

Федеральное агентство по образованию
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.С.Громаков

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учебное пособие по химии
для студентов 1 курса
дневной, заочной и дистанционной форм обучения

Казань
2011

УДК 539.19: 541.5(075)

ББК 24

К 78 **Громаков Н.С.** Химическая связь: Учебное пособие по химии для студентов дневной, заочной и дистанционной форм обучения, Казань: КГАСУ, 2011. -60с.

ISBN 5-7829-0133-0

Учебное пособие содержит основной информационный материал, необходимый студентам различных специальностей при изучении темы «Химическая связь». В основу положены лекции на данную тему, читаемые автором в течение ряда лет. Пособие составлено в соответствии с Государственным образовательным стандартом ГОС и программой курса химии. Для организации самостоятельной работы студентов приводятся индивидуальные задания.

Рецензент: доктор химических наук, профессор Н.А.Улахович (Казанский государственный университет)

ISBN 5-7829-0133-0

УДК 539.19: 541.5(075)

ББК 24

© Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2011 г.

© Громаков Н.С., 2011 г.

ВВЕДЕНИЕ

В курсе химии учение о строении вещества, включающее темы «Строение атома» и «Химическая связь», занимает особое место, поскольку на его основе строится понимание природы и поведения различных химических соединений и материалов. Данное пособие посвящено рассмотрению учебных вопросов, необходимых при изучении темы «Химическая связь». Свойства атомов определяются, как известно, их электронным строением. Но для химии не менее важен и другой вопрос - как образуются и чем определяются свойства мельчайших образований вещества - молекул?

Учение о химической связи является центральной проблемой современной химии. Знание природы взаимодействия атомов в молекулах позволяет понять и объяснить многообразие форм химических соединений, их реакционную способность и свойства. В практическом плане это позволяет целенаправленно управлять скоростью химических реакций, создавать материалы с заданными свойствами и др. Кроме чисто практической ценности, подобные знания расширяют кругозор личности, помогают построить целостную и гармоничную картину химических явлений и самой природы вещей, готовят к восприятию новых идей, на которых строится и будет строиться новая технология.

При внимательном анализе окружающего нас мира можно сделать очень важный вывод, а именно: в земной природе практически нет свободных, изолированных атомов, всё вещество находится в связанном состоянии в виде твёрдых и жидких тел, даже в газообразном состоянии вещества существуют в виде молекул (за исключением лишь инертных газов). Почему это происходит? Ответ на этот вопрос даётся в термодинамике – науке, возникшей из наблюдений за природными явлениями. И он только один. Значит так удобнее, выгоднее. Выгоднее с энергетической точки зрения. Объединившись в более сложные образования (молекулы, кристаллы и жидкости) атомы выделяют часть своей энергии, в результате общий запас внутренней энергии системы объединившихся атомов становится меньше, чем у изолированных атомов. Отмеченное является одним из очевидных свойств материи: *самопроизвольно протекают лишь те процессы, которые сопровождаются высвобождением энергии и, соответственно, более устойчивыми являются те состояния материи, в которых она обладает меньшим запасом энергии* (принцип минимума энергии).

Выигрыш энергии при этом может быть различным и в зависимости от его величины различают химическую связь и межмолекулярное взаимодействие.

Химическая связь – это взаимодействие, которое обуславливает образование молекул и кристаллов. Под межмолекулярным взаимодействием понимают взаимодействие между молекулами, которое определяет существование жидкостей и молекулярных кристаллов, отличие реальных газов от идеальных, и проявляется в разнообразных физических явлениях.

Чем обусловлено уменьшение запаса энергии при образовании молекул, какие силы обуславливают взаимодействие между атомами? Какова природа химической связи? Сразу следует подчеркнуть, что никаких особых сил химического взаимодействия не существует. Природа химической связи (при всём её многообразии) – *единая* и обусловлена действием электромагнитных сил. Напомним, что современная физика рассматривает действие в окружающем нас мире только четырёх фундаментальных физических сил: ядерных сильных и ядерных слабых, гравитационных и электромагнитных.

Главную роль в межатомных и межмолекулярных связях играют силы электростатического притяжения противоположно заряженных электронов и ядер атомов. При образовании химической связи меняется характер движения электронов, в первую очередь внешних или валентных, и происходит перераспределение электронной плотности.

В зависимости от характера распределения электронной плотности условно различают 3 типа химической связи:

- 1) ковалентная;
- 2) ионная;
- 3) металлическая.

Основой современного учения о химической связи и строении молекул является квантовая механика. В начале XX в. (после открытия электронов) выяснилось, что классическая физика не в состоянии правильно описать движение электронов в атомах и молекулярных системах и их существование. Новая физическая теория – квантовая механика возникла из квантовой теории Планка – Эйнштейна и последовавших за этим работ де Бройля, Шредингера, Гейзенберга, Дирака и др. Базовым постулатом квантовой механики является уравнение Шредингера, которое играет в квантовой механике такую же и важную роль, что и законы Ньютона в классической механике. Оно также как и основные уравнения классической механики не выводится из более общего уравнения, а постулируется. Правильность уравнений Ньютона, также как и правильность уравнения Шредингера подтверждается согласием с опытом выводов, полученных из этих уравнений. В наиболее лаконичной форме уравнение Шредингера записывается в виде:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

где:

\hat{H} – математический оператор (гамильтониан),

E – полная энергия электрона,

ψ (пси) – волновая функция электрона, отражающая волновой характер его движения (а также амплитуду электронной волны или амплитуду вероятности нахождения электрона в единице объёма).

Решить уравнение Шредингера – это значит найти удовлетворяющую ему волновую функцию ψ , отражающую наиболее вероятное состояние системы. Это состояние характеризуется минимально возможной энергией.

При описании химической связи требуется волновая функция Ψ_{mol} , отражающая характер движения электронов в молекуле. Точное решение уравнения Шредингера для молекул до сих пор не разработано, поскольку не известен аналитический вид уравнения волновой функции ψ электрона в молекуле. Поэтому используют *приближённые* решения, в которых вместо истинной волновой функции ψ применяют так называемые пробные функции. *Пробная функция* может быть угадана, построена на основе химической интуиции или каких-либо умозаключений, затем её можно улучшать, добиваясь, как можно более низких значений энергии E . Минимум энергии соответствует условию образования химической связи (при образовании химической связи должен быть выигрыш энергии). На практике для конструирования МО используют волновые функции атомов, входящих в молекулу. В зависимости от того, каким образом из *атомной орбитали* АО конструируют *молекулярную орбиталь* МО, разработаны различные способы приближённого решения уравнения Шредингера. Из них наиболее развиты и широко используются два основных способа приближённого решения уравнения Шредингера, на основе которых в химии используются два метода описания химической связи:

- 1) метод валентных связей (МВС);
- 2) метод молекулярных орбиталей (ММО).

В своих высших приближениях оба метода дают очень близкие результаты, что свидетельствует о плодотворности, взятых за основу подходов. Изначально же оба метода используют разные приёмы и правила, позволяющие понять особенности строения молекулярных систем.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Впервые принципиальное решение вопроса о природе химической связи было дано на основе квантовой механики в 1927 году. Сразу несколькими учёными были проведены квантово-механические расчёты наиболее простых соединений: молекулярного иона водорода и молекулы водорода. Так, В.Гейтлер и Ф.Лондон выполнили квантово-механический расчёт и получили приближённое решение уравнения Шредингера для молекулы водорода H_2 . В

основу их модели было положено действие только электростатических сил притяжения разноимённых зарядов и отталкивания одноимённых зарядов (показано на рис.1. стрелками с соответствующими координатами). Колебание и движение ядер, а также действие других физических сил (гравитационных, ядерных) принималось несущественным. Предполагалось, что при сближении двух удалённых атомов водорода их электроны, кроме притяжения к собственному ядру: $r(A_1)$ и $r(B_2)$, начинают притягиваться к ядру другого атома: $r(B_1)$ и $r(A_2)$. Наряду с этим между одноимённо заряженными ядрами и электронами возникают также силы отталкивания (продемонстрировано стрелками R_{AB} и r_{12}). При установлении равновесия в действии этих противоположных сил образуется химическая связь, сопровождающаяся образованием молекулы.

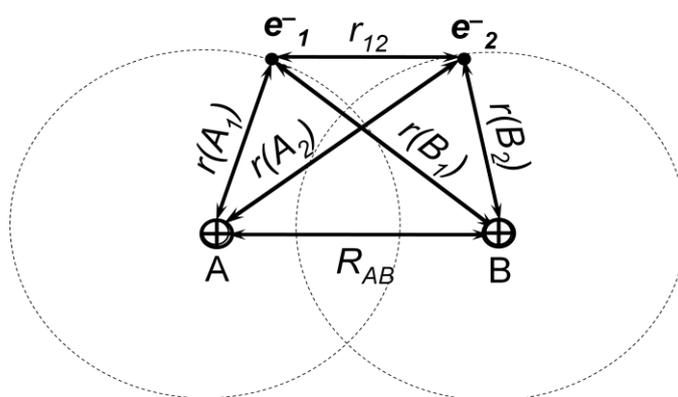


Рис. 1. Модель молекулы водорода H₂:
A и B – ядра атомов; e₁ и e₂ – электроны.

Использованная ими приближённая волновая функция для молекулы водорода $\Psi_{\text{мол}}$ строилась из 1s-атомных орбиталей каждого атома водорода. В нулевом приближении она имела вид, аналогичный функции для атома гелия (записывается как произведение волновых функций двух его электронов: $\Psi = \psi(1)\psi(2)$, здесь цифры 1 и 2 обозначают разные электроны):

$$\Psi_{\text{мол}} = \psi_1(1)\psi_2(2), \quad (1)$$

где:

- $\psi_1(1)$ – атомная орбиталь электрона 1 в поле первого ядра (A);
- $\psi_2(2)$ – атомная орбиталь электрона 2 в поле второго ядра (B).

Одновременно в силу тождественности и неразличимости электронов предполагался возможным обмен электронами между ядрами, приводящий к состоянию той же энергии с функцией:

$$\Psi_{\text{мол}} = \psi_1(2)\psi_2(1). \quad (2)$$

В результате этого обобщённая функция нулевого приближения должна быть линейной комбинацией функций (1) и (2):

$$\Psi_{\text{мол}} = \psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1) \quad (3)$$

В данной функции (функция Гейтлера–Лондона) спины электронов обоих атомов, также как и в атоме гелия, антипараллельны. Если же два атома имеют электроны с параллельными спинами, то система должна описываться другой волновой функцией:

$$\Psi_{\text{мол}} = \psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1) \quad (4)$$

Расчёт изменения потенциальной энергии системы этих двух атомов при их сближении нагляднее продемонстрировать графически (рис.2). Как видно при сближении двух атомов с параллельными спинами (кривая 2) энергия системы монотонно возрастает, и преобладают только силы отталкивания. В этом случае выигрыша энергии не происходит и химическая связь не образуется. Для антипараллельных спинов (кривая 1) минимум на кривой свидетельствует о возникновении химической связи, которую характеризуют такими параметрами как прочность E_0 и длина R_{AB} .

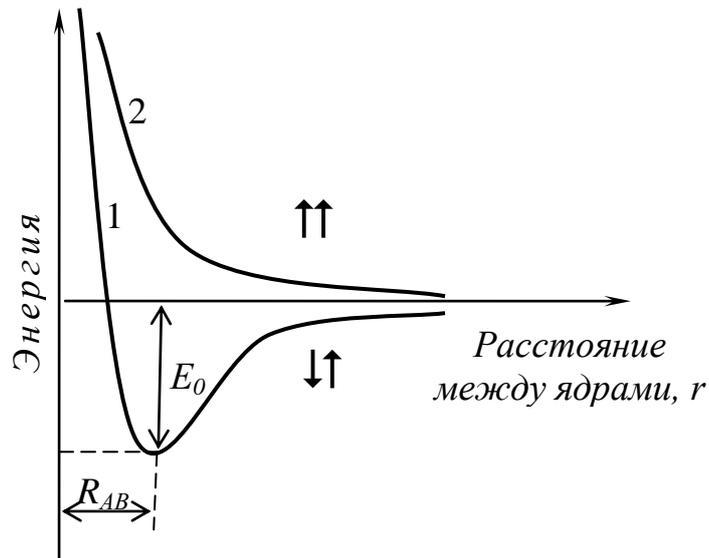


Рис.2. Потенциальные кривые молекулы водорода с антипараллельными (1) и параллельными (2) спинами электронов в зависимости от расстояния между ядрами. (E_0 – энергия связи, R_{AB} – длина связи).

Использование этой функции (3) позволило рассчитать потенциальную кривую молекулы водорода H_2 , найти её минимум E_0 и межъядерное расстояние R_{AB} . Полученные расчётные значения вполне удовлетворительно соответствовали экспериментальным данным (табл.1), что и определило особую значимость самой работы. Из проведённых расчётов следовало также, что межъядерное расстояние R_{AB} в молекуле оказывается меньше суммы орбитальных радиусов атомов $r(A_1)$ и $r(B_2)$, как представлено на рис.1. Это решение получило название «перекрывание электронных облаков». В результате общая

электронная плотность в области между ядрами увеличивается, что и приводит к понижению энергии системы двух атомов и образованию между ними химической связи. Следует отметить, что к перекрыванию электронных облаков нельзя подходить как к механическому сложению. Волновой или квантово-механический характер движения электронов проявляется в том, что электронная плотность увеличивается пропорционально не первой степени, а квадрату волновой функции ψ^2 . При этом меняется характер движения электронов так, что большую часть времени они проводят в области между ядрами. Причиной является стремление к выигрышу (понижению) энергии. В результате повышенная электронная плотность между ядрами, с одной стороны, экранирует их отталкивание друг от друга, а с другой удерживает и притягивает их к себе. Более того, перекрывание электронных облаков приводит к образованию общей пары (спариванию). Свидетельством этому являются диамагнитные свойства молекулярного водорода. Напомним, что все вещества подразделяются на парамагнитные (втягиваются в магнитное поле) и диамагнитные (выталкиваются из магнитного поля). Парамагнетизмом обладают атомы и молекулы, имеющие неспаренные электроны. В диамагнитных же веществах все электроны спарены. Известно, что атомы водорода парамагнитны, а молекулы водорода диамагнитны. Это означает, что при образовании молекулы водорода из атомов их электроны спариваются.

Таким образом было установлено, что образование химической связи возможно только при образовании общей электронной пары из электронов с противоположными (антипараллельными) спинами. Такая химическая связь (двухэлектронная двухцентровая) получила название ковалентной, а такой механизм её образования называется *обменным*, т.к. изначально предполагалась возможность обмена электронами между взаимодействующими атомами.

Ковалентная связь – это связь между двумя атомами посредством образования общих электронных пар.

Таковы главные результаты работы Гейтлера и Лондона, которые получили название первого приближения МВС и легли в основу дальнейших исследований в области теории строения молекул. Было показано, что уравнение Шредингера справедливо не только для атомов, но и для молекул, и является фундаментальным. Также было показано, что химическая связь имеет электрическую природу, т.к. в качестве потенциальной энергии рассматривалась только энергия электростатического взаимодействия ядер и электронов.

По мере развития машинных средств счёта в приближённую волновую функцию Гейтлера и Лондона другими авторами вносились дополнительные члены, учитывающие вклад различных факторов на поведение электронов. Результаты квантово-механических расчётов, несмотря на приближённость самой волновой функции, с высокой точностью соответствовали экспериментальным данным (табл.1).

Результаты квантово-механического расчёта молекулы Н₂.

Авторы	Число членов в уравнении волной функции	r_0 , Å	E, эВ
Гейтлер, Лондон (1927)	2	0,869	3,14
Джеймс, Кулидж (1935)	13	0,740	4,72
Колос, Рутан (1960)	50	0,74127	4,7467
Экспериментальные данные	-	0,74116	4,7466±0,0007

Выводы из работы Гейтлера и Лондона были использованы Слейтером и Полингом для описания строения химических соединений более сложных, чем молекула водорода, и привели к разработке метода валентных связей (МВС).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МВС

1. Химическая (ковалентная) связь является двух электронной и двух центровой, т.е. образуется между двумя атомами посредством общей электронной пары – двух электронов с антипараллельными спинами.
2. Химическая связь образуется в том случае и том направлении, при котором достигается наиболее вероятная (максимальная) степень перекрывания электронных облаков.
3. Из двух химических связей наиболее прочной является та, при которой достигается более высокая степень перекрывания атомных орбиталей АО.

Представление о перекрывании атомных орбиталей позволило ввести понятие **типа ковалентной связи** как различных способов перекрывания АО: σ (сигма), π (пи) и δ (дельта)-связи.

Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью.

Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания) называется π -связью.

Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя лепестками одновременно, называется δ -связью.

Примеры перекрывания АО, приводящие к образованию таких связей, показаны на рисунках 3, 4 и 5.

В образовании σ -связи способны участвовать все известные АО (рис.3). На этом же рисунке показаны примеры возможных неэффективных перекрытий АО (рис.3,б примеры 1 и 2), т.е. не приводящих к образованию связи. Формально они не удовлетворяют определению σ -связи (лобовое перекрывание), фактически это означает, что в подобных случаях не достигается максимум перекрывания облаков и, соответственно «дно потенциальной ямы».

Кроме одинарных связей в молекулах существуют также **кратные** (двойные и тройные) связи. Число связей между атомами называется *кратностью связи*. При этом между двумя атомами возможна только одна σ -связь. Так же как в геометрии между двумя точками можно провести только одну прямую, так и между двумя атомами образование одной сигма-связи (лобовое перекрывание, т.е. вдоль прямой линии, соединяющей два атома) не оставляет свободного пространства для возникновения последующих. Поэтому кратные связи должны образовываться в стороне от этой линии (за счёт бокового перекрывания), образуя связи иного типа: π - и δ -связи (рис. 4 и 5). Как видно из этих рисунков s-орбитали в силу своей симметрии не способны образовывать π - и δ -связи, их образуют p- и d-АО. Образование δ -связей возможно только с участием d-орбиталей и более сложных f-орбиталей.

