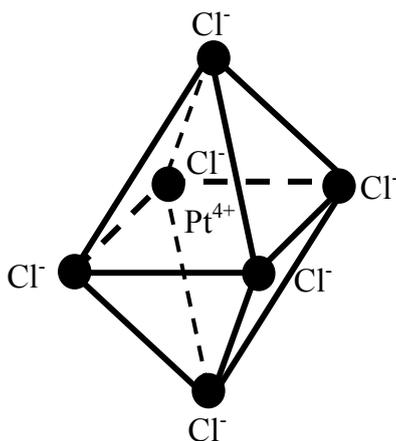


Рис. 7.2. Пространственное строение комплексного иона  $[PtCl_6]^{2-}$

Если все координированные группы одинаковы, как показано на рисунке, то перестановка одной группы на место другой не изменит структуры комплекса. Но если группы не одинаковы, то возможно различное их расположение, вследствие чего могут образоваться изомеры. Например, соединение  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  существует в двух изомерных формах, отличающихся одна от другой по своей окраске и другим свойствам. Строение этих изомеров схематически показано на рис. 7.3. В одном случае молекулы  $\text{NH}_3$  помещаются у противоположных вершин октаэдра (*транс*-изомер), в другом - у соседних (*цис*-изомер).

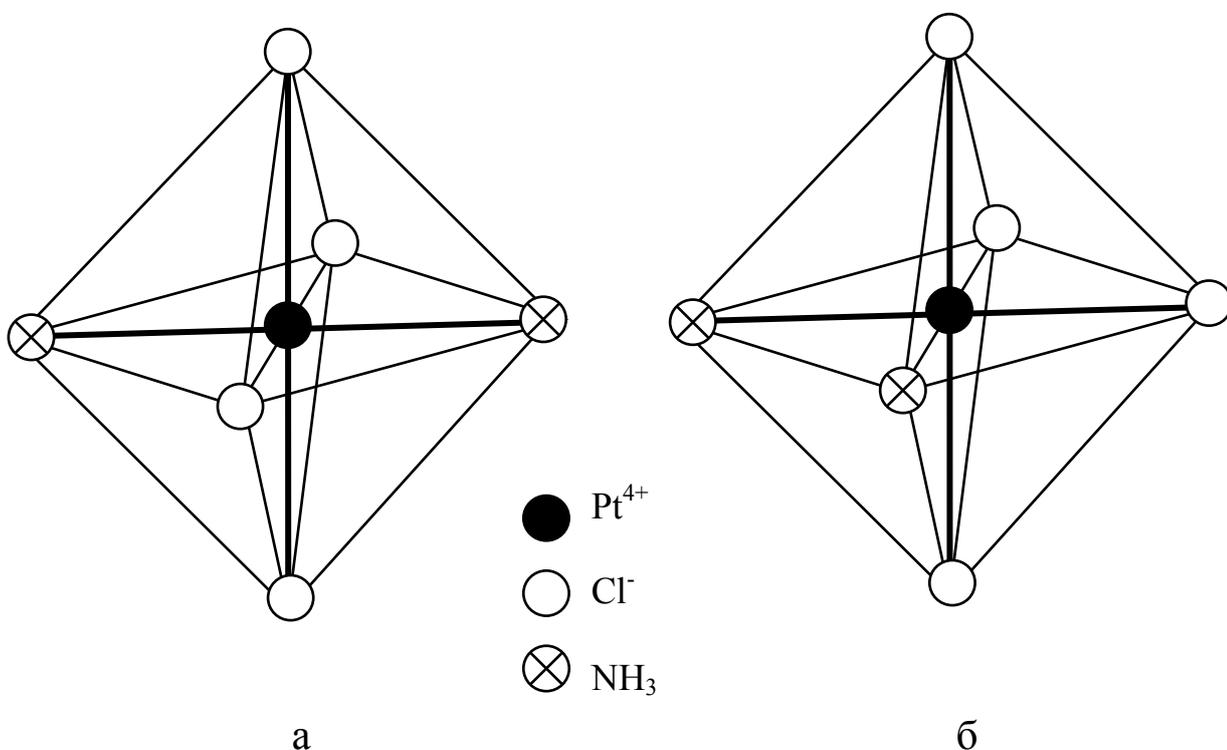
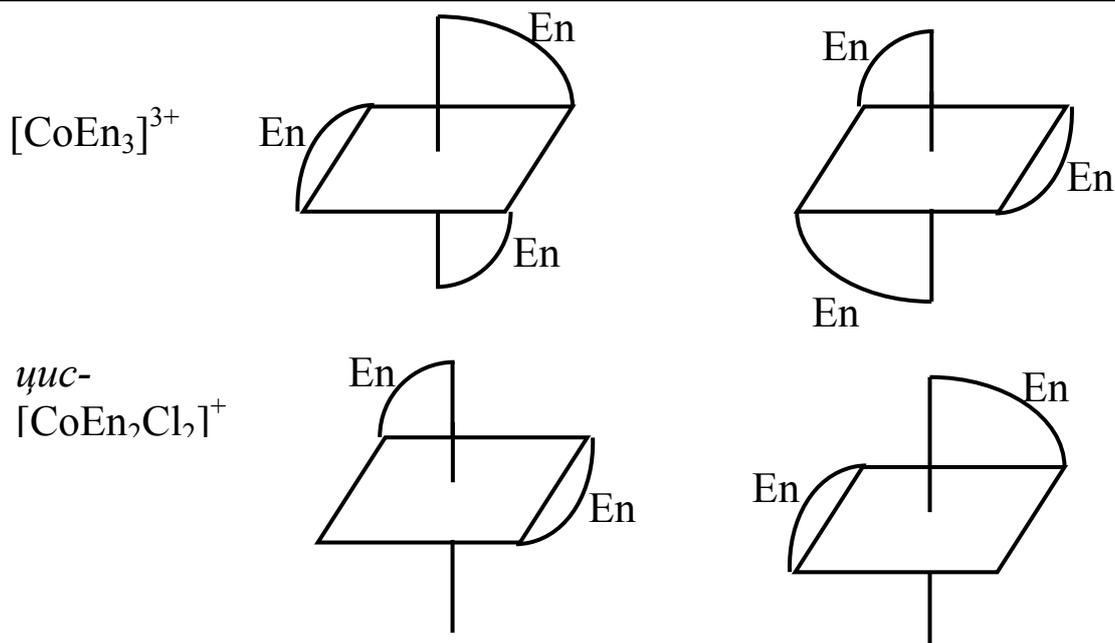