Из всех типов ковалентной связи наибольшую степень перекрывания и прочность имеют σ -связи, поэтому с точки зрения МВС они первичны и образуются в первую очередь, а π - и δ -связи вторичны и характеризуются меньшей прочностью, чем σ -связь.

Представления МВС о природе химической связи дали возможность объяснить природу валентности и классических структурных формул. Напомним, что *одинарная связь* изображается в структурных формулах одной чёрточкой (валентным штрихом) и символизирует единицу валентности (например, в молекуле водорода Н – Н). Легко представить, что при наложении σ - и π -связей образуется *двойная связь*, например в молекулах кислорода, углекислого газа (диоксида углерода). Двойная связь изображается в схемах двумя чёрточками: $O = O$, $O = C = O$. При наложении двух π -связей на сигма-связь образуется *тройная связь*, например в молекулах азота. Тройная связь изображается тремя чёрточками: $N \equiv N$. С увеличением кратности связи общая прочность химической связи между атомами возрастает, а длина химической связи уменьшается.

Следует отметить, что метод ВС постулирует и рассматривает только ковалентную связь. Связано это с упрощениями, которые изначально были приняты для приближённого решения уравнения Шредингера. К ним же изначально относилась неизменность формы исходных АО (в последующем для расширения возможностей МВС было предусмотрено изменение формы исходных АО в виде их гибридизации).

Приёмы описания строения различных молекул и других молекулярных частиц с помощью метода валентных связей приводятся ниже, наряду с рассмотрением различных механизмов образования и свойств ковалентной связи.

СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.

Простота и наглядность МВС нашли широкое применение в химии, это дало возможность объяснить природу валентности и классических структурных формул, причину высшей валентности, геометрическую конфигурацию или пространственную форму большого числа молекул. Это в свою очередь расширило представления о свойствах ковалентной связи и механизмах её образования.

К свойствам ковалентной связи относят насыщаемость, направленность и поляризуемость.

Насыщаемость – это способность атомов образовывать строго ограниченное число ковалентных связей.

Направленность – это способность атомов образовывать ковалентные связи только в направлении максимального перекрывания АО.

Поляризуемость – это способность ковалентной связи смещаться в сторону более электроотрицательного атома, приводя к полярности связи.

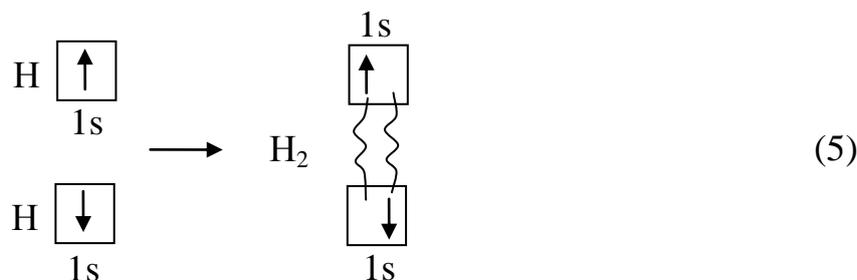
Остановимся на более подробном рассмотрении этих свойств, поскольку они дают основу для практического использования метода ВС в учебном процессе при описании строения и свойств различных химических соединений.

1. Насыщаемость ковалентной связи.

Механизмы образования ковалентной связи.

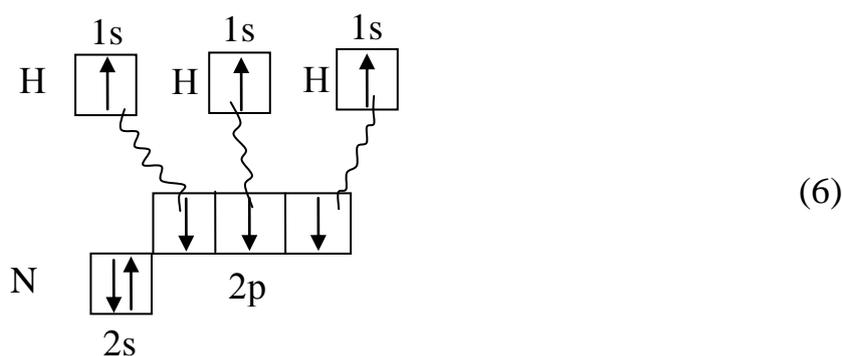
Насыщаемость ковалентной связи связана с наличием у каждого конкретного атома строго определённого числа валентных электронов и числа валентных атомных орбиталей, что и определяет предельное число образуемых им ковалентных связей. Рассмотрим на примерах как с помощью метода ВС демонстрируется образование различных химических соединений.

Так, образование молекулы водорода H_2 можно показать в виде схемы:

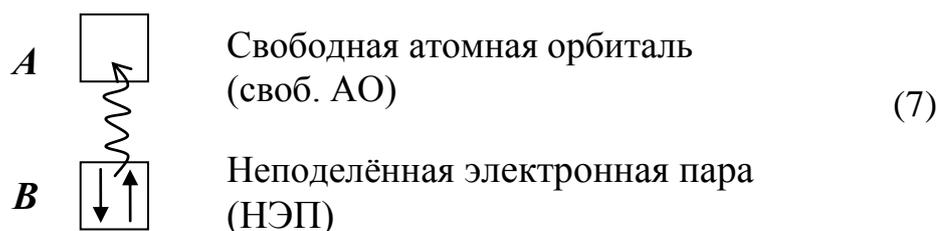


В учебниках подобные схемы обычно не приводятся, но их применение вполне обосновано в силу наглядности и относительной простоты. Слева на схеме приведены исходные атомы водорода. Наличие у них на 1s-орбиталях по одному электрону делает возможным образование ковалентной связи по обменному механизму (при условии антипараллельности их спинов). Справа демонстрируется образуемая ими молекула водорода. Волнистые линии на схеме 5 показывают, что каждый из двух электронов в результате «спаривания» движется в силовом поле двух ядер и может, осуществляя химическую связь, занимать место в квантовых ячейках обоих атомов. В последующем обобщении пары электронов будем показывать *одной* волнистой линией. Поскольку в состав атома водорода входит только один электрон и его валентный уровень состоит из одной АО (1s), это объясняет одновалентность водорода в его соединениях.

В качестве второго примера рассмотрим описание молекулы аммиака NH_3 , в состав которой, наряду с тремя атомами водорода, входит атом азота, у которого валентность в данном соединении определяется числом неспаренных валентных электронов:



Напомним, что представленный выше способ получил название *обменного механизма* образования ковалентной связи, когда каждый атом предоставляет на связь по одному неспаренному электрону. Однако в методе ВС нет ограничений, налагаемых на «происхождение» общей электронной пары между атомами. Возможен и иной, *донорно-акцепторный механизм* образования ковалентной связи, когда один из партнёров предоставляет для её образования не один электрон, а готовую пару электронов (неподелённую электронную пару НЭП), а второй – только свободную орбиталь:



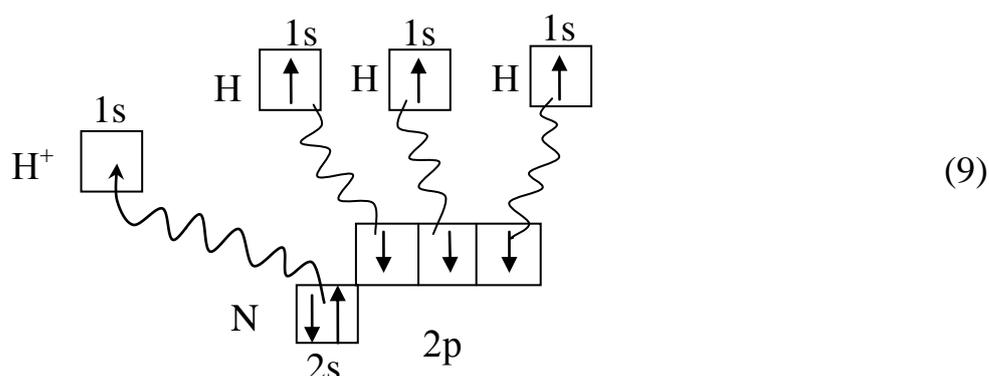
В рассмотренном примере атом **B** является *донором* электронной пары, а атом **A** – *акцептором*.

Примером вещества (атома) с НЭП является представленный на схеме 6 атом азота в молекуле аммиака. Это позволяет ему участвовать в образовании ещё одной ковалентной связи в качестве донора электронной пары.

В качестве атома-акцептора может служить, например, положительный ион водорода H^+ , вообще лишённый электронов. Его незаполненная $1s$ -орбиталь (свободная АО) показывается следующим образом:



Поэтому между молекулой аммиака NH_3 и ионом водорода H^+ возможно взаимодействие по донорно-акцепторному механизму; НЭП атома азота становится общей для двух атомов, возникает ковалентная связь, в результате чего образуется катион аммония NH_4^+ :



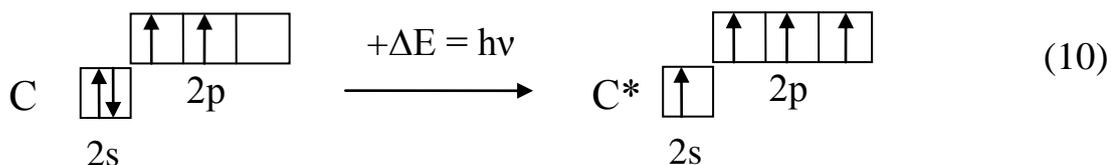
Известно, что все четыре связи N–H в молекулярном ионе аммония равноценны. Из этого следует, что связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, не отличается по своим свойствам от ковалентной связи, образованной по обменному механизму. Таким образом, максимальное число ковалентных связей, образуемых атомом азота, равно четырём.

Характерным примером веществ, в которых ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму, являются *комплексные соединения*.

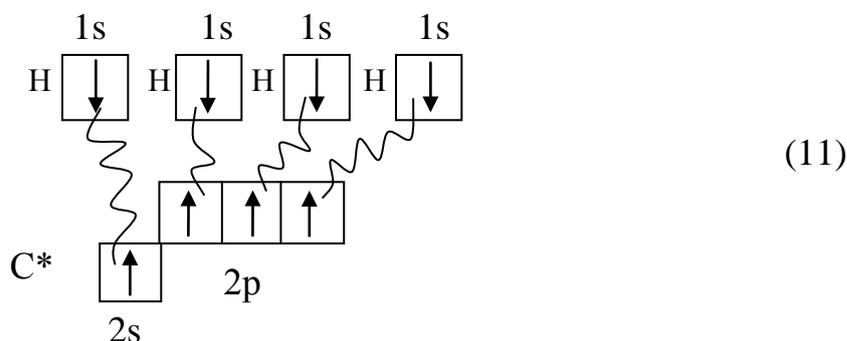
Нормальное и возбуждённое состояние атома. В тех случаях, когда число связей образуемых атомом превышает рассмотренные выше способы, метод ВС предусматривает использование *возбуждённого* состояния атома. В нормальном состоянии атома все его электроны располагаются на АО, не нарушая принцип минимума энергии, принцип Паули и правило Гунда. Возбуждённое состояние связано с поглощением атомом квантов энергии $\Delta E = h\nu$ и переходом электронов на более высокие орбитали вплоть до полного отрыва от атома (ионизации). В методе ВС возбуждённое состояние атома рассматривается для расширения его валентных возможностей. Последнее связано с

распариванием путём перехода одного или нескольких валентных электронов на свободные АО более высоких подуровней в пределах внешнего уровня. В соответствии с принципом минимума энергии это невыгодно и требует затрат энергии. Кажущееся противоречие объясняется тем, что распаренные электроны приобретают возможность образовывать новые химические связи, а это сопровождается выделением энергии. При этом затраты энергии на переход в возбуждённое состояние должны компенсироваться общим выигрышем энергии за счёт образования новых связей. Если этого не происходит, то возбуждённое состояние энергетически не выгодно и новые связи возникать не будут. Игнорирование этого факта является одной из наиболее типичных ошибок студентов. Энергетически выгодным является переход только валентных электронов и только в пределах валентного уровня.

Рассмотрим несколько наглядных примеров. Так, объяснить образование молекулы метана CH_4 с помощью МВС без привлечения возбуждённого состояния невозможно. В нормальном состоянии атом углерода, как показано на схеме 10, содержит только два неспаренных электрона, тогда как их требуется четыре. Переход атомов в возбуждённое состояние обычно отражают следующей схемой, в которой возбуждённое состояние отмечается звёздочкой у символа химического элемента:



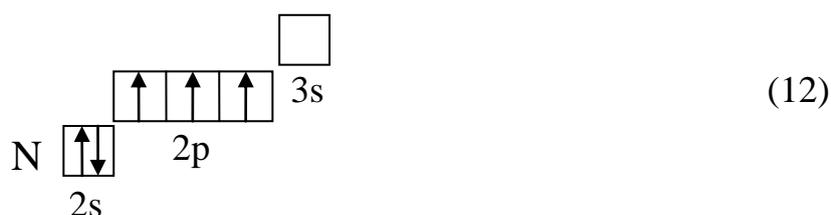
В возбуждённом состоянии атом углерода имеет во внешнем слое необходимые четыре неспаренных электрона, что позволяет показать образование молекулы CH_4 с помощью схемы 11.



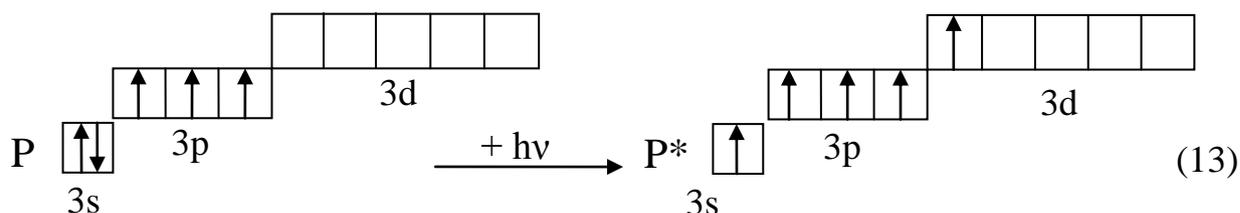
Из представленной схемы видно также, что валентные возможности атома углерода на этом исчерпаны. Его максимальная ковалентность равна четырём, соответствует номеру группы Периодической системы элементов (ПСЭ) и определена как числом валентных электронов, так и числом валент-

ных АО. Напомним, что в данном примере распаривание 2s-электронов связано с переходом одного из них на более высокий подуровень.

Другой пример касается различных валентных возможностей атомов азота и фосфора. Оба элемента входят в 5-ую группу ПСЭ, являются электронными аналогами, но азот в отличие от фосфора соединений типа PF_5 не образует. Это связано с отсутствием у атомов азота свободных орбиталей во внешнем слое (см. схема 12). Его валентный уровень как элемента 2-ого периода состоит из 2s и 2p орбиталей и переход электронов на следующий энергетический уровень, хотя бы в состояние 3s, с целью увеличения ковалентности оказывается энергетически не выгодным.



Тогда как у атома фосфора наличие во внешнем слое свободных 3d-орбиталей позволяет объяснить компенсацию затрат на возбуждение в пределах валентного уровня за счёт возникновения новых связей (см. схема 13).



Таким образом, используя неспаренные электроны в нормальном или возбуждённом состоянии атомов (обменный механизм), а также НЭП и свободные АО (донорно-акцепторный механизм), можно показать образование многих химических соединений. В любом случае число валентных орбиталей атомов ограничено и этим объясняется *насыщаемость* ковалентной связи.

2. Направленность ковалентной связи. Гибридизация атомных орбиталей. Геометрическая конфигурация молекул.

Направленность ковалентной связи определяет взаимное пространственное расположение атомов в молекуле и её геометрическую форму или *конфигурацию*. Следует отметить, что первоначальные представления МВС о неизменности формы АО часто не могли предсказать геометрическую конфигурацию реальных молекул. Опыт свидетельствовал о том, что молекулы обычно обладают определённым типом симметрии, а ковалентные связи, об-

разовавшиеся с участием АО разного типа, становятся неразличимыми. Поскольку образование ковалентной связи сопровождается изменением характера движения электронов, то это должно приводить и к изменению формы исходных электронных облаков. Для решения этой проблемы Л.Полинг и Слейтер выдвинули идею о *гибридизации атомных орбиталей*.

Гибридизация АО – это условный математический приём, заключающийся в усреднении энергии и формы разных АО одного атома.

Для химиков идея о гибридизации АО оказалась чрезвычайно удачной и наглядной. С учётом накопленного опыта были сформулированы *основные положения и условия гибридизации АО*.

- 1) В гибридизации участвуют энергетически близкие АО, обязательно разного типа (s, p и/или d), причём участие s-орбиталей обязательно.
- 2) Число *гибридных орбиталей* ГО равно числу исходных АО.
- 3) Тип гибридизации и гибридные орбитали обозначают символами исходных АО с указанием их числа: **sp** «эс-пэ»; **sp²** «эс-пэ-два»; **sp³** «эс-пэ-три»; **sp²d** «эс-пэ-два-дэ»; **sp³d** «эс-пэ-три-дэ»; **sp³d²** «эс-пэ-три-дэ-два».
- 4) Гибридные орбитали имеют одинаковую форму, энергию и располагаются в пространстве строго симметрично в стремлении к минимуму энергии и с сохранением элементов симметрии исходного набора. Графическое изображение ГО представляется следующим образом:



- 5) В гибридизации могут участвовать как электроны, образующие σ -связи, так и неподелённые электронные пары НЭП. Гибридные орбитали в силу своей симметрии могут образовывать только сигма связи. При наличии в молекулах π -связей их образуют «чистые» негибридные p- и d-АО.

Типы гибридизации и геометрическая конфигурация молекул.

В гибридизации может принимать участие разное число АО разного типа. Обычно от 2 до 6. Рассмотрим наиболее типичные случаи.

sp-гибридизация имеет место при участии двух орбиталей: одной s- и одной p- атомных орбиталей. При этом в соответствии с условиями гибридизации должны образоваться две равноценные и симметрично расположенные в пространстве, как это представлено на рис. 6, sp-гибридные орбитали.

Такой тип гибридизации имеют атомы углерода в CO₂, ацетилене C₂H₂ и ряде органических соединений с тройной связью. Из неорганических соединений **sp-гибридизация** возможна для соединений бериллия и других элементов 2-ой группы ПСЭ. В качестве примера методически удобнее рассмотреть образование гидроксида бериллия BeH₂. В нормальном состоянии атом бериллия

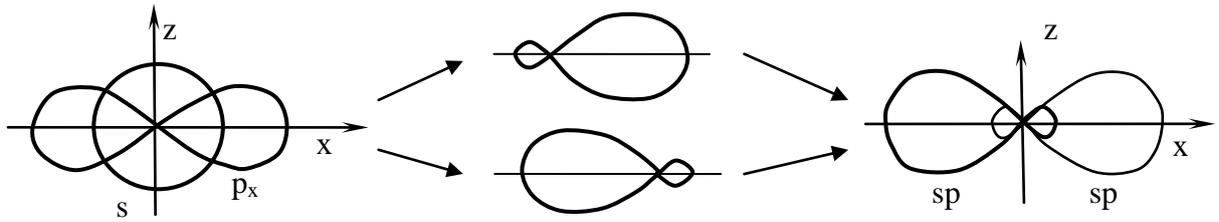
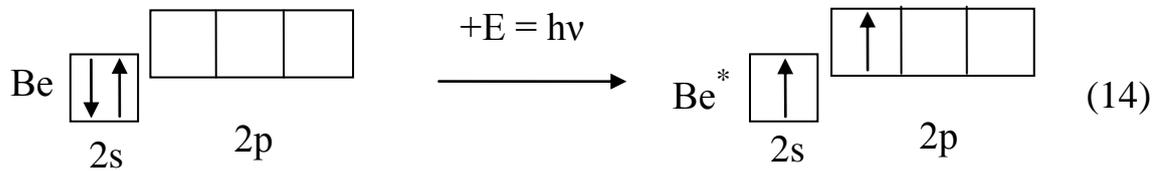
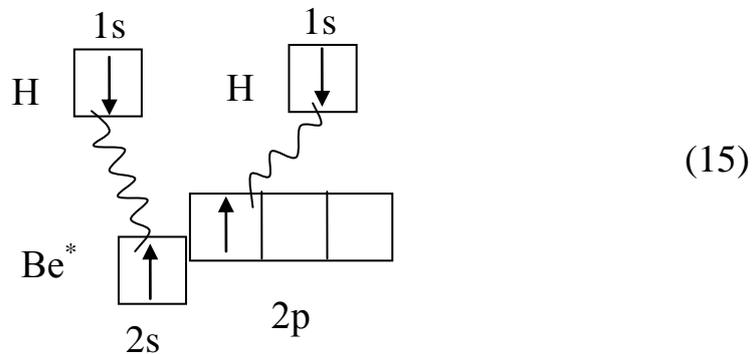


Рис.6. Получение и расположение sp-гибридных орбиталей.

(схема 14) не содержит неспаренных электронов, оба его валентных 2s-электрона спарены и не могут участвовать в образовании сразу двух ковалентных связей. Для этого требуется переход атома Be в возбуждённое состояние:



В возбуждённом состоянии атом бериллия имеет во внешнем слое два неспаренных электрона, что позволяет показать образование молекул типа BeX_2 следующим образом:



В случае образования отдельных молекул типа BeX_2 они должны иметь линейную форму (рис.7) и одинаковую прочность связей.

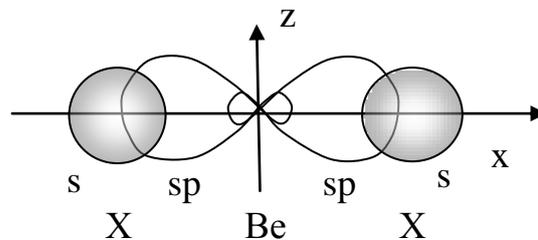


Рис.7. Схема образования связей в молекуле BeX_2 .

sp^2 -гибридизация имеет место при участии трёх орбиталей: одной s- и двух p-орбиталей. При этом образуются три равноценные и симметричные sp^2 -гибридные орбитали. Поскольку две p-орбитали всегда располагаются в одной плоскости, то данный тип симметрии определит расположение всех трёх гибридных орбиталей в одной плоскости с валентными углами 120° (рис.8).

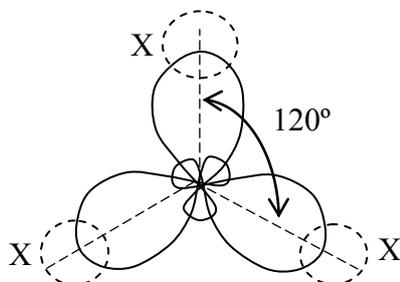
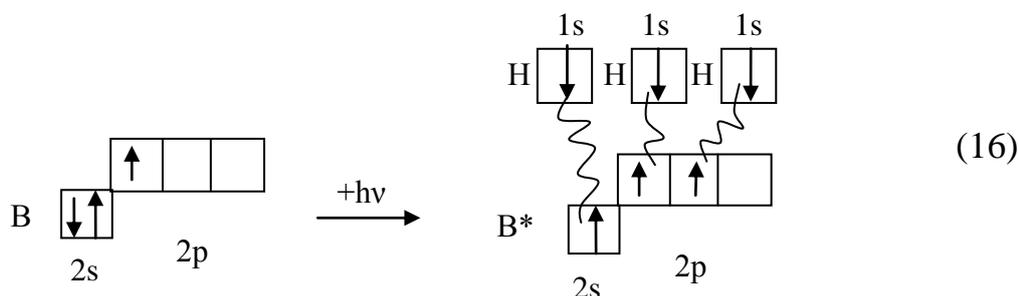


Рис.8. Взаимное расположение sp^2 -гибридных облаков и схема образования связей в молекуле BX_3 .

Для удобства в качестве примера рассмотрим также псевдоводородное соединение бора в виде BH_3 . Поскольку в нормальном состоянии атом бора содержит только один неспаренный электрон вместо необходимых трёх, то необходимо перевести атом бора в возбуждённое состояние:



Исходя из представленной выше схемы (16), делается вывод, что при образовании молекул типа BX_3 имеет место sp^2 -гибридизация, поэтому они будут иметь форму правильного треугольника (рис.8) и все связи В–Х будут равноценны.

Такой тип гибридизации имеет место в непредельных органических соединениях с двойной связью, а также у некоторых соединениях элементов 3-ей группы ПСЭ.

При **sp^3 -гибридизации** требуется участие одной s- и трёх p-орбиталей. В этом случае образуются четыре одинаковых sp^3 -ГО. Поскольку три p-орбитали располагаются в пространстве, то и расположение ГО будет пространственным, направленным в силу симметрии к вершинам соответствующей правильной объёмной фигуры – тетраэдра.

Такой тип гибридизации имеет место, например, в возбужденном атоме углерода при образовании молекулы метана CH_4 (схемы 10 и 11), имеющей тетраэдрическую конфигурацию (рис.9).

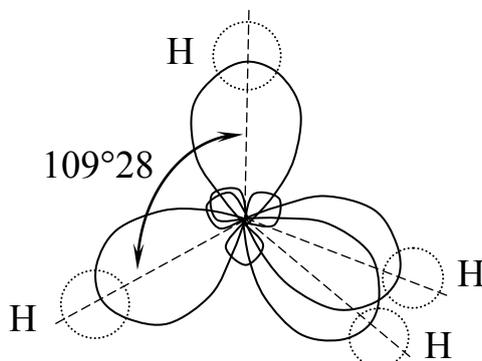


Рис.9. Взаимное расположение sp^3 -ГО и схема образования связей в молекуле CH_4 .

У элементов третьего и более высоких периодов в гибридизации способны участвовать и d-орбитали. Наиболее типичными являются sp^3d^2 – гибридизация, реже sp^2d и sp^3d , предполагается существование и более экзотических случаев гибридизации.

Так, четыре sp^2d -ГО образуют плоский набор (квадрат), поскольку исходные p-АО и d-АО лежат в одной плоскости и направлены под 90° . Пять sp^3d -ГО и шесть sp^3d^2 -ГО имеют уже объёмную пространственную симметрию и направлены к вершинам соответствующих бипирамид: тригональной (треугольной) и правильной тетрагональной (октаэдра).

Таблица 2.

Тип гибридизации и пространственная конфигурация молекул

Тип гибридизации	sp	sp^2	sp^3	sp^2d (dsp^2)	sp^3d	sp^3d^2 (d^2sp^3)
Направление ГО от ядра атома						
Валентный угол между ГО	180°	все 120°	все 109°	все 90°	три угла по 120° шесть углов по 90°	все по 90°
Пример	CO_2 , C_2H_2	CO_3^{2-} , BCl_3	CH_4 , NH_4^+	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	PCl_5	SF_6
Конфигурация молекулы	линейная	плоская треугольная	тетраэдр	квадрат	тригональная бипирамида	октаэдр

В таблице 2 приводятся примеры, позволяющие наиболее наглядно связать основные типы гибридизации и пространственное расположение гибридных орбиталей, определяющее конфигурацию молекул.

Молекулы с неподелёнными электронными парами (НЭП).

Характерной особенностью рассмотренных выше примеров является то, что в них все гибридные орбитали участвуют в образовании σ -связей. Вместе с тем имеется немало случаев, когда не все из гибридных электронов образуют σ -связи, например, молекулы типа NH_3 наряду со связывающими электронами содержат неподелённые электронные пары НЭП (см. схему 6). Принципиального значения этот факт не имеет, но следует обратить внимание на следующую методическую особенность.

Во всех случаях **геометрическая конфигурация молекулы определяется составляющими её атомами, независимо от наличия НЭП.**

Для наглядности рассмотрим примеры, представленные на рис.10. Это молекулы метана, аммиака и воды. Их центральные атомы имеют один тип гибридизации (sp^3), но сами молекулы, имея разное число атомов в своём составе, обладают разной геометрической формой. Так молекула метана CH_4 имеет форму тетраэдра (без НЭП), молекула аммиака NH_3 – треугольной пирамиды (одна НЭП), а форма молекулы воды H_2O угловая (две НЭП). Неподе-

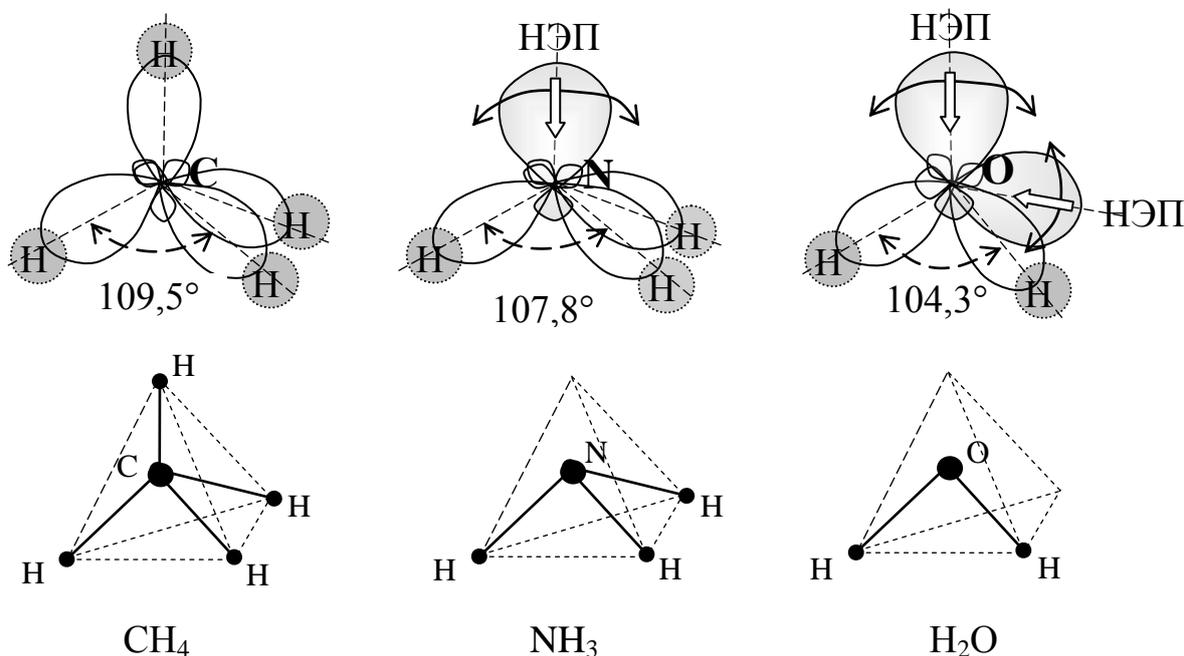


Рис.10. Форма молекул и влияние НЭП на величину валентного угла в молекуле (на примере sp^3 -гибридизации).

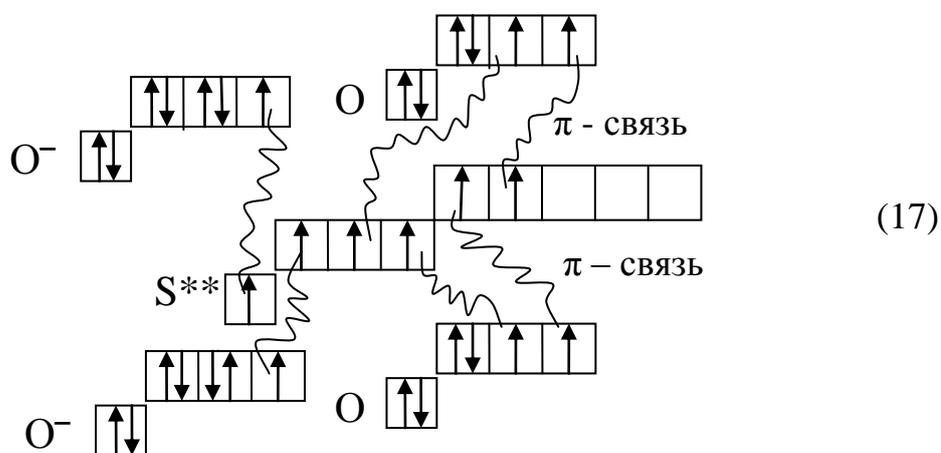
лённые электронные пары в молекулах аммиака и воды вершинами геометрической фигуры не являются. Вместе с тем они влияют на величину валентных

углов в этих молекулах. Экспериментально установлено, что валентные углы в метане составляют $109,5^\circ$, аммиаке – $107,8^\circ$, а воде – $104,3^\circ$. Влияние НЭП проявляется в том, что они в отличие от связывающих (поделённых) электронных пар принадлежит не двум, а одному атому. Притягиваясь только к одному ядру, как это показано на рис.10, НЭП занимает в непосредственной близости от него 'большой объём, чем связывающая электронная пара, растянутая в поле действия двух ядер. Таким образом, требуя 'большого пространства, НЭП отталкивает от себя соседние электронные облака, приводя к уменьшению валентного угла между атомами. С увеличением числа НЭП у центрального атома величина валентного угла в указанных молекулах снижается сначала от $109,5$ до $107,8$, а затем до $104,3^\circ$.

Молекулы с π -связями.

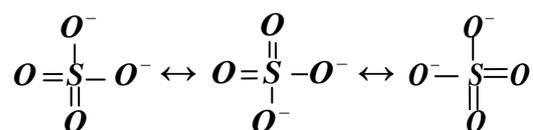
Вопрос о строении молекул и молекулярных ионов с π -связями в учебной литературе при изучении метода ВС, как правило, подробно не раскрывается. Даются только готовые формы. Вместе с тем это важно для понимания основ метода и его осмысленного применения в учебном процессе. Здесь важно отметить, что электроны, участвующие в образовании π -связей, гибридизации не подвергаются. Поясним на основе следующих рассуждений. Как видно из рис.4 образование π -связи происходит в результате бокового перекрытия p - или d -орбиталей, поскольку пространство по прямой занято σ -связью. При этом π -связь образуется в плоскости, проходящей через её ось симметрии, поэтому изменение валентных углов между σ -связями в случае гибридизации АО, не должно отразиться на прочности π -связи. С другой стороны форма гибридных орбиталей не предназначена для образования π -связи. Поэтому, если электроны образующие π -связи будут участвовать в гибридизации, то они этой возможности должны лишиться, что энергетически невыгодно.

Приведём в качестве типичного, хотя и достаточно громоздкого, примера строение молекулярного иона SO_4^{2-} :

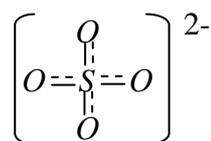


Отметим, что атом серы в сульфат-ионе находится в предельно-возбуждённом состоянии, обеспечивающим с позиций МВС максимальную ковалентность серы. Кислород в составе сульфат-иона представлен на схеме 17 в виде двух атомов, образующих по две связи (σ - и π -), и двух ионов O^- , образующих только σ -связь (на схеме 17 буквами указаны только π -связи). Как видно из шести ковалентных связей серы четыре σ - и две π -связи. Для удобства предпочтение в образовании π -связей отдано d -электронам, как наиболее приспособленным к образованию этой связи. Таким образом, в гибридизации могут участвовать только четыре электрона (при отсутствии НЭП это число электронов, образующих σ -связи). Из этого легко определить тип гибридизации АО серы как sp^3 и тетраэдрическую конфигурацию сульфат-иона.