Рис. 7.3. Пространственное строение изомеров  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ :  
а – *транс*-изомер, б – *цис*-изомер

К геометрической изомерии относится и *зеркальная (оптическая)* изомерия. Например, комплексы  $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$  и *цис*- $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  существуют в виде двух зеркальных антиподов:



Кроме геометрической изомерии, известны и другие виды изомерии комплексных соединений, обусловленные различным положением и связью лигандов во внутренней сфере. Так, *гидратная* изомерия имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При этом цвет комплекса меняется от сине-фиолетового до светло-зеленого.

*Ионизационная* изомерия определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами, например:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ .

*Координационная* изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

## 7.2. Природа химической связи в комплексных соединениях

Развитие представлений о химической связи в комплексных соединениях переходных металлов прошло четыре стадии. Оно началось с простейшей *электростатической* теории, которую сменила теория *валентных связей*, или *локализованных молекулярных орбиталей*; в дальнейшем появились теория *кристаллического поля* и, наконец, теория *поля лигандов*, или *делокализованных молекулярных орбиталей*. Каждая из этих теорий стала развитием предыду-

щей. Их последовательное рассмотрение является хорошим способом проследить за развитием представлений о химической связи и дает возможность показать, что одни и те же физические факты можно объяснить в рамках различных, и на первый взгляд, противоположных предположений.

Наши рассуждения будут относиться главным образом к комплексам с октаэдрической структурой, потому что они встречаются наиболее часто и легче поддаются интерпретации. Любая из обсуждаемых теорий должна дать ответы на следующие вопросы:

- ◆ Как объяснить различие в окраске (поглощении энергии) комплекса при изменении типа лиганда?
- ◆ Как объяснить, что одни комплексы какого-нибудь металла, например  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , обладают диамагнитными свойствами, в то время как другие комплексы этого же металла, например  $\text{CoF}_6^{3-}$ , парамагнитны и имеют один или несколько неспаренных электронов?
- ◆ Нетрудно понять устойчивость электронных конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$  и  $d^{10}$ . Но как объяснить устойчивость конфигураций  $d^3$  и  $d^6$  ( $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ )?
- ◆ Почему некоторые ионы с конфигурацией  $d^8$ , например  $\text{Pt}(\text{II})$  и  $\text{Pd}(\text{II})$ , обладают плоскочватратной структурой, а не тетраэдрической или октаэдрической?

### Электростатическая теория

Образование многих комплексных соединений можно в первом приближении объяснить электростатическим притяжением между центральным катионом металла и анионами или полярными молекулами лигандов. Наряду с силами притяжения действуют и силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными лигандами. В результате образуется наиболее устойчивая группировка атомов (ионов), обладающая минимальной потенциальной энергией.

Количественные расчеты на основе электростатической модели были выполнены В. Косселем и А. Магнусом, которые принимали ионы за недеформируемые шары и учитывали их взаимодействие по закону Кулона. Результаты этих расчетов удовлетворительно передают зависимость координационного числа от заряда цен-

трального иона. Однако эта теория не в состоянии объяснить избирательность (специфичность) комплексообразования, поскольку она не принимает во внимание природу центрального атома и лигандов, особенности строения их электронных оболочек. Для учета этих факторов электростатическая теория была дополнена поляризационными представлениями, согласно которым комплексообразованию благоприятствует участие в качестве центральных атомов небольших многозарядных катионов  $d$ -элементов, обладающих сильным поляризующим действием, а в качестве лигандов - больших легкополяризующихся ионов или молекул. В этом случае происходит деформация электронных оболочек; центрального атома и лигандов, приводящая к их взаимопроникновению, что и вызывает упрочнение связей.

Поляризационные представления оказались полезными для объяснения устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств комплексов, но многие другие их свойства остались необъясненными. Так, электростатическая теория не в состоянии объяснить особенности реакционной способности комплексных соединений, их магнитные свойства и окраску. Более точное и полное описание их свойств и строения может быть получено только на основе квантовомеханических представлений.

**Теория кристаллического поля** основана на представлении об электростатической природе взаимодействия между центральным ионом и лигандами. Однако, в отличие от простой ионной теории, здесь учитывается различное пространственное расположение  $d$ -орбиталей и связанное с этим различное изменение энергии  $d$ -электронов центрального атома, вызываемое их отталкиванием от электронных облаков лигандов.

Рассмотрим состояние  $d$ -орбиталей центрального иона. В свободном ионе электроны, находящиеся на каждой из пяти  $d$ -орбиталей, обладают одинаковой энергией (рис. 7.4, а). Представим себе, что лиганды создают равномерное сферическое электростатическое поле, в центре которого находится центральный ион. В этом гипотетическом случае энергия  $d$ -орбиталей за счет отталкивающего действия лигандов возрастает на одинаковую величину, т. е. все  $d$ -орбитали останутся энергетически равноценными.