В представленном примере метод ВС как бы «расшифровывает» классическую структурную формулу: каждый валентный штрих эквивалентен одной связывающей электронной паре. Однако экспериментальные данные не позволяют чётко определить: какому из атомов кислорода принадлежит двойная связь? Предполагается, что π -связь может перемещаться от атома к атому, образуя несколько равновероятных валентных схем. Ниже показаны возможные структурные формулы сульфат-иона в зависимости от способа локализации двойных и одинарных связей:



Все связи практически эквивалентны, а π -связи как бы делокализованы по всему молекулярному иону. В подобных случаях делокализованные связи в структурных формулах обозначаются *пунктирными линиями* типа:



Существует немало соединений с подобной делокализацией электронов, строение которых можно отразить несколькими классическими формулами. К их числу относятся органические соединения с сопряжёнными непердельными связями, ароматические соединения и др. Примером таких соединений являются также молекулярные ионы типа SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- и др.

Таковы наиболее общие представления метода ВС о направленности ковалентной связи и геометрической конфигурации молекул.

3. Поляризуемость ковалентной связи.

Ионная связь.

Поляризуемость ковалентной связи и её полярность определяют многие свойства и поведение веществ, кроме того, знание этого вопроса позволяет

продемонстрировать единство природы химической связи, понять относительность деления на её типы, и логично перейти к рассмотрению *ионной связи*.

Ковалентная связь бывает полярной и неполярной. Полярность ковалентной связи связана с неравномерностью распределения электронной плотности между атомами в молекуле. В этом случае условные центры положительного и отрицательного зарядов вдоль связи не совпадают. Мерой полярности является дипольный момент (μ), равный произведению эффективного заряда (q) на длину связи (ℓ):

$$\mu = q \cdot \ell \quad (18)$$

Электрические заряды имеют величину порядка 10^{-10} эл. ст. ед., а расстояния между ядрами соседних атомов – 10^{-8} см ($1 - 3 \text{ \AA}$). Обычно величину дипольного момента выражают в дебаях (D): $1D = 10^{-18}$ эл.-ст. ед.·см. Для связей с различной полярностью величина μ может принимать значения от 0 до $10D$.

Полярность связи обусловлена различной электроотрицательностью атомов χ , т.е. способностью связанных атомов притягивать на себя электроны, осуществляющие связь. На появление или изменение полярности (поляризация) между одними и теми же атомами или молекулы в целом, могут также оказывать влияние внешние электрические поля любого происхождения. По степени поляризации химическую связь подразделяют на:

- 1) неполярную. Нет поляризации ($\mu = 0$), связанные атомы характеризуются одинаковой электроотрицательностью, типа H_2 , O_2 , Cl_2 и т.д.
- 2) полярную. Средняя поляризация, связанные атомы характеризуются различной электроотрицательностью и размерами, типа $H-Cl$, $H-O$ и др.
- 3) ионную. Сильная поляризация, случай предельной поляризации ковалентной связи, когда связывающее электронное облако (практически) полностью смещено на АО более электроотрицательного атома. Имеет место *ионизация* ковалентной связи.

В качестве примера рассмотрим ковалентную связь в молекуле хлороводорода HCl . Связь образована атомами разных элементов, атом хлора имеет и более высокую электроотрицательность и радиус, чем атом водорода. Это означает, что электронная пара смещена в сторону атома хлора $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$, в результате чего атомы приобретают «эффективные заряды», меньшие единицы. В этом случае и сама молекула становится полярной. Экспериментально установлено, что молекула хлороводорода обладает дипольным моментом $\mu_{\text{эксп}} = 1,03D$ при длине связи $\ell = 1,275 \text{ \AA}$. Если бы атом хлора в молекуле HCl целиком завладел общей электронной парой, то он должен был бы превратиться в отрицательный ион Cl^- , а атом водорода, полностью лишившись своего электрона, - в положительный ион H^+ . Процесс ионизации можно представить схемой:



В этом случае при той же длине связи ℓ и единичном заряде электрона ($4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.) величина $\mu_{\text{ион}} = q \cdot \ell$ составит $6,11D$. Отсюда эффективный заряд атомов можно рассчитать как долю (в %) от заряда электрона:

$$\delta = \frac{\mu_{\text{эксп}}}{\mu_{\text{ион}}} \cdot 100\% = \frac{1,03}{6,11} \cdot 100\% = 17\%. \quad (19)$$

Полученная величина называется *степенью ионности* связи.

В общем случае ковалентная связь тем полярнее и тем выше её степень ионности, чем больше разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ участвующих в ней атомов.



Рис. 11.1. Зависимость степени ионности связи δ от разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ элементов связанных атомов.

Но как показывают расчёты, аналогичные представленному выше, чисто ионной связи с долей ионности 100% практически не существует. Из рис.11.1 видно, что 100%-ная ионная связь возможна только при $\Delta\chi = 3,5$. Это означает, что лишь во фторидах цезия и франция можно ожидать почти чисто ионных связей. Условно принято считать химические связи с долей ионности выше 50% ионными, а ниже — ковалентными.

Ионная связь отличается от ковалентной рядом качественных особенностей. К её свойствам относятся *неспецифичность*, *ненасыщаемость* и *ненаправленность*.

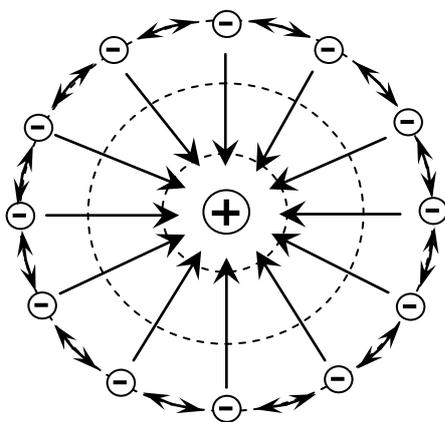


Рис. 11.2. Взаимодействие ионов в сферическом поле центрального противоиона.

В чисто ионном соединении каждый ион, как точечный электрический заряд, имеет равномерно распределённое во всех направлениях силовое электрическое поле и притягивает к себе независимо от направления практически неограниченное число любых противоположных ионов (рис.11.2). Это и характеризует неспецифичность, ненасыщаемость и ненаправленность ионной связи. Энергетически наиболее выгодно, чтобы каждый ион был окружён максимальным числом противоположных ионов. Однако из-за отталкивания одноимённых ионов устойчивость систе-

мы ионов достигается лишь при определённой взаимной координации, которая может быть охарактеризована *координационным числом*. Координационное число иона (к.ч.) показывает: сколько ближайших соседей находится в его окружении. Величина координационного числа зависит только от соотношения размеров ионов разного заряда, не зависит от их природы и величины самих зарядов. Если отношение радиусов катиона и аниона находится в пределах $0,41 \div 0,73$, имеет место октаэдрическая координация ионов с к.ч.=6, при отношении $0,73 \div 1,37$ – кубическая координация ионов с к.ч. = 8 (рис. 11.3).

Таким образом, ионная связь может рассматриваться как случай пре-

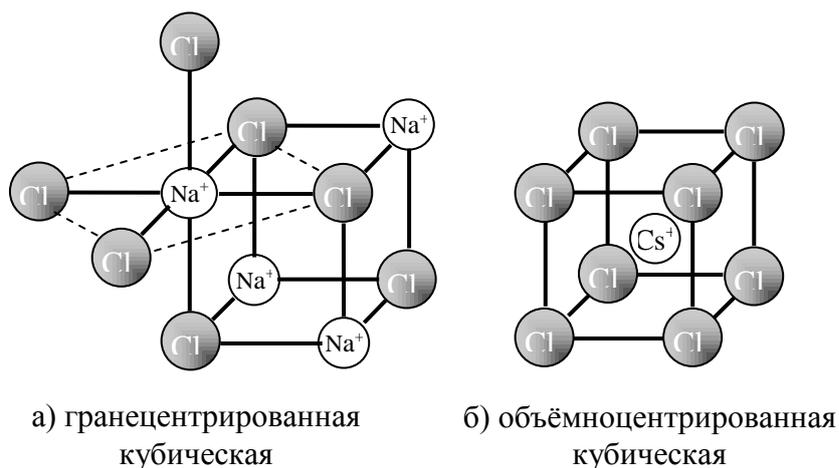


Рис. 11.3. Кристаллические решётки ионных веществ и взаимная координация ионов.

дельно поляризованной ковалентной связи. Ещё одной особенностью соединений с ионными связями является то, что они не образуют молекул. В конденсированном состоянии (твёрдом или жидком) все ионы связаны между собой общими электростатическими силами, образуя единую фазу с очень большим числом ионов. Однако для простоты их формулы пишутся так же, как и формулы молекулярных соединений, исходя из наименьшего общего кратного. Например, в кристаллах хлорида натрия каждый ион Na⁺ окружён 6 ионами Cl⁻, расположенными в вершинах октаэдра, и наоборот (рис. 11.3). В целом же число тех и других ионов, образующих тот или иной кристалл хлорида натрия, практически одинаково. Это используется для записи формулы как NaCl.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Метод валентных связей оказался исторически первым способом приближённого решения уравнения Шредингера для химической связи. Он привлек особое внимание химиков из-за наглядного обоснования идеи электронных пар с насыщением валентностей. Одновременно с ним был заложен другой подход к объяснению и расчёту химической связи, получивший название метод молекулярных орбиталей (ММО). В отличие от двухэлектронных двухцентровых орбиталей в методе ВС, метод молекулярных орбиталей исходит из волновых функций отдельных электронов в многоатомной молекуле. Считается, что каждый электрон в молекуле находится на определённой многоцентровой молекулярной орбитали. Основы ММО были заложены в 1927-29 гг. Р.Малликеном, Ф.Гундом, Р.Ленард-Джонсом и др.

Основные положения метода МО:

1. При образовании молекулы из отдельных атомов их электроны переходят с атомных орбиталей АО на молекулярные орбитали МО. (Принципиальное отличие в том, что при возникновении химической связи каждый электрон принадлежит всей молекуле в целом и движется в поле действия всех её ядер и электронов).
2. Молекулярные орбитали являются *многоцентровыми*, т.е. электрон любого из атомов, входящих в молекулу, рассматривается в поле действия всех её ядер.
3. Молекулярные орбитали также как и АО характеризуются тремя квантовыми числами: главным n , побочным ℓ , магнитным m_ℓ ; определяющими их энергию, число и ориентацию в пространстве. Для обозначения МО используют буквы греческого алфавита, сходные с латинскими буквами, принятыми для обозначения АО:

АО	s	p	d	f
МО	σ	π	δ	ϕ

4. Заполнение молекулярных орбиталей МО электронами подчиняется тем же принципам, что и атомных орбиталей АО:
 - а) принцип минимума энергии;
 - б) принцип Паули;
 - в) правило Гунда.

Метод ЛКАО-МО

Принцип линейной комбинации АО

Имеются различные варианты метода молекулярных орбиталей. Из них наиболее широко используется метод, в котором молекулярные одноэлектронные волновые функции берутся как линейные комбинации волновых функций электронов в атомах, из которых образована молекула. Этот метод получил сокращённое обозначение МО ЛКАО, по начальным буквам слов «молекулярная орбиталь – есть линейная комбинация атомных орбиталей». Принцип линейной комбинации АО в данном случае подразумевает конструирование молекулярных орбиталей МО путём сложения и вычитания волновых функций электронов исходных АО.

Рассмотрим для начала наиболее простой случай, когда молекулярная орбиталь составляется из двух атомных орбиталей одинаковых атомов (при образовании молекулы водорода или молекулы из двух водородоподобных атомов А и В). В качестве исходных АО используются $1s$ орбитали основного состояния атомов водорода.

Линейная комбинация двух s -орбиталей даёт столько же молекулярных орбиталей МО, волновые функции которых записываются в виде:

$$\psi^+ = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \text{и} \quad \psi^- = c_1\psi_1 - c_2\psi_2, \quad (20)$$

где:

c_1 и c_2 – вариационные коэффициенты, определяющие долю участия тех или иных АО в построении МО. В общем случае коэффициенты принимают значения, лежащие в интервале от -1 до $+1$.

ψ_1 и ψ_2 – волновые функции электронов в атомах А и В (АО атомов водорода).

ψ^+ – волновая функция, полученная сложением исходных АО и называемая связывающей МО.

ψ^- – волновая функция, полученная вычитанием исходных АО и называемая разрыхляющей МО.

На примере образования молекулы водорода H_2 этот процесс графически изображён в верхней части рис. 12 (1а и 1б). Здесь пунктиром даны волновые функции исходных атомных орбиталей ψ_{1s} двух атомов водорода, а сплошной линией – полученные молекулярные орбитали. Кривые 1а отражают сложение атомных орбиталей с образованием связывающей МО ψ^+ . Кривые 1б демонстрируют вычитание АО с образованием разрыхляющей МО ψ^- .

Из кривой 1а видно, что при сложении величина ψ^+ в пространстве между ядрами А и В выше, чем для исходных АО. Увеличение значения ψ^+ приводит одновременно и к росту $|\psi^+|^2$. Квантово-механический характер природы электронов проявляется в том, что квадрат волновой функции характеризует плотность вероятности или плотность электронного облака. Диаграмма

плотности такого электронного облака $|\psi^+|^2$ показана на кривой 2а. Увеличение электронной плотности в межъядерной области А и В свидетельствует о выгодности перехода электрона с АО на МО, которое сопровождается понижением энергии электрона и возникновением химической связи, отрезок R_{AB} характеризует её длину. В соответствии со связывающим действием такой молекулярной орбитали её называют *связывающей*. В нижней части рис.12 (3а) показана контурная диаграмма электронной плотности, напоминающая топографическую карту. Её вид позволяет представить форму данной МО и свидетельствует об образовании *единого* электронного облака, охватывающего оба ядра молекулы.

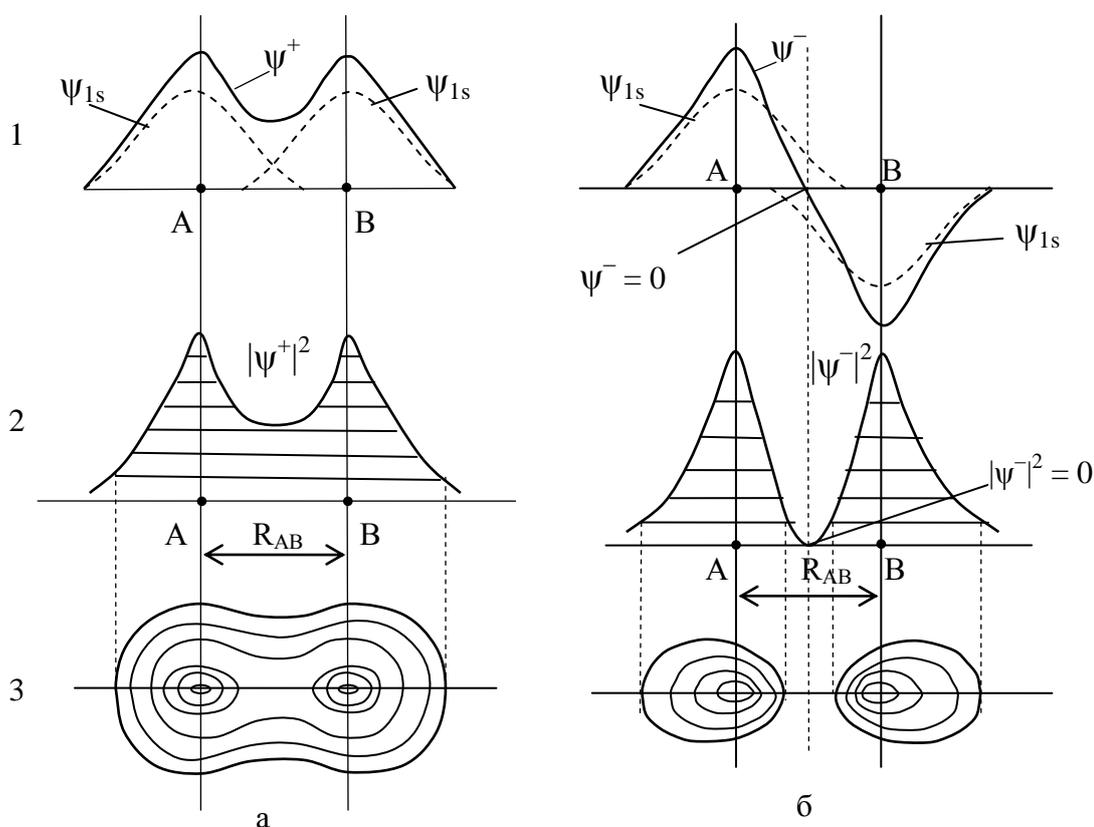


Рис.12. Образование связывающей (а) и разрыхляющей (б) МО молекулы водорода из АО атомов водорода.

При вычитании как видно из кривых 1б (рис.12) волновая функция ψ^- в межъядерном пространстве меняет свой знак. Это означает, что в той области, где $\psi^- = 0$, соответственно, и величина электронной плотности $|\psi^-|^2 = 0$ (рис.12, 2б). Таким образом, образуется разделённая на две части молекулярная орбиталь (рис.12, 3б). Падение электронной плотности в межъядерном пространстве ведёт к увеличению энергии взаимного отталкивания ядер, поэтому переход электрона на такую орбиталь энергетически не выгоден. Нахождение электронов на такой орбитали будет не упрочнять молекулу, а наоборот, разупрочнять. С этим связано и название МО – *разрыхляющая*.

Схема образования и *форма* данных молекулярных орбиталей с учётом изложенного выше представлена на рис.13.