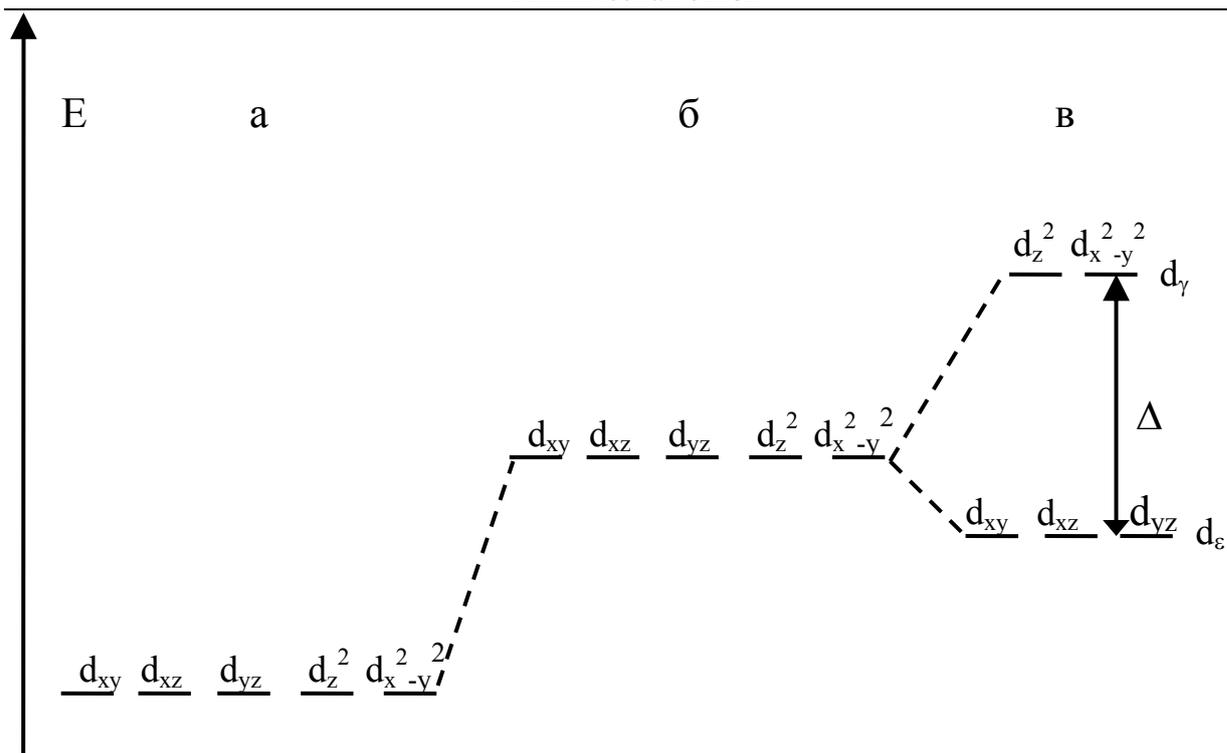


Рис. 7.4. Схема энергетических уровней  $d$ -орбиталей центрального иона:  
 а - свободный ион; б – ион в гипотетическом сферическом поле;  
 в – ион в октаэдрическом поле лигандов

В действительности, лиганды неодинаково действуют на различные  $d$ -орбитали: если орбиталь расположена близко к лиганду, энергия занимающего ее электрона возрастает более значительно, чем в том случае, когда орбиталь удалена от лиганда. При октаэдрическом расположении лигандов вокруг центрального иона наибольшее отталкивание испытывают электроны, находящиеся на орбиталях  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$ , направленных к лигандам (рис. 7.5, а и б); поэтому их энергия будет более высокой, чем в гипотетическом сферическом поле. Напротив,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  орбитали направлены между лигандами (рис. 7.5, в), так что их энергия будет ниже, чем в сферическом поле. Таким образом, в октаэдрическом поле лигандов происходит расщепление  $d$ -уровня центрального иона на два энергетических уровня (рис. 7,4, в); более высокий уровень, соответствующий орбиталям  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$  (их принято обозначать  $d_\gamma$  или  $e_g$ ), и более низкий уровень, отвечающий орбиталям  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  (эти орбитали обозначают  $d_\epsilon$ , или  $t_{2g}$ ).

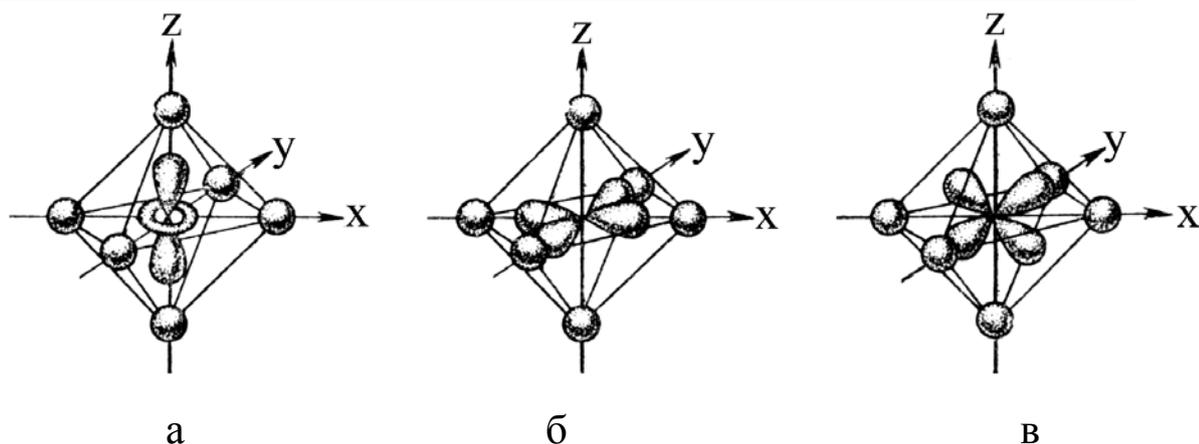


Рис. 7.5. Орбитали  $d_z^2$  (а),  $d_{x^2-y^2}$  (б) и  $d_x$  (в) в октаэдрическом поле лигандов