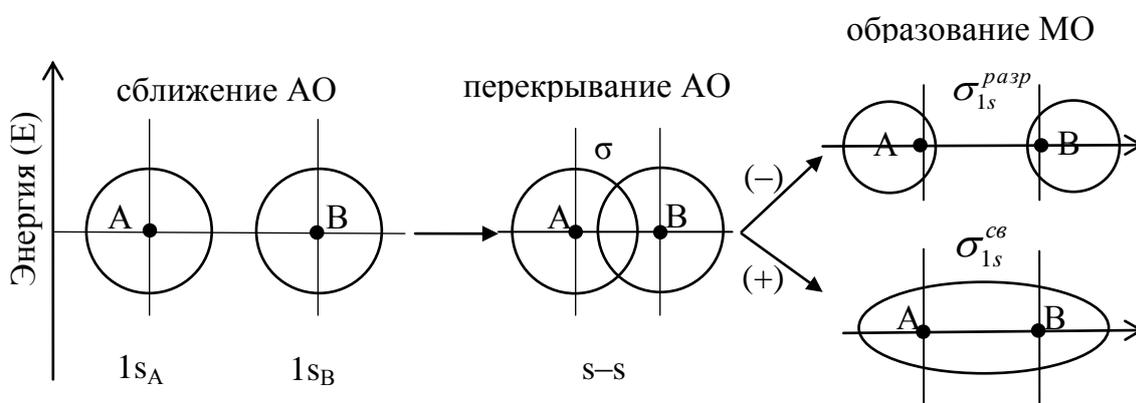


Рис.13. Схема образования молекулярных σ -орбиталей из двух s-АО.

В силу осевой симметрии обеих молекулярных орбиталей относительно линии, связывающей ядра атомов, это σ -орбитали. В общем случае обозначение МО, кроме типа связи (σ -, π -, δ -) содержит также указание на их характер (связывающие, разрыхляющие, несвязывающие) и вид исходных АО: например, $\sigma_{1s}^{сб}$ и $\sigma_{1s}^{разр}$ или σ_s и σ_s^* (звёздочка указывает на возбуждённое состояние).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ МЕТОДА МО

Результаты линейной комбинации исходных АО в методе МО нагляднее демонстрировать в виде *энергетической диаграммы*. Для рассмотренного выше случая энергетическая диаграмма представлена на рис.14.

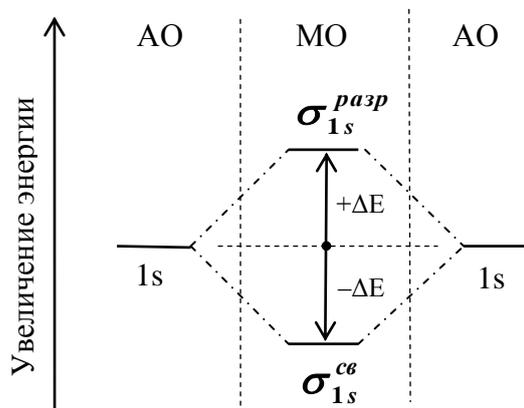


Рис.14. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул элементов первого периода.

При линейной комбинации одинаковых АО в первом приближении (без учёта интеграла перекрытия) величина $|\Delta E|$ также примерно одинакова. Заполнение молекулярных орбиталей электронами подчиняется тем же основным принципам, что и атомных орбиталей. В соответствии с этим энергетическая диаграмма при образовании молекулы водорода будет выглядеть так, как представлено на рис.15.

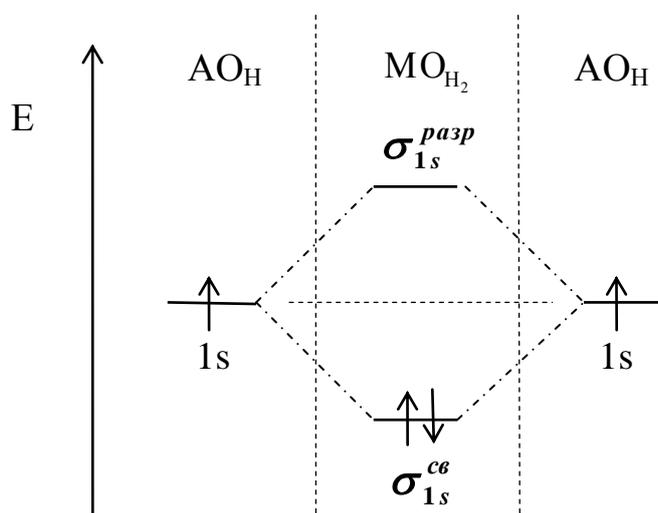


Рис.15. Энергетическая диаграмма молекулы водорода.

В нормальном состоянии молекулы водорода оба её электрона согласно принципу минимума энергии занимают наиболее низкую орбиталь $\sigma_{1s}^{св}$ и согласно принципу Паули имеют противоположные спины. Таким образом, ёмкость МО так же, как и АО составляет два электрона. Суммарный спин при этом равен нулю, т.е. молекула должна быть диамагнитной, что и наблюдается в действительности.

В методе МО число связей между атомами характеризуется понятием порядок (кратность) связи. В 1928 г. Г. Герцбергом было предложено определять кратность связи как полуразность числа электронов на связывающих $N_{св}$ и разрыхляющих $N_{разр}$ МО:

$$\text{Кратность связи} = \frac{N_{св} - N_{разр}}{2} \quad (21)$$

Таким образом, в молекуле водорода при двух связывающих и отсутствии разрыхляющих электронов кратность связи равна 1, что соответствует данным метода ВС и известной одновалентности водорода.

Но в отличие от МВС в методе МО допускается не только целочисленная, но и *нецелочисленная* кратность связи. Так например в разрядных трубках, наполненных водородом H_2 , в низкотемпературной плазме обнаружено существование молекулярного иона водорода H_2^+ , устойчивой с физической точки зрения частицы. Её образование можно представить схемой:



Частица парамагнитна, по спектрам определены её основные параметры: межъядерное расстояние равно 1,06 Å и энергия диссоциации – 255,74 кДж/моль. Связь между двумя ядрами водорода обусловлена обобществлением одного единственного электрона, позволяющим понижению общей энергии системы. Отсюда кратность связи равна 1/2.

Понятно, что чем выше кратность связи, тем больше выигрыш энергии при её образовании и тем выше прочность. Например, в молекуле водорода при кратности связи равной 1 прочность связи выше, чем в молекулярном ионе водорода, и составляет 436 кДж/моль. Соответственно, при кратности связи равной 0, выигрыша энергии нет и молекула не образуется (этим объясняется невозможность образования молекул гелия He₂).

Ниже в табл.3 для наглядности сравнения приводятся электронные структуры и экспериментальные данные по свойствам молекулярных частиц, образуемых атомами элементов первого периода - водородом и гелием.

Таблица 3.

Заполнение МО в двухатомных молекулярных частицах элементов 1-ого периода и характеристики связи

Частица		H ₂	H ₂ ⁺	He ₂ ⁰	He ₂ ⁺
Свойства	Свойства				
	МО				
	σ _s [*]	–	–	↓↑	↑
	σ _s	↓↑	↑	↓↑	↓↑
	Кратность связи	1	0,5	0	0,5
	Длина связи, Å	0,74	1,06	Молекула не образуется	1,08
	Энергия диссоциации, кДж/моль	436	256		230
	Магнитные свойства	диамагнитные	парамагнитные	–	парамагнитные

Таковы наиболее общие идеи, заложенные в основу метода молекулярных орбиталей и рассмотренные на примере самых простых молекул.

ДВУХАТОМНЫЕ ГОМОЯДЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Перейдём к более сложным примерам, в которых образование молекулярных орбиталей происходит с участием не только s-, но и p- АО. Возможны также случаи с участием d-орбиталей. Ввиду того, что точные квантомеханические расчёты, особенно для многоатомных молекул, до сих пор являются весьма нелёгкой и не во всех случаях решённой задачей, ограничимся очень кратким качественным рассмотрением строения двухатомных молекул.

При описании двухатомных гомоядерных молекул по методу МО ЛКАО с участием атомных орбиталей разного типа обычно исходят из следующих общих условий:

1. При линейной комбинации нескольких АО образуется столько же МО. Для двухатомных гомоядерных молекул при ЛКАО получается равное число связывающих и разрыхляющих МО.
2. Комбинируемые АО должны быть близки по энергии и симметрии перекрывания, в противном случае образование МО может оказаться энергетически невыгодным и связь не образуется.

На рис.16 представлены некоторые из возможных вариантов эффективных и неэффективных перекрываний. В методическом плане нагляднее ориентироваться на представления метода валентных связей МВС. В тех случаях, когда исходные АО перекрываются с точки зрения МВС по σ типу, образуются σ -МО (рис.16 схемы *a, б, в*). Перекрывание АО по π -типу приводит к образованию π -молекулярных орбиталей (рис.16, д). И, наконец, атомные орбитали, перекрывание которых не отвечает принципу симметрии, не образуют МО (рис.16 схемы *в* и *е*).

При конструировании молекулярных орбиталей из АО атомов элементов второго и более высоких периодов обычно ограничиваются рассмотрением валентных атомных орбиталей – орбиталей внешнего электронного слоя, так как именно они вносят основной вклад в образование химической связи. Так, у двухатомных молекул элементов второго периода молекулярные орбитали МО образуются в результате комбинации 2s- и 2p-АО; участие внутренних 1s-электронов в образовании химической связи здесь пренебрежимо мало. При этом возможны два подхода – учитывать или нет возможное взаимодействие 2s- и 2p-орбиталей.

Наиболее простой вариант – не учитывать взаимное влияние 2s- и 2p-АО. Тогда ЛКАО двух 2s-орбиталей приводит к образованию двух МО: связывающей σ_s и разрыхляющей σ_s^* ; а из шести исходных 2p-орбиталей образуются шесть МО: три связывающих и три разрыхляющих. При этом одна связывающая (σ_x^{cb}) и одна разрыхляющая (σ_x^*) орбитали принадлежат к σ -типу: они образованы взаимодействием атомных 2p_x-орбиталей, ориентированных вдоль оси связи (рис.16, *в*). Две связывающие (π_y^{cb} и π_z^{cb}) и две разрыхляющие (π_y^* и π_z^*) орбитали образованы комбинацией 2p-орбиталей, ориентированных перпендикулярно оси связи, соответственно по осям y и z; эти молекулярные орбитали принадлежат к π -типу (рис.16, д). Этому варианту соответствует энергетическая диаграмма, представленная на рис. 17а, и следующий порядок возрастания энергии молекулярных орбиталей:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_x < \pi_y = \pi_z < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_x^* \quad (23)$$

атом А атом В

тип и форма МО

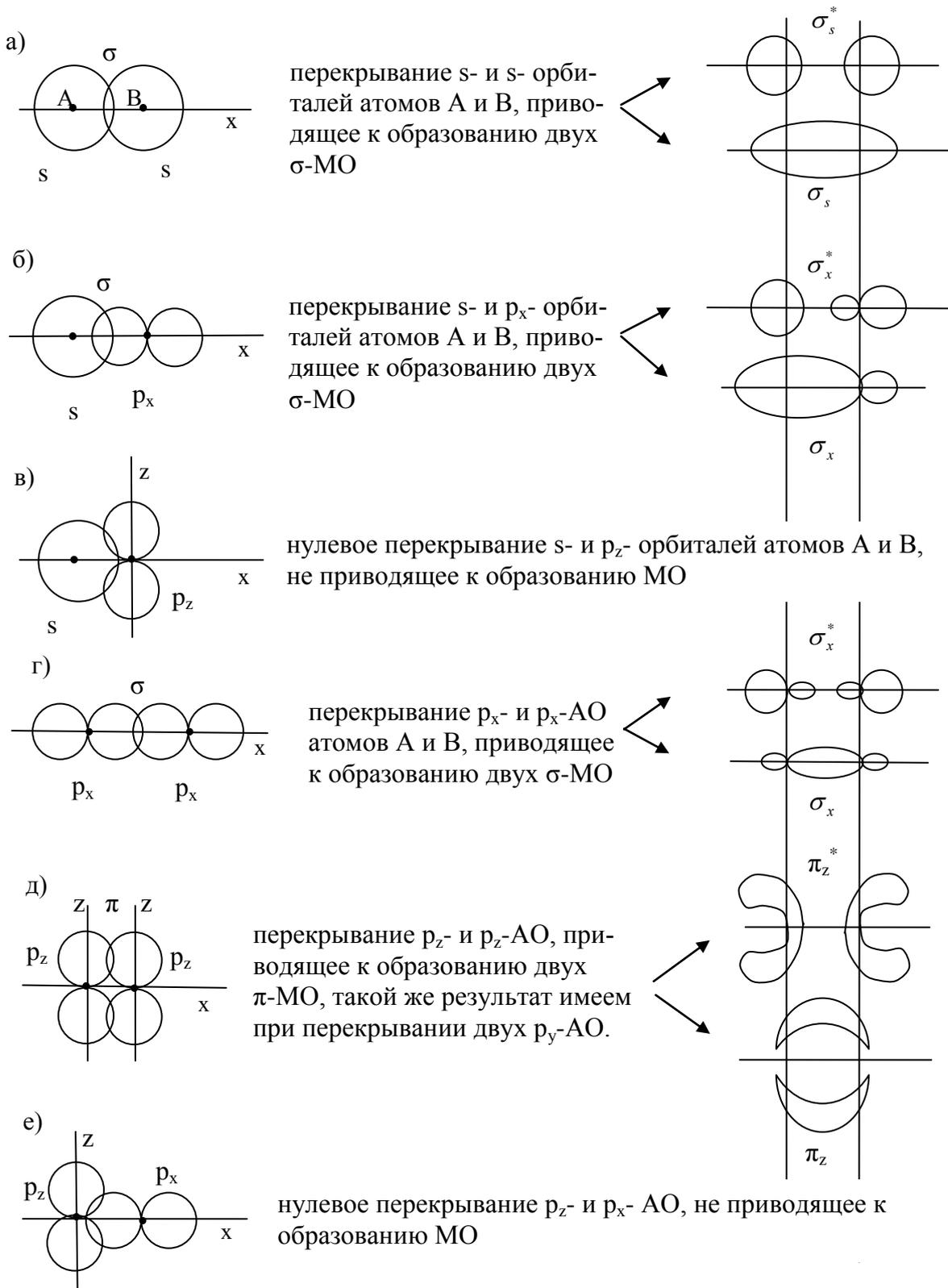


Рис.16. Симметрия АО и образование МО.

Данная последовательность впервые была получена Маллиkenом и оказалась справедливой только для молекул тяжелее N_2 .

Другой вариант ЛКАО основан на учёте взаимного влияния 2s- и 2p-орбиталей при их энергетической близости. При этом последовательность изменения энергии образующихся МО несколько изменяется. Этому соответствует энергетическая диаграмма, представленная на рис.17, б. Изучение молекулярных спектров двухатомных молекул образованных элементами начала 2-ого периода вплоть до азота N_2 дало следующий порядок следования МО:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_x < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_x^* \quad (24)$$

В качестве примера рассмотрим оба варианта описания молекулы бора B_2 . На рис.17,а и 17,б показаны две её энергетические диаграммы, построенные, соответственно, по схемам 23 и 24. Из их сравнения видно, что при изменении последовательности σ_x , π_y и π_z – орбиталей в молекуле бора меняются её магнитные свойства. Поскольку экспериментально установлено, что молекулы бора являются парамагнитными, то схема (24) точнее отражает порядок расположения орбиталей в подобных легких молекулах.

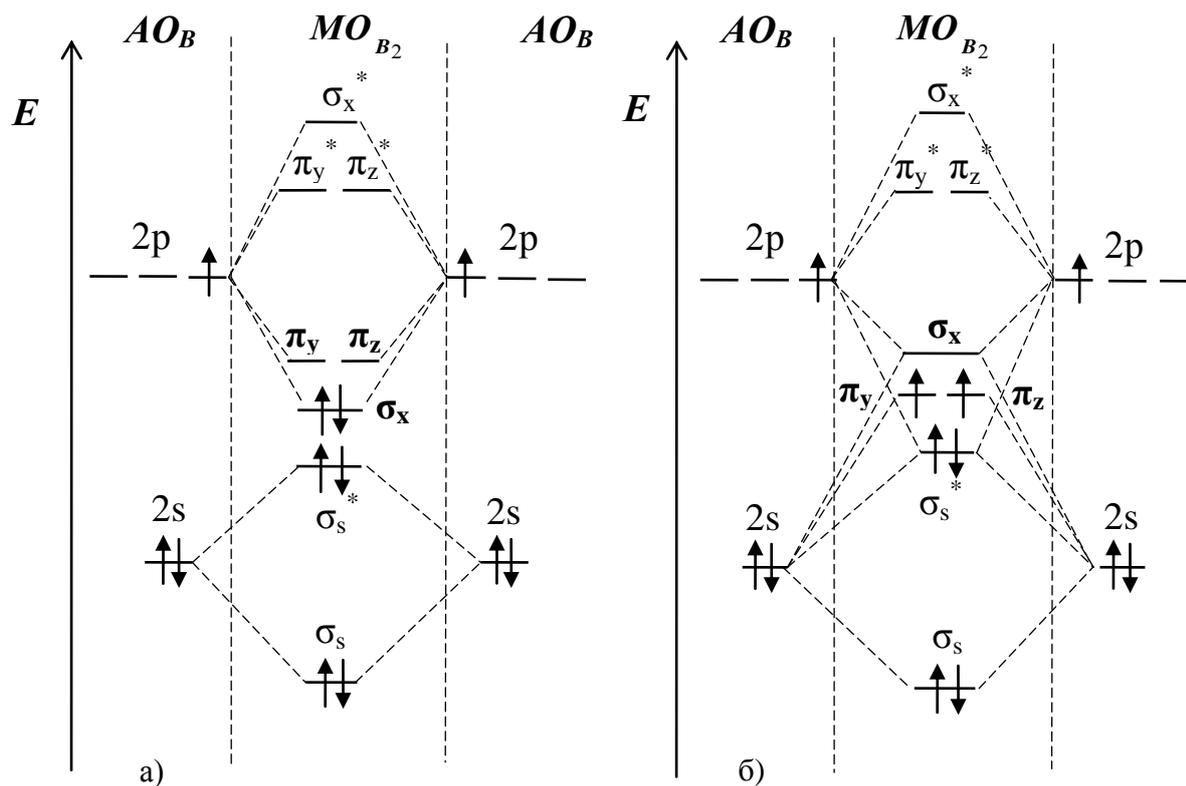
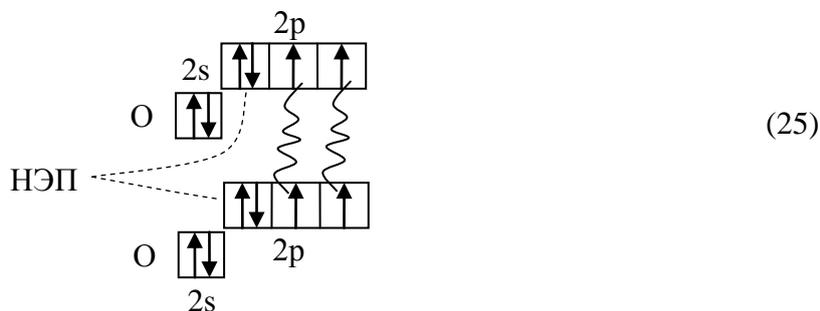


Рис.17. Схема образования МО двухатомных молекул бора:
 а) при значительном различии между 2s и 2p-АО;
 б) с учётом энергетической близости 2s и 2p-АО.