Разница в энергиях уровней, называемая энергией расщепления, обозначается буквой  $\Delta$ ; её можно экспериментально определить по спектрам поглощения комплексных соединений. Она выражается в единицах  $Dq$  (мера силы кристаллического поля), причем  $\Delta E = E_1 - E_2 = 10Dq = \Delta$ . Для октаэдрического комплекса энергия  $d_{\gamma}$ -орбиталей на  $2/5\Delta$  ( $4Dq$ ) ниже вырожденных  $d$ -орбиталей, а  $d_{\varepsilon}$  - на  $3/5\Delta$  ( $6Dq$ ) выше.

Величина энергии расщепления определяет свойства комплексных соединений, поэтому важно знать факторы, от которых она зависит:

- ◆ *Тип координации центрального атома.* На параметр  $\Delta$  влияет как число лигандов, окружающих центральный атом, так и их взаимное расположение. Энергия расщепления октаэдрическим полем лигандов ( $\Delta_o$ ) при прочих равных условиях всегда выше, чем тетраэдрическим ( $\Delta_t$ ):  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ . Это объясняется разной величиной электростатического взаимодействия электронов центрального атома с лигандами.
- ◆ *Заряд центрального иона.* Чем выше заряд центрального иона, тем сильнее его электростатическое взаимодействие с лигандами и тем больше энергия расщепления. При увеличении заряда с +2 до +3 для большинства  $3d$ -элементов энергия расщепления увеличивается приблизительно в 1,5 раза (табл. 7.1).

- ♦ Электронное строение центрального иона. Энергия расщепления в комплексах  $4d$ -элементов приблизительно на 50 %, а в комплексах  $5d$ -элементов на 75 % выше, чем в соответствующих комплексах металлов  $3d$ -ряда. Это объясняется различной протяженностью орбиталей в пространстве.
- ♦ Природа лиганда. По способности вызывать расщепление  $d$ -уровня лиганды располагаются в ряд, называемый *спектрохимическим*:



В начале этого ряда находятся лиганды, создающие наиболее сильное поле, в конце – слабое.

Теория кристаллического поля не может объяснить такое расположение лигандов, связанное с их электронной структурой, которую данная теория не принимает во внимание.

Электроны центрального иона распределяются по  $d$ -орбиталям так, чтобы образовалась система с минимальной энергией. Это может быть достигнуто двумя способами: размещением электронов на  $d$ -орбиталях, отвечающих более низкой энергии, или равномерным распределением их по всем  $d$ -орбиталям в соответствии с правилом Гунда. Если общее число электронов, находящихся на  $d$ -орбиталях центрального иона, не превышает трех, то они размещаются на орбиталях более низкого энергетического уровня  $d_\epsilon$  по правилу Гунда. Так, у иона  $Cr^{3+}$ , имеющего электронную конфигурацию внешнего слоя  $3d^3$ , каждый из трех  $d$ -электронов занимает одну из трёх  $d_\epsilon$ -орбиталей.

Иное положение складывается, когда на  $d$ -орбиталях центрального иона находится большее число электронов. Размещение их в соответствии с правилом Гунда требует затраты энергии для перевода некоторых электронов на  $d_\gamma$ -орбитали. С другой стороны, при размещении максимального числа электронов на  $d_\epsilon$ -орбиталях нарушается правило Гунда, и, следовательно, необходима затрата энергии для перевода некоторых электронов на орбитали, на которых уже имеется по одному электрону. Поэтому в случае слабого поля, т. е. небольшой величины энергии расщепления, энергетиче-

ски более выгодным оказывается равномерное распределение  $d$ -электронов по всем  $d$ -орбиталям (в соответствии с правилом Гунда); при этом центральный ион сохраняет высокое значение спина, так что образуется *высокоспиновый* парамагнитный комплекс. В случае же сильного поля (высокое значение энергии расщепления) энергетически более выгодным будет размещение максимального числа электронов на  $d_e$ -орбиталях; при этом создается *низкоспиновый* диамагнитный комплекс.

Рассмотрим теперь с этих позиций, как распределяются электроны по орбиталям в комплексах кобальта (III). Энергия расщепления в ионе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  невелика и составляет 155,0 кДж/моль, в то время как для  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  она значительно больше, так как  $\text{CN}^-$  является лигандом сильного поля. При распределении шести электронов  $\text{Co}^{3+}$  по орбиталям надо учесть, что для заполнения двумя электронами с противоположными спинами одной и той же орбитали необходимо затратить *энергию спаривания* ( $P$ ), расходуемую на преодоление отталкивания электронов. Для иона  $\text{Co}^{3+}$  эта энергия равна 250,5 кДж/моль (см. табл. 7.1), поэтому во фторидном комплексе электронам выгоднее находиться на  $d_e$ -орбиталях, а в цианидном - выгоднее спариться на  $d_\gamma$ -орбиталях. Таким образом, зная некоторые энергетические характеристики центрального иона, можно однозначно определить его электронное строение.

С этой точки зрения понятно, почему, например, комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  парамагнитен, а комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  - диамагнитен. Положение лигандов  $\text{F}^-$  и  $\text{CN}^-$  в спектрохимическом ряду показывает, что ионам  $\text{CN}^-$  соответствует значительно более высокая энергия расщепления  $\Delta$ , чем ионам  $\text{F}^-$ . Поэтому в рассматриваемых комплексах электроны центрального иона  $\text{Co}^{3+}$  распределяются по  $d$ -орбиталям так, как это показано на рис. 7.6: комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  - высокоспиновый, а комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  - низкоспиновый.

Энергия расщепления ( $\Delta$ ) и энергия спаривания ( $P$ )  
для некоторых комплексов  $d$ -элементов

Центральный ион	Энергия спаривания ( $P$ ), кДж/моль	Энергии расщепления ( $\Delta$ ), кДж/моль			
		$F^-$	$H_2O$	$NH_3$	$CN^-$
Октаэдрические комплексы					
$Cr^{2+} (3d^4)$	280,4	-	165,8	205,6	-
$Cr^{3+} (3d^3)$	-	181,3	207,6	257,7	318,5
$Mn^{2+} (3d^5)$	304,2	90,2	101,4	-	308,9
$Fe^{2+} (3d^6)$	209,9	106,1	124,1	153,9	403,2
$Fe^{3+} (3d^5)$	357,9	140,8	163,4	202,8	417,6
$Co^{2+} (3d^7)$	304,2	95,4	110,9	132,4	-
$Co^{3+} (3d^6)$	250,5	155,0	217,0	273,2	405,6
$Rh^{3+} (4d^6)$	-	-	-	407,9	-
$Ir^{3+} (5d^6)$	-	-	-	478,5	-
Тетраэдрические комплексы					
$Co^{2+} (3d^7)$	304,2	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	$NCS^-$
		39,5	34,7	32,3	56,2

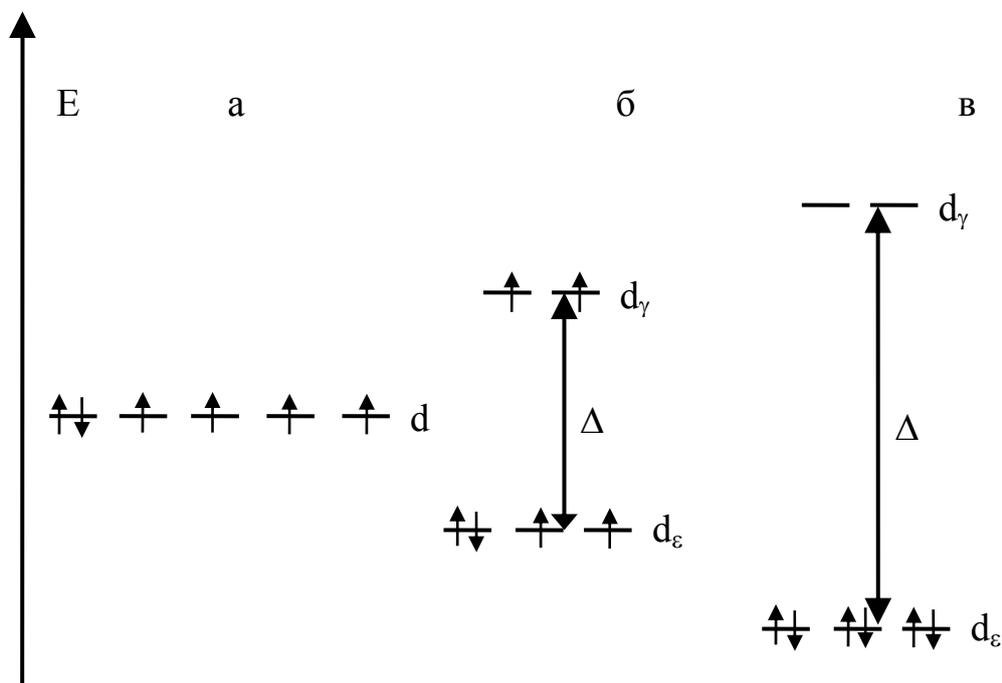


Рис. 7.6. Распределение электронов иона  $Co^{3+}$  по  $d$ -орбиталям: а – ион в гипотетическом сферическом поле, б – в слабом октаэдрическом поле лигандов (комплекс  $[CoF_6]^{3-}$ ), в - в сильном октаэдрическом поле лигандов (комплекс  $[Co(CN)_6]^{3-}$ )

На основе теории кристаллического поля удается объяснить не только магнитные свойства комплексных соединений, но и их специфическую окраску. Так, в комплексе  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ион  $\text{Ti}^{3+}$  имеет один  $d$ -электрон (электронная конфигурация  $d^1$ ). В нормальном (невозбужденном) состоянии этот электрон находится на одной из  $d_\epsilon$ -орбиталей, но при затрате некоторой энергии ( $\Delta = 238$  кДж/моль) может возбуждаться и переходить на  $d_\gamma$ -орбиталь. Длина волны света, поглощаемого при этом переходе, соответствующая указанной энергии, равна 500 нм, это и обуславливает фиолетовую окраску комплекса. При таком рассмотрении становится понятным, почему комплексы, образованные ионами  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , как правило, бесцветны; эти ионы имеют электронную конфигурацию  $d^{10}$ , так что все  $d$ -орбитали заполнены и переход электронов с  $d_\epsilon$  на орбитали невозможен. Ион же  $\text{Cu}^{2+}$  образует окрашенные комплексы: он обладает электронной конфигурацией  $d^9$ , так что один из  $d_\epsilon$ -электронов может при возбуждении переходить на  $d_\gamma$ -орбиталь.