Другим характерным примером, который обычно используют для того, чтобы продемонстрировать дополнительные возможности метода МО, недоступные МВС, является описание строения молекулярного кислорода O_2 . Так,

например, при совпадении данных обоих методов о двукратности связи в молекуле кислорода метод ВС не позволяет предсказывать магнитные свойства, согласно ему данная молекула диамагнитна, т.к. все электроны спарены:



В действительности молекулярный кислород парамагнитен. Метод МО позволяет объяснить это, как видно из рис. 18, наличием двух неспаренных электронов на π -разрыхляющих орбиталях (π_y^* и π_z^*).

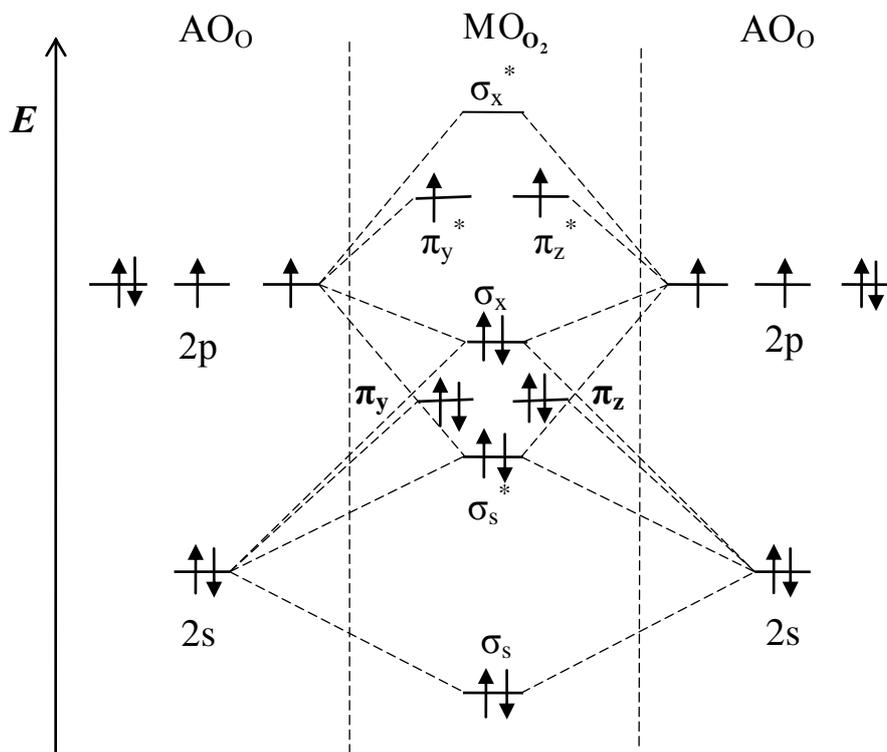


Рис.18. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО двухатомных молекул кислорода O_2 .

Напомним, что начиная с O_2 , порядок следования МО должен соответствовать схеме 23, а не схеме 24, использованной на рис.18. Однако в методическом плане эту последовательность можно не менять по той причине, что участвующие в перестановке орбитали (σ_x , π_y и π_z) уже не являются внешними и не влияют на кратность связи, магнитные и другие свойства молекул.

К числу несомненных достоинств ММО, наряду с отмеченными выше представлениями о нецелочисленности связи, возможности объяснять магнитные свойства, относится также возможность наглядно судить об изменении прочности связи в процессах ионизации, т.е. при потере молекулами своих или приобретении дополнительных электронов.

Рассмотрим один из наиболее характерных примеров. Зададимся вопросом: «Как изменится прочность связи в молекуле O_2 при отрыве от неё одного электрона?». С позиций МВС дать однозначный ответ нельзя. Ясно, что легче всего удалить один из внешних $2p$ -электронов. Если это один из электронов неподелённой электронной пары (см. НЭП на схеме 25), то кратность связи не изменится, следовательно, прочность связи измениться практически не должна. Если это один из связывающих электронов, то данная связь должна просто разорваться. На самом деле прочность связи увеличивается. Метод валентных связей объяснить это не может, тогда как с точки зрения ММО ответ прост – кратность связи возрастает, поскольку при ионизации отрывается один из π -разрыхляющих электронов (см. рис.18). Таким образом, удаление одного из них приведёт к увеличению кратности и прочности связи. Кратность связи в молекулярном ионе O_2^+ , рассчитанная по уравнению 17, равна $(8 - 3)/2 = 2,5$; т.е. выше, чем в молекуле кислорода, там кратность связи равна $(8 - 4)/2 = 2$.

Строение и свойства двухатомных молекул Li_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , CO , NO и др. получили наглядное и правильное объяснение именно при использовании метода МО.

ДВУХАТОМНЫЕ ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Гетероядерными называют молекулы, содержащие ядра атомов разных химических элементов, например CO , NO , NF и др. При описании двухатомных гетероядерных молекул пользуются теми же правилами, что для двухатомных гомоядерных молекул. Комбинация орбиталей двух атомов разных элементов с образованием молекулы возможна только при близости их энергий, при этом атомные орбитали атома с большей электроотрицательностью на энергетической диаграмме всегда располагаются ниже. В качестве примера на рис.19,а представлена схема образования молекулярных орбиталей молекулы CO . Поскольку оба элемента входят в один период и их валентные электроны располагаются на одном (втором) энергетическом уровне, но электроотрицательность кислорода выше, чем у углерода, то его АО на диаграмме расположены ниже. Из энергетической диаграммы видно, что кратность связи в молекуле CO также как и в молекуле азота N_2 равна трём. Эти молекулы изоэлектронны. Информация для продвинутых и любознательных пользователей. Однако молекулы N_2 инертны, тогда как молекулы CO активно связываются гемоглобином, легко образуют газообразные карбонилы металлов, проявляют высокие восстановительные свойства. Это означает, что использован-

ное (т.н. первое) приближение недостаточно точно отражает состояние электронов в молекуле CO. Более точное решение уравнения Шредингера, учитывающее различия в энергии исходных АО, дало результаты, представленные графически в виде энергетической схемы на рис. 19,б. Следует отметить, что наряду со связывающими и разрыхляющими МО предполагается также возможность образования *несвязывающих* МО. Особенно при их нечётном числе. Например, при ЛКАО трёх АО должны образоваться три МО: одна из МО будет связывающей, другая – разрыхляющей, а третья – несвязывающей. Несвязывающие МО близки по характеристикам к АО исходных атомов. Электроны на них не обеспечивают ни связывания, ни отталкивания взаимодействующих атомов. Несвязывающие МО могут получаться и при чётном числе

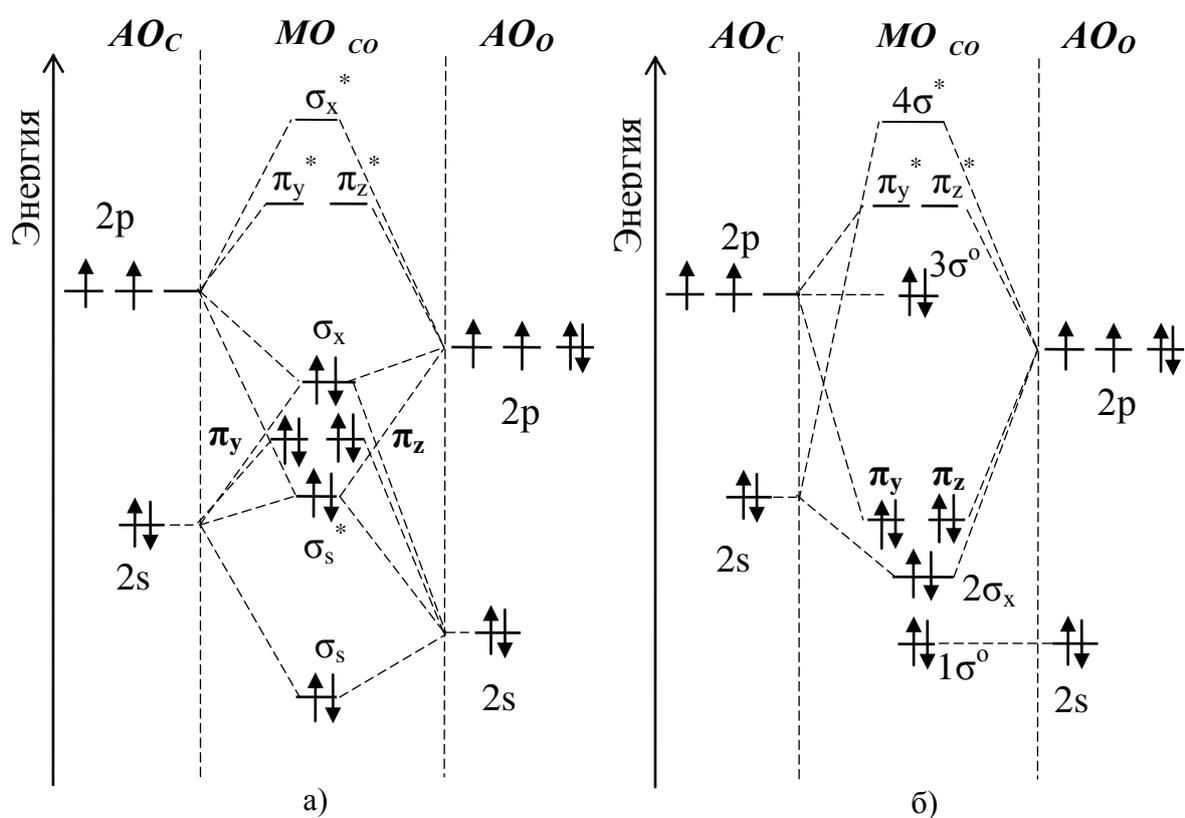


Рис.19. Схема образования МО молекулы CO.

- а) при более грубом 1-ом приближении;
- б) при менее грубом 2-ом приближении.

исходных АО. Причиной может служить существенное энергетическое различие комбинируемых АО или их разная симметрия. Так, на рис.19,б приводится схема, предполагающая образование двух несвязывающих МО: $1\sigma^0$ и $3\sigma^0$ (индекс «0» указывает на несвязывающий характер орбиталей).

При таком расположении МО верхняя занятая $3\sigma^0$ -орбиталь, практически полностью принадлежащая атому углерода и вытянутая в противополож-

ную сторону от кислорода, проявляет высокие донорные способности (в отличие от связывающей σ_x -орбитали на схеме 19,а).

Другим распространённым примером гетероядерных двухатомных молекул являются гидриды различных химических элементов. При их описании следует учитывать энергетическое различие между $1s$ -АО атома водорода и валентными орбиталями присоединяемых атомов других элементов. Например, при образовании молекулы фтороводорода невозможна комбинация $1s$ -АО атома водорода и $1s$ -АО или даже $2s$ -АО атома фтора, так как они сильно различаются по энергии. Ближе всего по энергии и симметрии $1s$ -АО атома водорода и $2p_x$ -АО атома фтора. Комбинация этих орбиталей приводит к образованию двух молекулярных орбиталей: связывающей σ_x и разрыхляющей σ_x^* (рис.20). Оставшиеся $2p$ -орбитали атома фтора не могут комбинироваться с $1s$ -АО атома водорода, так как имеют разную симметрию относительно межъ-

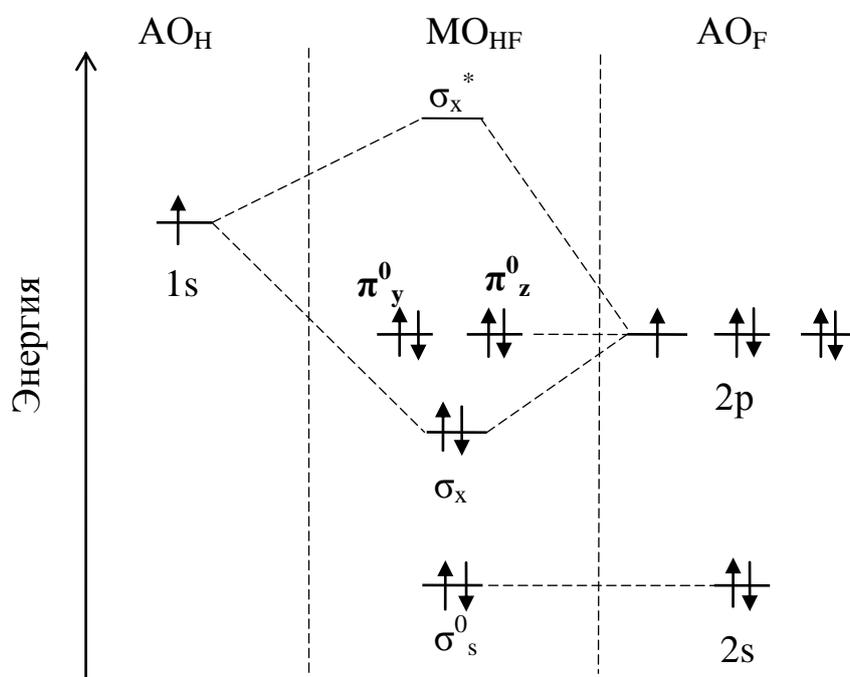


Рис.20. Энергетическая диаграмма АО атомов и МО молекул галогенводородов (на примере молекулы фтороводорода).

ядерной оси (см. рис 16, в). Они образуют две несвязывающие π^0 -МО, имеющие такую же энергию, как и исходные $2p$ -орбитали атома фтора. Не участвующие в ЛКАО s -орбитали атома фтора образуют несвязывающие σ^0 -МО. Заселение электронами несвязывающих орбиталей не способствуют и не препятствуют образованию связи в молекуле. При расчёте порядка связи их вклад не учитывается.

В заключение рассмотрим применение ММО при описании *металлической связи*.

МЕТОД МО ПРИ ОПИСАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

Металлы обладают характерными, металлическими свойствами – высокими электропроводимостью и теплопроводностью, блеском, пластичностью – это объясняется особенностями их электронного строения и металлической связью. Атомы металлов содержат на своих внешних (валентных) уровнях мало электронов (обычно один, два) и, следовательно, много вакантных атомных орбиталей. Стремление к снижению энергии у системы атомов заставляет их образовывать максимально возможное число химических связей – химически насыщаться. Атомы металлов могут достичь этого лишь при тесной взаимной упаковке в кристаллические структуры с максимальными координационными числами, в которых немногочисленные валентные электроны путём обобществления между очень большим числом атомов будут образовывать между ними многоцентровые (предельно делокализованные) связи.

С позиций метода МО в кристалле, как в многоатомной частице, число молекулярных орбиталей равняется сумме орбиталей отдельных атомов. Даже, если учитывать только внешние s- и p-орбитали, то при содержании в кристалле огромного числа атомов N (для 1 см^3 порядка 10^{22} – 10^{23}) в нём возникают $4N$ молекулярные орбитали (рис.21).

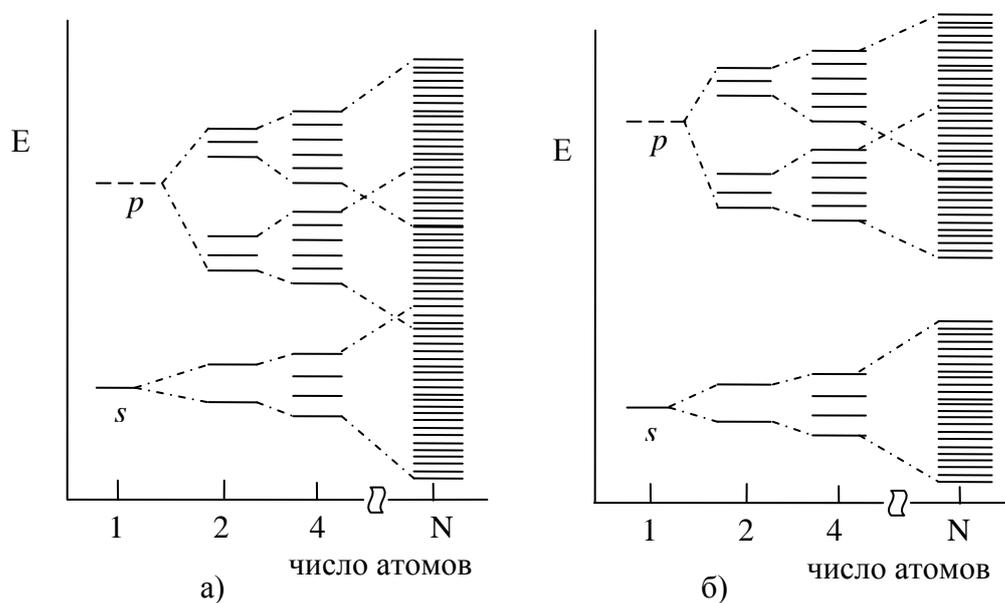


Рис.21. Расщепление энергетических уровней при последовательном присоединении атомов: а) металлов; б) неметаллов.