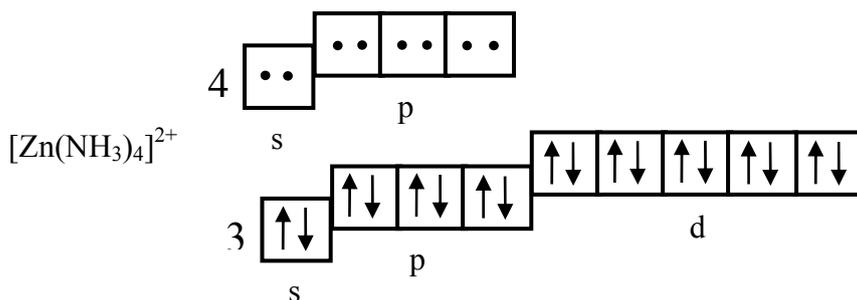
Хотя теория кристаллического поля оказалась плодотворной в трактовке магнитных, оптических и некоторых других свойств комплексных соединений, она не смогла объяснить положения лигандов в спектрохимическом ряду, а также сам факт образования некоторых комплексов, например, так называемых «сэндвичевых» соединений - дибензолхрома  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и их аналогов. Дело в том, что теория кристаллического поля, учитывая влияние лиганда на центральный ион, не принимает во внимание участия электронов лигандов в образовании химических связей с центральным ионом. Поэтому применение теории кристаллического поля ограничено, главным образом, комплексными соединениями с преимущественно ионным характером связи между центральным атомом и лигандами.

Метод валентных связей в приложении к комплексным соединениям базируется на тех же представлениях, что и в простых соединениях. При этом принимается во внимание, что химические связи, возникающие при комплексообразовании, имеют донорно-акцепторное происхождение, т. е. образуются за счет неподеленной электронной пары одного из взаимодействующих атомов и свобод-

ной орбитали другого атома. Рассмотрим с этих позиций строение некоторых комплексных соединений.

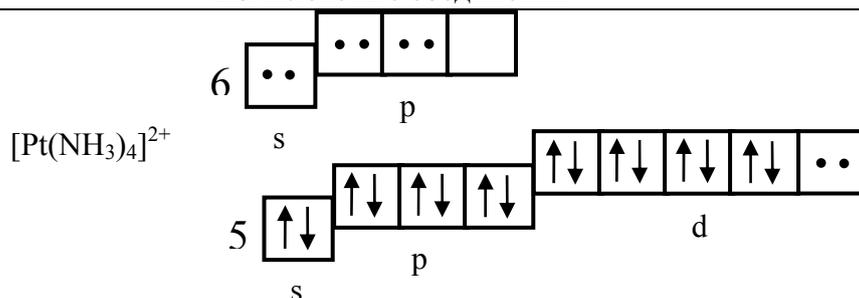
В молекуле аммиака атом азота находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, причем на одной из его гибридных орбиталей находится неподеленная электронная пара. Поэтому при донорноакцепторном взаимодействии молекулы  $\text{NH}_3$  с ионом  $\text{H}^+$  образуется ион  $\text{NH}_4^+$ , имеющий тетраэдрическую конфигурацию. Аналогично построен комплексный ион  $[\text{BF}_4]^-$ : здесь донором электронной пары служит анион  $\text{F}^-$ , а акцептором - атом бора в молекуле  $\text{BF}_3$ , обладающий незанятой орбиталью внешнего электронного слоя и переходящий при комплексообразовании в состояние  $sp^3$ -гибридизации.

Такую же геометрическую конфигурацию (тетраэдр) имеют некоторые комплексы элементов подгруппы цинка, например  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Так, в комплексе  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ион цинка предоставляет для электронных пар лигандов (показанных на схеме точками) одну  $4s$  и три  $4p$ -орбитали.



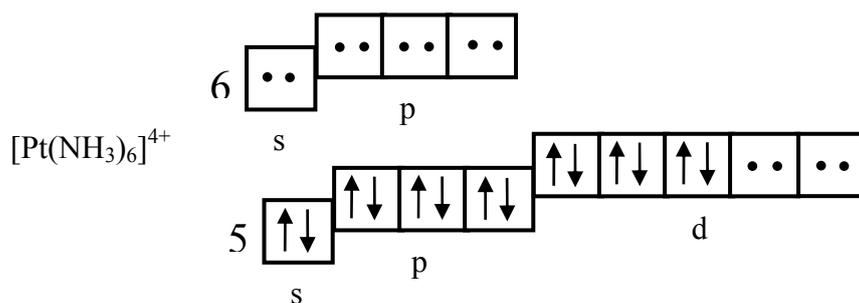
Причем осуществляется  $sp^3$ -гибридизация, соответствующая размещению лигандов в вершинах тетраэдра (тетраэдрическая координация).

Ионы  $d$ -элементов с четырьмя занятыми  $d$ -орбиталями ( $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ) при координационном числе 4 предоставляют для электронных пар лигандов одну  $(n-1)d$ -, одну  $ns$ - и две  $np$ -орбитали, например, в комплексе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :

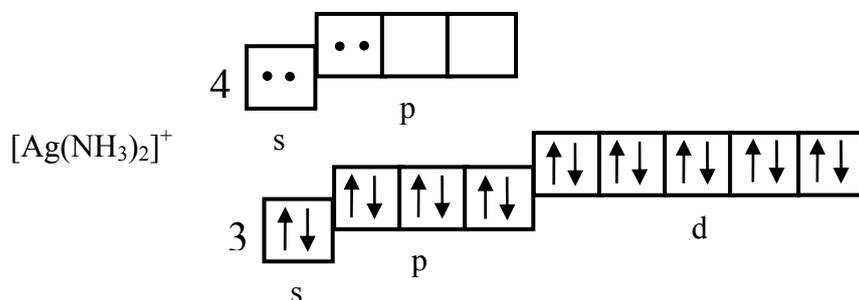


При этом осуществляется гибридизация  $dsp^2$ , отвечающая размещению лигандов в вершине квадрата (квадратная координация). Поэтому такие комплексы, как  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  обладают структурой плоского квадрата.