В действительности число молекулярных орбиталей может быть ещё больше за счёт участия d- и f-орбиталей (на $5N+7N$). Это приводит к тому, что у металлов молекулярные орбитали, образованные даже s- и p-орбиталями, спо-

способны перекрываться, как это показано на рис. 21, а для N атомов. В результате образуется практически непрерывная *энергетическая зона*. Электроны занимают эти орбитали в порядке последовательного возрастания их энергии, соблюдая принцип Паули по два электрона на каждой МО. Совокупность этих занятых валентными электронами уровней называется *валентной зоной* (рис.22). Совокупность уровней, расположенных выше валентной зоны и соответствующих вакантным орбиталям, называется *зоной проводимости*. Название этой зоны связано с тем, что она обеспечивает электропроводность металлов. Так, при числе атомов N , сравнимых с числом Авогадро, соседние орбитали различаются по энергии приблизительно на 10^{-21} кДж/моль. Это значительно меньше энергии теплового движения $\approx 2,5$ кДж/моль. Поэтому уже вследствие теплового движения или под действием электрического поля электроны способны переходить с уровня на уровень, перемещаться по кристаллу, перенося электрический ток, тепло и осуществляя между атомами металла не локализованные связи.

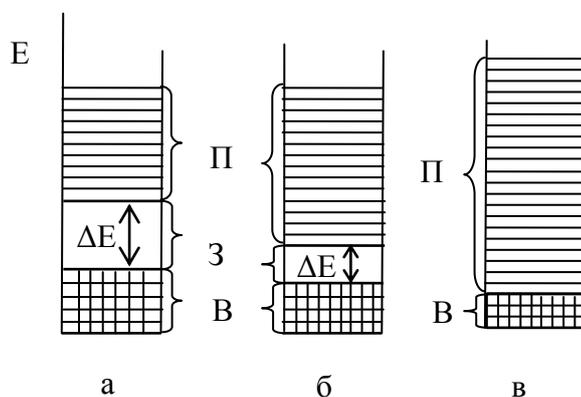


Рис.22. Относительные размеры энергетических зон – валентной (В), запрещённой (З) и проводимости (П) – в кристаллах диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в).

Этой возможности лишены электроны в кристаллах неметаллов, так как у них между валентной зоной и зоной проводимости имеется существенный энергетический разрыв (рис.21, б), обусловленный более заметным энергетическим различием между валентными s- и p- подуровнями, и называемый *запрещённой зоной*.

В кристалле алмаза валентная зона занята электронами полностью, так как все связывающие орбитали между атомами углерода содержат электронные пары. При этом ширина запрещённой зоны $\Delta E=5,7$ эВ (550 кДж/моль), и без разрыва химических связей, т.е. без разрушения кристалла, электроны перейти через неё в зону проводимости не в состоянии (пробой диэлектрика). В связи с этим алмаз является *диэлектриком*, т.е. не способен проводить электрический ток.

Кристаллы кремния имеют структуру алмаза, но атомы Si обладают 3d-орбиталями, энергетически близкими к 3p-орбиталям. Поэтому зона проводимости у кремния располагается ближе к валентной зоне (рис.22, б), полностью укомплектованной электронами, как у алмаза. При этом ΔE составляет только 1,12 эВ (108 кДж/моль), и валентные электроны при сравнительно небольшом возбуждении могут переходить в зону проводимости. В результате кристалл кремния становится электропроводным. Подобные материалы, которые в нормальном состоянии являются диэлектриками, а в возбуждённом (под действием тепла, света и др.) – проводниками электричества, называются *полупроводниками*. У полупроводников ширина запрещённой зоны ΔE составляет от 0,1 до 3эВ.

В металлических кристаллах запрещённая зона отсутствует из-за перекрывания валентной зоны и зоны проводимости (рис.22, в). Вследствие этого в кристаллической решётке металла осуществляются нелокализованные химические связи. Благодаря свободному перемещению электронов по всему объёму кристалла металлы имеют высокую электропроводность. В отличие от полупроводников электропроводность металлов понижается с повышением температуры. Однако и в жидком (расплавленном) состоянии металлы проводят электрический ток.

Таким образом, ММО рассматривает *металлическую связь* как предельно делокализованную химическую связь. Упрощённо металлическую связь рассматривают следующим образом: металл состоит из положительных ионов, погруженных в облако свободных электронов – «электронный газ», связывающий эти ионы. Такое строение обуславливает высокую электропроводность, теплопроводность и высокую пластичность металлов – при механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристалла, поскольку составляющие его ионы как бы плавают в облаке электронного газа. *Металлическая связь ненасыщена и ненаправлена. Ненасыщенность* следует уже из того, что она объединяет очень большое число атомов и при дальнейшем их увеличении главный ее признак - делокализация электронов - не исчезает, а усиливается. *Ненаправленность* металлической связи обусловлена сферической симметрией облаков s-электронов: перекрывание, например, трёх и более сфер зависит только от расстояний между ними и не зависит от направлений, по которым они сближаются. В этом причина того, что многие металлы могут менять свою форму (ковкость) без потери прочности.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Систематизация химической связи по типам носит относительно условный характер. В природе такого деления нет, то или иное взаимодействие между атомами обусловлено стремлением к выигрышу энергии. Это стремление не исчезает после образования между атомами той или иной химической связи

и реализации ими своих валентных возможностей. Для молекул и других молекулярных форм материи оно проявляется в виде так называемого *межмолекулярного взаимодействия* ММВ и является причиной более высоких уровней организации материи: ассоциатов и агрегатов. В конечном итоге оно приводит к макро-образованиям в виде реальных физических тел, предметов, материалов и т.д., обладающих тем или иным агрегатным (фазовым) состоянием.

Под межмолекулярным взаимодействием понимают взаимодействие между валентно-насыщенными в обычном понимании молекулами и др.

Природа межмолекулярного взаимодействия, также как и химической связи, имеет *электрический* характер, но действует на 'больших расстояниях (3-6 Å) и обладает меньшей энергией (~ в 10-100 раз). Поскольку взаимодействующие молекулы находятся на значительных расстояниях, то значения волновой функции в этой области обычно малы, что предъявляет особые требования к точности её определения. Теоретические и расчётные методы ещё не позволяют получить достаточно точное решение. Поэтому наряду с ними в настоящее время широко пользуются подходами, основанными на законах классической физики. Существование сил межмолекулярного взаимодействия было обнаружено в 1873г. голландским учёным И. Ван-дер-Ваальсом по отклонению поведения реальных газов от законов идеального газа (уравнение состояния Ван-дер-Ваальса), а также по поведению жидкостей и твёрдых тел. Они включают в себя три составляющие: *диполь-дипольное (ориентационное), индукционное и дисперсионное взаимодействия*. В отличие от химической связи силы Ван-дер-Ваальса являются физическими (действуют на сравнительно больших расстояниях, когда эффект от перекрывания электронных оболочек практически исчезает). Кроме них взаимодействие между молекулами может осуществляться также с помощью *водородной связи и донорно-акцепторного комплексообразования*, занимающими промежуточное положение между типичными химическими и физическими связями.

Для наглядности единства электрической природы всех взаимодействий и их классификации приведём характеристику различных типов связи в виде схемы (табл.4). В этом ряду наибольшей энергией и прочностью характеризуется ионная связь (600-1000 кДж/моль), в которой имеет место наибольшее разделение зарядов. Прочность одинарной ковалентной связи, в которой разделение зарядов ниже, чем у ионной, несколько меньше и меняется от 100 до 600 кДж/моль. Полярные связи в силу большего разделения зарядов прочнее неполярных. Для химической связи характерны расстояния от 1 до 3Å. Комплексообразование, обусловленное взаимодействием по донорно-акцепторному механизму, в зависимости от прочности связи условно подразделяется на *сильное* и *слабое*. При сильном комплексообразовании образуются химические соединения (*комплексные соединения*) (см. стр. 49) с такой же прочностью и длиной связи, как и при обменном механизме образования ковалентной связи. Слабое комплексообразование по прочности и длине связи

относят к межмолекулярному взаимодействию. Причиной слабого взаимодействия может быть наличие стерических (пространственных) препятствий, затрудняющих сближение донора и акцептора, участие в образовании связи энергетически маловыгодных орбиталей и т.д. Прочность таких соединений (ассоциатов) измеряется единицами или первыми десятками кДж/моль, а длина связи в них составляет от 3 до 7Å. **Водородная связь** (см. стр. 46), также, занимает промежуточное положение между химической связью и собственно межмолекулярным взаимодействием, имеет свою специфику и рассматривается как слабое комплексообразование. Хотя в некоторых случаях её прочность и длина могут быть близки к показателям химической связи. Замыкает этот

Таблица 4.

Характеристика различных типов связи

Химическая связь	I. Ионная связь	600-1000	↑ Прочность связи, кДж/моль	
	II. Ковалентная связь (одинарная)			
	а) полярная	150-600		
	б) неполярная	100-400		
	III. Комплексообразование			
Межмолекулярное взаимодействие	а) сильное	150-400	↑ Разделение зарядов	
	б) слабое	<40		
	IV. Водородная связь	5-25 до 40		
	V. Межмолекулярное взаимодействие			
	а) ориентационное	0-15		↓ Длина связи
	б) индукционное	0-2		
	в) дисперсионное	0-20 до 60		

ряд собственно **межмолекулярное взаимодействие** (см. ниже), которое, как уже отмечалось, действует на сравнительно больших расстояниях, когда перекрывание электронных облаков исчезает.

Минимальная прочность связи между молекулами определяется кинетической энергией теплового движения kT и зависит от температуры. Например, при комнатной температуре величина kT составляет $\sim 2,5$ кДж/моль. Это означает, что связи с такой и более низкой прочностью не способны противостоять тепловому движению молекул и разрываются. Образование стабильных ассоциатов молекул в этом случае возможно только при более низких температурах. Таким образом, соотношение между потенциальной и кинетической энергией молекул или других молекулярных частиц имеет основное значение при их ассоциации и влияет на агрегатное состояние макросистемы. Если потенциальная энергия системы больше кинетической, то вещество находится в

конденсированном состоянии: твёрдом или жидком. В противном случае состояние вещества газообразное, но даже там могут присутствовать ассоциаты из 3-7 молекул. При достаточном снижении температуры газообразные вещества могут переходить сначала в жидкое, затем твёрдое состояние.

Межмолекулярное взаимодействие играет большую роль в физических и химических процессах в живой и неживой природе (при расширении газов, конденсации, адсорбции, растворении и многих других).

Для всех видов межмолекулярного взаимодействия характерна зависимость от расстояния в шестой степени, в то время как энергия кулоновского взаимодействия обратно пропорциональна квадрату расстояния между центрами ионов. Поэтому при увеличении расстояния между частицами вдвое энергия взаимодействия между ионами уменьшается в 2, а между молекулами – в 64 раза. Это означает, что межмолекулярное взаимодействие эффективно только на относительно небольших расстояниях порядка 4 – 7 Å.

Если молекулы полярны, то сказывается электростатическое взаимодействие их друг с другом, называемое ориентационным. Оно тем значительнее, чем больше дипольный момент μ молекул. Полярные молекулы, которые представлены в виде диполей с постоянными моментами (как это показано на

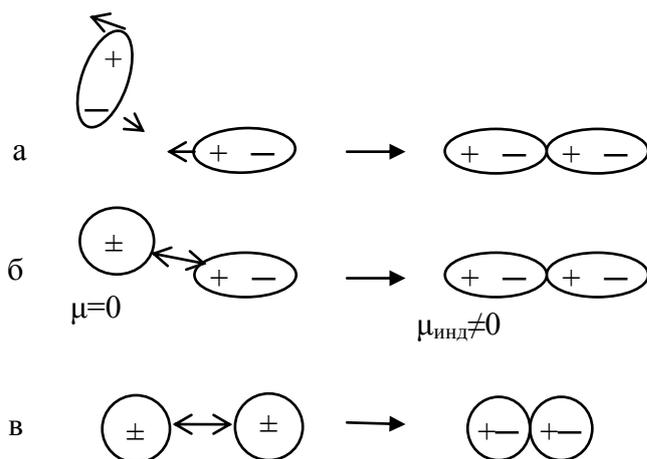


Рис.23. Схематическое изображение ориентационного (а), индукционного (б) и дисперсионного (в) взаимодействия между молекулами.

рис.23, а), ориентируются друг относительно друга противоположно заряженными концами. Под действием внешнего электрического поля молекула поляризуется, т.е. под действием поля соседней молекулы в ней наводится (индуцируется) дипольный момент. Если молекула была полярной, то её дипольный момент становится больше; если молекула была неполярной (рис.23,б), то она приобретает дипольный момент, называемый индуцированным $\mu_{\text{инд}}$.

Способность молекул (и других химических частиц) к поляризации за счёт смещения электронов и атомов под действием внешнего электрического поля определяется поляризуемостью α .

Индукцированный на неполярной молекуле дипольный момент приводит к установлению между соседними молекулами такого же взаимодействия, как и в предыдущем случае, но по происхождению называется индукционным.

Наряду с ориентационным и индукционным взаимодействием существует третий вид слабого взаимодействия, называемый дисперсионным. Дис-

персионная составляющая притяжения молекул универсальна и присутствует всегда. Её действие объясняется взаимосогласованным перемещением электронов в атомах или в молекулах (корреляцией электронов), приводящим к возникновению *мгновенных* диполей. В силу высокой "подвижности" электронов, возникая с периодичностью порядка 10^{-8} сек, они движутся так, что вероятность возникновения притягивающихся диполей больше, чем отталкивающихся (рис.23, в). Такие мгновенные диполи, имеющие "постоянно" притягивающее направление, удерживают соседние молекулы друг около друга.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь между молекулами образуется при наличии в их составе атомов водорода и сильно электроотрицательного элемента. В этих случаях атомы водорода играют роль «мостика» между двумя такими атомами, принадлежащими разным молекулам. Установлено, что при образовании водородной связи все три атома располагаются по прямой, т.е. атом водорода всегда располагается на прямой линии, соединяющей центры двух электроотрицательных атомов, независимо от величины валентных углов в молекулах.

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнёра и чем меньше его размеры; поэтому она характерна прежде всего для соединений фтора, кислорода, в меньшей степени азота, в ещё меньшей степени для хлора и серы. Соответственно меняется и энергия водородной связи. С усилением водородной связи уменьшаются и соответствующие расстояния.

Наиболее удобным индикатором водородной связи является температура кипения, так как её легко измерить. Если взять ряд сходных веществ, то с ростом молекулярной массы следует ожидать увеличения их температур плавления и кипения. Такая зависимость температуры кипения для ряда бинарных водородных соединений показана на рис.24. Видно, что в случае гидридов элементов четвёртой группы Периодической системы элементов, соответственно, CH_4 , SiH_4 , GeH_4 и SnH_4 , температура кипения монотонно возрастает с ростом их молекулярной массы. В то же время у гидридов элементов шестой группы (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te) обращает внимание аномально высокая температура кипения воды. Вместо ожидаемой температуры кипения минус 110°C вода кипит при температуре плюс 100°C .

Это объясняется существованием между молекулами воды сильных водородных связей. Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры, тримеры и полимеры. Ассоциация и приводит к повышению температуры кипения и существенному изменению других свойств.

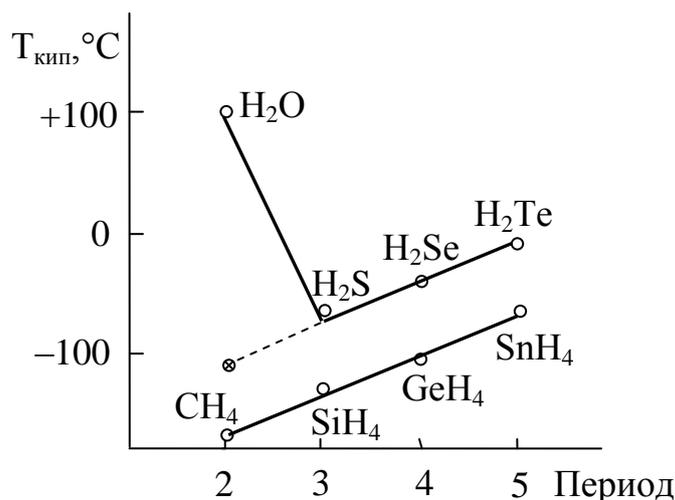
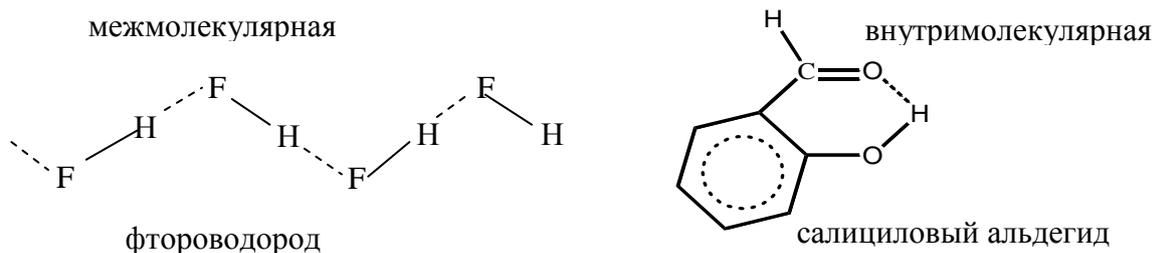


Рис.24. Влияние водородной связи на температуру кипения ряда бинарных водородных соединений.