Координационному числу 6 соответствуют гибридизация  $d^2sp^3$  и октаэдрическое расположение лигандов. Такая координация имеет место, например в комплексах Pt(IV):



Координационному числу 2 отвечают гибридизация  $sp$ -типа и линейная координация лигандов, например, в комплексе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :



Рассмотренные примеры показывают, что метод ВС успешно объясняет определенные значения координационных чисел и геометрические формы комплексных частиц. Правильно описываются с позиций этого метода и различия в магнитных свойствах ком-

плексных соединений. Однако некоторые их свойства (например спектры поглощения) не находят с позиций метода ВС удовлетворительного объяснения. Кроме того, взаимодействие между центральным атомом и лигандами в комплексных соединениях не сводится только к передаче электронов от лиганда. Существуют лиганды, которые способны принимать электроны металла на вакантные орбитали, например на свободные  $d$ -орбитали (в молекуле  $\text{PF}_3$  или в ионе  $\text{SnCl}_3^-$ ), или на незаполненные разрыхляющие орбитали (в молекулах  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ).

**Теория поля лигандов, или делокализованных молекулярных орбиталей.** Молекулярные орбитали в комплексных соединениях образуются по тому же принципу и обладают теми же свойствами, что и молекулярные орбитали в двухатомных молекулах.

Теория поля лигандов рассматривает лиганды не просто как заряженные сферы, а как частицы, имеющие свои собственные орбитали. Согласно представлениям метода делокализованных молекулярных орбиталей, шесть орбиталей лигандов, которые в первом предположении имеют симметрию  $\sigma$ -типа относительно линий связи металл-лиганд, образуют комбинации с шестью из девяти  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталями металла, а именно с орбиталями  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ . Составим из них комбинации с шестью орбиталями лигандов. При этом мы получим шесть делокализованных связывающих орбиталей и шесть разрыхляющих орбиталей (рис. 7.7). Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ , симметрия которых не позволяет им комбинировать с орбиталями лигандов  $\sigma$ -типа, остаются несвязывающими. Находящиеся на этих орбиталях электронные пары не оказывают влияния на связывание лигандов с металлом и рассматриваются как неподеленные пары металла.

Возникающая в результате образования молекулярных орбиталей комплекса диаграмма энергетических уровней изображена на рис. 7.7. В её нижней части находятся уровни шести связывающих орбиталей, заполненные электронными парами. Их можно представить как шесть электронных пар, поставляемых лигандами-донорами, и больше не обращать на них внимания. Точно так же можно исключить из рассмотрения четыре верхние разрыхляющие

орбитали, являющиеся пустыми, за исключением предельных случаев сильного электронного возбуждения, которыми можно пренебречь. Несвязывающий уровень и нижний разрыхляющий уровень соответствуют двум уровням  $t_{2g}$  и  $e_g$ , к которым приводит расщепление кристаллическим полем. Важно отметить разницу в объяснении расщепления между этими уровнями. В теории кристаллического поля оно является следствием электростатического отталкивания, а в теории поля лигандов – следствием образования молекулярных орбиталей.

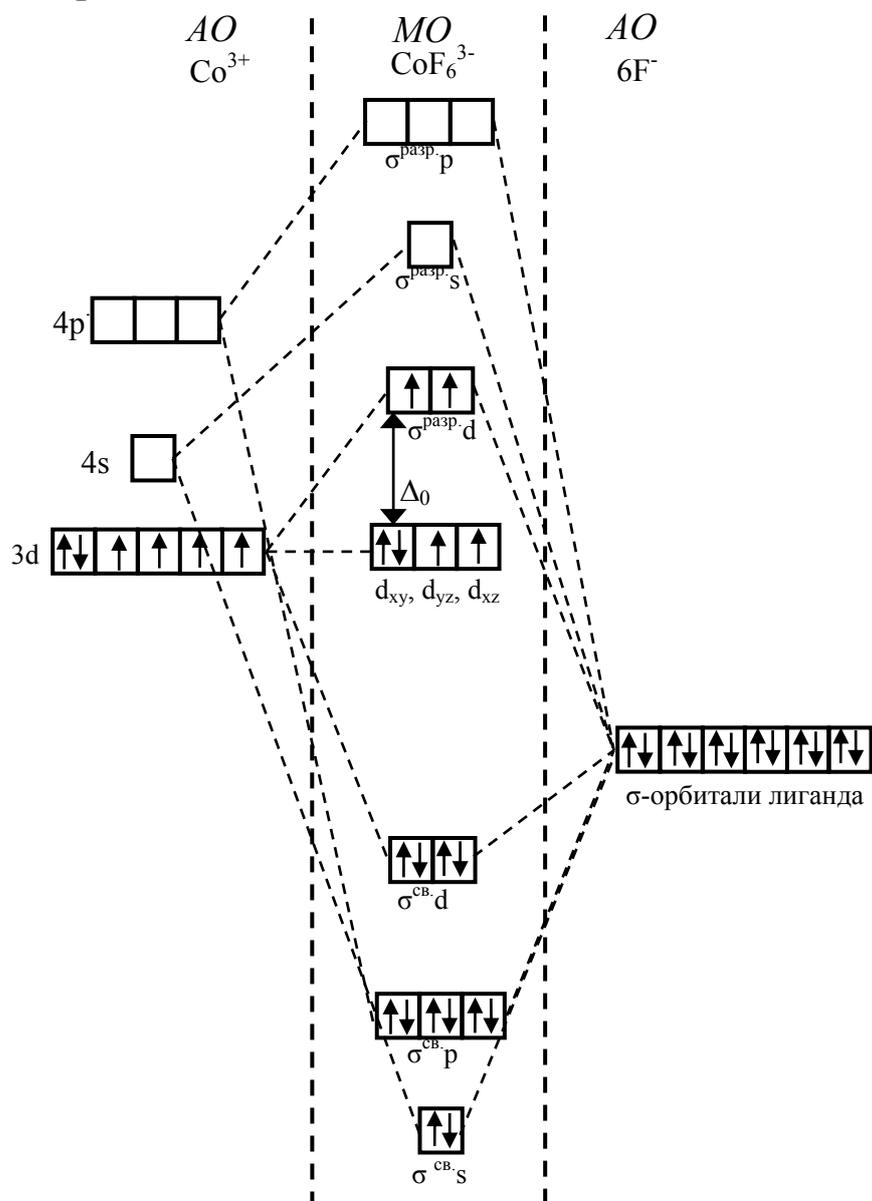


Рис. 7.7. Электронное строение комплексов с октаэдрической конфигурацией в рамках теории делокализованных молекулярных орбиталей

### 7.3. Вопросы и задания

7.3.1. Какая группа  $d$ -АО ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  или  $d_z^2$ ,  $d_x^2 - y^2$ ) участвует в образовании октаэдрических комплексов? Какими пространственными факторами это определяется?

7.3.2. Покажите схемой распределение электронов по валентным орбиталям центрального атома в комплексах: а)  $[\text{PCl}_6]^-$  и  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ ; б)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Какие из них являются внешне- и какие внутриорбитальными?

7.3.3. По каким экспериментальным данным находят число непарных электронов в комплексах? Приведите примеры.

7.3.4. Комплекс  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  в отличие от комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  является непрочным. Объясните причину. Какой из них относится к низкоспиновым?

7.3.5. Катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  имеют в  $d$ -подуровне по шесть электронов ( $d^6$ ), однако их гексааммиакаты различаются значением магнитного момента, который соответственно равен 4,6 и 0. На основании этих данных объясните, почему один из этих комплексов значительно прочнее другого.

7.3.6. Для комплексов  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  укажите их геометрическую конфигурацию и тип гибридизации орбиталей центрального атома. Является ли каждый из них: а) внешне- или внутриорбитальным; б) низко- или высокоспиновым; в) пара- или диамагнитным? Какой из них имеет меньшее значение энергии связи и проявляет окислительные свойства?

7.3.7. К высоко- или низкоспиновым относятся комплексы:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ? Чему должны быть равны их магнитные моменты?

7.3.8. Почему ион  $\text{Cr}^{3+}$  с любыми лигандами образует октаэдрические комплексы только внутриорбитальные и высокоспиновые?

7.3.9. Почему октаэдрические комплексы  $\text{Ni(II)}$  могут быть только высокоспиновыми? Чем объясняется различие в геометрической конфигурации комплексов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ? Какую из них имеет карбонил никеля и чем это определяется?

7.3.10. Комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  - высокоспиновый. Останется ли он таким же после окисления  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{3+}$ ? Объясните.

7.3.11. Покажите тип гибридизации и геометрическую форму комплексных ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  и  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . Чему равны их магнитные моменты?

7.3.12. Тетрааммиакаты  $\text{Pt(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  имеют разную геометрическую конфигурацию, а их тетрациано-комплексы - одинаковую. Как это объяснить?

7.3.13. При образовании низкоспиновых комплексов  $\text{Co(II)}$  спинспаривание осуществляется при возбуждении одного электрона с  $3d$ - на  $4d$ -АО. Как это влияет на подвижность электрона и окислительно-восстановительные свойства комплекса?

7.3.14. Руководствуясь правилом Сиджвика, найдите координационное число для центрального атома в карбонилах хрома, железа и никеля. Напишите их формулы, определите тип гибридизации орбиталей и соответствующую геометрическую конфигурацию каждого комплекса.

7.3.15. Покажите схемой расщепление  $d$ -подуровня центрального атома в октаэдрических и тетраэдрических комплексах. Каким соотношением характеризуются величины  $\Delta_T$  и  $\Delta_O$ ? Чем объясняется различие их значений?

---

7.3.16. Покажите, как для октаэдрических комплексов из уравнений  $E_{d\gamma} - E_{d\epsilon} = \Delta$  и  $2E_{d\gamma} + 3E_{d\epsilon} = 5E_d$  получить равенства:  $E_{d\gamma} - E_{d\epsilon} = 0,6\Delta$  и  $E_d - E_{d\epsilon} = 0,4\Delta$ .

---

## Список литературы

1. Соловьев, Ю. И. История химии / Ю. И. Соловьев, Д. Н. Трифонов, А. Н. Шамин М.: Просвещение, 1984.
2. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон М.: Мир, 1969.
3. Маррел, Дж. Химическая связь / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. М.: Мир, 1980.
4. Кукушкин, Ю. П. Строение атома и химическая связь / Ю. П. Кукушкин, Е. И. Маслов. Л. 1973.
5. Спайс, Дж. Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966.
6. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. Ростов на/Д: Феникс, 1997.
7. Краснов, К. С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1997.
8. Неорганическая химия / под ред. Ю. Д. Третьякова: в 3 т. т. 1. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Академия.
9. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по общей химии / З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов. М.: Высш. шк. 1997.
10. Зайцев, О. С. Задачи и вопросы по химии. М.: Химия, 1985.
11. Любимова, Н. Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. М.: Высш. шк., 1990.
12. Дикерсон, Р. Основные законы химии / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт: в 2 т. М.: Мир, 1982.
13. Романцева, Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. М.: Высш. шк., 1991.

**Сечкарев Борис Алексеевич**  
**Титов Федор Вадимович**

# **ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

**Учебное пособие**

Редактор Е. Л. Наркевич

Подписано к печати 02.03.05. Формат 60×84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Печ. л. 10,0. Тираж 300 экз. Заказ №

---

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».  
650043, Кемерово, ул. Красная, 6.

Отпечатано в типографии издательства «Кузбассвуиздат».  
650043, Кемерово, ул. Ермака, 7.