Наряду с межмолекулярной существует также внутримолекулярная водородная связь. Это характерно для многих органических веществ.

Водородная связь обозначается точками, обычно тремя. Например, F—H···F—H или



Учёт влияния водородной связи позволил осмыслить многие факты. Так, образование солей типа KNHF_2 и NaNHF_2 объясняется существованием прочного иона HF_2^- , образующегося в результате диссоциации димера фтороводородной (плавиковой) кислоты:



Влияние водородной связи делает понятным и то обстоятельство, что фтороводородная в отличие от своих аналогов (HCl , HBr и HI) не является сильной кислотой, её константа диссоциации равна $7,2 \cdot 10^{-4}$.

Вопрос о природе водородной связи до настоящего времени окончательно не решён. При её описании используют различные методы и приёмы, но наиболее надёжные результаты квантово-механических расчётов даёт метод молекулярных орбиталей. Рассмотрим с позиций МО ЛКАО образование водородной связи в молекулярном ионе HF_2^- (рис.25). В общем случае для упрощения рассматривается лишь так называемый водородный мостик с участием трёх атомов.

Линейная комбинация трёх атомных орбиталей даёт три молекулярных орбитали: связывающую, несвязывающую и разрыхляющую. Два электрона заполняют связывающую, два – несвязывающую орбитали, разрыхляющая – свободна. Таким образом, отсутствие электронов на разрыхляющей орбитали обуславливает общий выигрыш энергии в случае образования молекулярного иона. Связывающая молекулярная орбиталь σ_s представляет собой единое трёхцентровое электронное облако, тогда как разрыхляющая орбиталь σ_s^* состоит из трёх разрозненных областей (на рис. 25 знаки + и – на электронных облаках отражают знак волновой функции). Несвязывающая орбиталь по форме практически не отличается от исходной АО.

В соответствии с расчётными и опытными данными различают сильные и слабые водородные связи. При слабых водородных связях длина связи колеблется от 2,7 до 3 Å, а энергия связи от 8 до 21 – 29 кДж/моль. Такие связи образуются в димерах $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{HF})_2$ и др. Сильные водородные связи характеризуют более короткие расстояния (1,6 – 2,6 Å) и высокие значения энергии

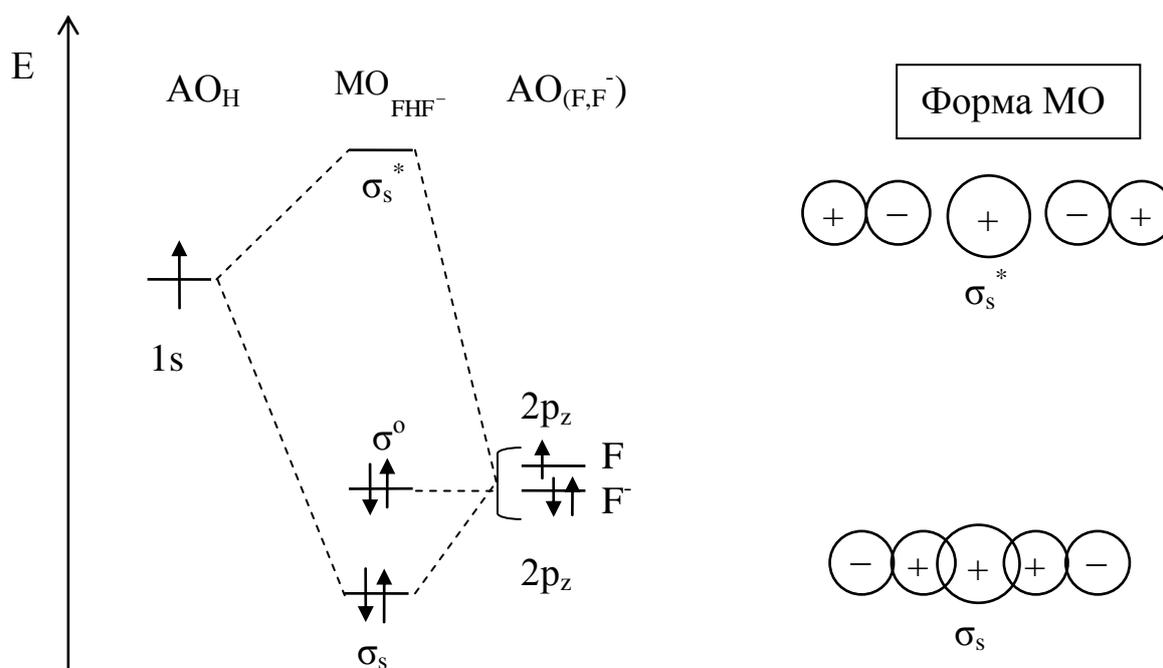


Рис.25. Водородная связь в ионе HF_2^- и форма молекулярных орбиталей.

связи, близкие к энергиям обычной ковалентной связи в двухатомных молекулах (120 – 250 кДж). Такая связь реализуется в ионе $(\text{FHF})^-$. Её прочность составляет 160 кДж/моль, а оба атома фтора расположены на одинаковом расстоянии от атома водорода (1,13 Å).

Известная аномалия плотности жидкой воды и льда также обусловлена водородными связями: в кристаллах льда каждая молекула воды связана с четырьмя соседями водородными связями: через две неподелённые пары атома кислорода образуются две донорные Н-связи и через два атома водорода – две

акцепторные. Эти четыре связи направлены к вершинам тетраэдра. Образующаяся гексагональная решётка льда благодаря этому не плотная, а рыхлая, в ней большой объём пустот (до 15% от объёма жидкой воды). При плавлении порядок, существующий в кристалле (дальний порядок), нарушается, часть молекул заполняет пустоты, и плотность жидкости оказывается выше плотности кристалла. Но в жидкости частично сохраняется льдообразная структура вокруг каждой молекулы (ближний порядок). Эта структура воды определяет многие свойства воды и растворов. Считается, что вся вода в мировом океане не только связана сетью водородных связей, но и обладает информационной памятью.

Водородная связь проявляется почти повсеместно – и в органических веществах, и в белках, и в полимерах и в живых организмах. Предполагается, что и действие памяти человека связано с хранением информации в конфигурациях молекул ДНК с Н-связями. Изучение этих связей позволяет расшифровывать не только строение химических тел, но и глубже понимать механизм многих физико-химических и химических процессов, особенно, протекающих в водных средах в живой и неживой природе.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Первые комплексные соединения были синтезированы в середине 19 века. Природа и причина их образования тогда были непонятны. Получали такие вещества при соединении «обычных» химических веществ, у которых как бы открывались дополнительные валентности. В качестве характерного примера можно рассмотреть взаимодействие между цианидом калия (сильный яд) и цианидом железа (+2), которое приводит к образованию нового нетоксичного химического соединения:



Новые вещества, у которых элементы проявляли “дополнительные” валентности, рассматривали как соединения высшего порядка (*комплексные*).

С точки зрения современного учения о химической связи “дополнительные” химические связи в комплексных соединениях имеют ковалентный характер и образуются по донорно-акцепторному механизму. Первые теоретические представления о них стали развиваться после опубликования в 1893 году швейцарским химиком Альфредом Вернером координационной теории. Большой вклад в развитие химии комплексных соединений внесли также российские учёные Л.А.Чугаев, И.И.Черняев и их ученики.

Комплексные соединения представляют один из наиболее многочисленных и разнообразных по составу, строению и свойствам классов химических веществ. Значение их для различных областей человеческой деятельности очень велико.

СОСТАВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По координационной теории Вернера в каждом комплексном соединении различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутреннюю сферу называют комплексом. При написании химических формул комплексных соединений внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Например, в комплексном соединении $K_4[Fe(CN)_6]$ внутренняя сфера представлена анионом $[Fe(CN)_6]^{4-}$, а внешняя – четырьмя катионами K^+ . Центральный ион внутренней сферы комплексного соединения, вокруг которого располагаются (координируются) ионы или молекулы называется комплексообразователем. В приведённом примере – это ион железа Fe^{2+} . Частицы, непосредственно связанные с комплексообразователем, называются лигандами (“связанными”), либо аддендами (“добавленными”). В данном соединении – это ионы CN^- .

Число лигандов в комплексе определяет координационное число (*к.ч.*) комплексообразователя. Координационное число показывает число мест вокруг комплексообразователя, на которых могут располагаться (координироваться) лиганды. Чаще других встречаются комплексные соединения с *к.ч.* равным 4 или 6, реже 2 или 8. Бывают комплексы с *к.ч.* 10 и 12.

Лиганды могут занимать в комплексе одно, два или более координационных мест за счёт образования с комплексообразователем соответствующего числа σ - и π - химических связей. Число связей, образуемых одним лигандом с комплексообразователем, характеризует дентантность лиганда (от лат. дента - зуб), т.е. лиганды могут быть монодентантными и полидентантными. Если в комплекс входят полидентантные лиганды, то общее число лигандов в комплексе снижается. Это не связано с уменьшением *к.ч.* комплексообразователя, поскольку число образованных им связей остаётся неизменным. Поэтому правильнее определять координационное число комплексообразователя как число σ -связей, образуемых им с лигандами.

Различают катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Комплексы с положительным зарядом называют катионными, например: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и др.

Комплексы с отрицательным зарядом называют анионными, например: $[BF_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и др.

Комплексы с нулевым зарядом называются нейтральными, например: $[Fe(CO)_5]$ или $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. В первом случае в состав комплекса входят комплексообразователь с нулевой степенью окисления (Fe^0) и нейтральные молекулы лигандов CO. Во втором - суммарный заряд внутренней сферы комплекса $[Co^{3+}(NH_3)_3(NO_2)_3]^0$ равен нулю.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В соответствии с правилами ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) 1963 г. в названия комплексных соединений входят названия как лигандов, так и комплексообразователя.

Вначале приводится название аниона, а затем в родительном падеже - катиона.

В названии комплексной частицы сначала называют лиганды, затем комплексообразователь.

Все лиганды перечисляются в алфавитном порядке, вначале называют ионные лиганды, затем молекулярные. К обычному латинскому названию анионного лиганда (суффикс **-ид** отбрасывается) добавляется окончание **-о-**: F⁻ - фторо-, Cl⁻ - хлоро-, CN⁻ - циано-, OH⁻ - гидроксо-, SO₃²⁻ - сульфито-, SO₄²⁻ - сульфато-, NO₂⁻ - нитро-, ONO⁻ - нитрито-. Нейтральные лиганды имеют те же названия, что и молекулы, за исключением H₂O (аква), NH₃ (аммин), CO (карбонил). Число одинаковых лигандов в комплексе обозначают греческими числительными: 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса, 7-гепта, 8-окта и т.д.

Вслед за лигандами последним называют комплексообразователь. Если он входит в состав катиона или молекулы, то ему даётся русское название данного элемента: в первом случае - в родительном падеже, во втором - в именительном. Название комплексного аниона заканчивают суффиксом **-ат**, который добавляется к латинскому названию элемента-комплексообразователя (например: феррат, купрат, никелат и т.д.). Если комплексообразователь способен проявлять несколько степеней окисления, то после его названия в скобках указывают его степень окисления.

Примеры:

[Co(NH₃)₃(H₂O)Cl₂]Cl – хлорид дихлороакватриамминкобальта (+3),

[Fe(CO)₅] – пентакарбонилжелезо (0),

[Cr(H₂O)₃F₃] – трифторотриаквахром (+3),

Na[Al(OH)₄] – тетрагидроксоалюминат натрия,

K₄[Fe(CN)₆] – гексацианоферрат (+2) калия,

KFe[Fe(CN)₆] – гексацианоферрат (+3) железа(+2)калия.

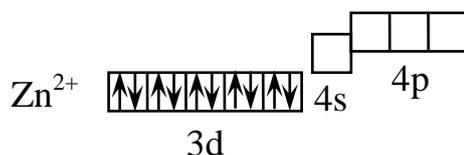
МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для описания химических связей в комплексах и объяснения их строения и свойств используют метод валентных связей (МВС), теорию кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

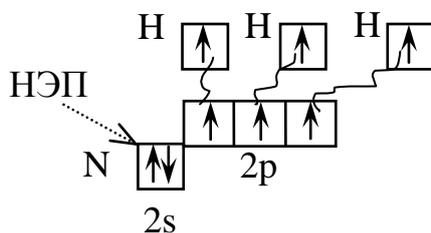
Метод валентных связей (МВС).

В соответствии с МВС при образовании комплексных соединений между комплексообразователем и лигандами возникает ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму. Как правило, роль акцепторов в них играют комплексообразователи за счёт вакантных (свободных) атомных орбиталей (АО). Поскольку в образовании связей могут участвовать свободные АО различного типа, то происходит их *гибридизация*. Лиганды имеют неподелённые электронные пары (НЭП) и играют роль доноров в донорно - акцепторном механизме образования ковалентной связи.

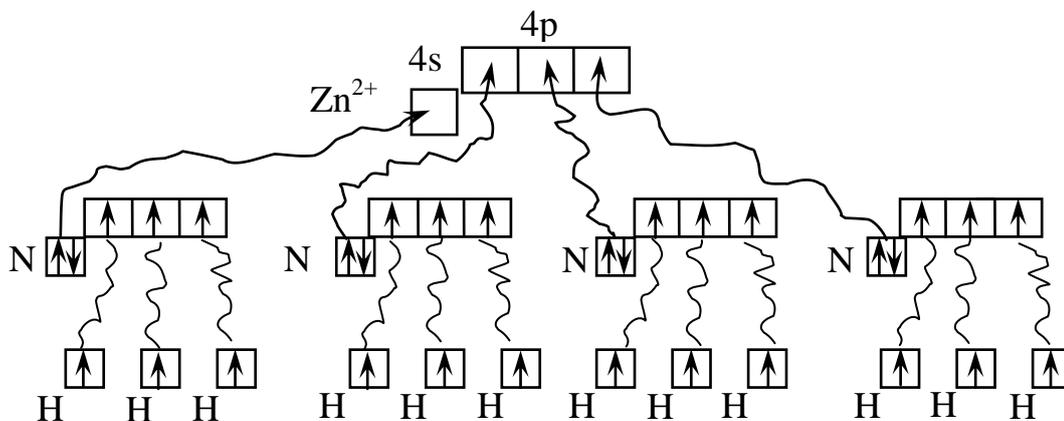
Рассмотрим в качестве примера описание строения комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В его состав входят ион Zn^{2+} и молекулы NH_3 . Ион Zn^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^{10}4s^04p^0$ или



Как видно, у иона цинка на внешнем электронном уровне имеются четыре свободных АО (одна 4s и три 4p), способные к образованию ковалентной связи в качестве акцепторов электронных пар. В молекуле аммиака NH_3 атом азота имеет одну НЭП и будет играть роль донора:



В результате между ионом цинка и четырьмя молекулами аммиака возникают четыре σ -связи по донорно-акцепторному механизму, сопровождающиеся образованием комплекса, что можно представить в виде схемы:



Исходя из представленной схемы определяется тип гибридизации АО комплексообразователя – sp^3 и пространственная структура (геометрическая конфигурация) комплексного иона – тетраэдрическая.

Координационное число комплексообразователя зависит от числа вакантных орбиталей и общего уменьшения (выигрыша) энергии.

Следует отметить, что в своём классическом варианте метод валентных связей при всей наглядности не позволяет объяснить ряд свойств комплексных соединений, таких как окраска, диа- и парамагнетизм и прочность. Высокая симметрия комплексных соединений, их повышенная термодинамическая устойчивость и др. требовали более строго объяснения. Часть этих вопросов была решена с помощью теории кристаллического поля (ТКП).

Теория кристаллического поля (ТКП).

Основы этой теории были разработаны немецким учёным Хансом Бете (1929 г.) для расчёта химических связей и строения кристаллических веществ (отсюда и название), впоследствии её выводы нашли применение для описания структуры и свойств комплексных соединений в виде теории поля лигандов (ТПЛ).

Суть ТКП заключается в том, что комплексное соединение рассматривается в качестве устойчивой системы с электростатическим стяжением центральным ионом симметрично расположенных вокруг него лигандов. Эти лиганды, как точечные отрицательные заряды, взаимодействуют с центральным ионом, притягиваясь к его положительно заряженному ядру и отталкиваясь от его электронов. Такой эффект отталкивания возбуждающе действует на электроны центрального иона, увеличивая их энергию. В соответствии с законом Кулона его электроны наиболее близкие к лиганду будут испытывать большее отталкивание (возбуждение), а более удалённые – меньшее.

У d -элементов наибольшему влиянию поля лигандов подвергаются предвнешние d -орбитали центрального иона, поскольку его внешние (валентные) s - и p -подуровни, как правило, свободны от электронов. Напомним, что все d -орбитали одного и того же энергетического уровня у атомов и ионов в отсутствии внешних электрических полей равноценны, т.е. одинаковы по энергии. Такие орбитали называют вырожденными. При воздействии силовых полей лигандов энергия d -электронов центрального иона повышается. Если бы лиганды создавали вокруг него сферическое поле, то все d -электроны испытывали бы равное возбуждение, и их энергия возрастала бы одинаково. Однако при ином расположении (координации) лигандов их силовые поля воздействуют на d -орбитали по разному: причём на наиболее близкие – всегда сильнее, и на более удалённые – слабее. В результате единый (вырожденный) энергетический подуровень всех пяти d -орбиталей расщепляется на два или более различных уровней энергии (термов). В зависимости от числа лигандов

и их координации возможны несколько типичных случаев расщепления (рис.26).

Для более наглядного восприятия характера расщепления d-подуровня рекомендуем самостоятельно построить графики расположения лигандов относительно d-орбиталей центрального иона, например, при октаэдрической конфигурации комплекса. Следует учесть, что лиганды в этом случае должны располагаться на осях пространственных координат x, y, z по разные стороны от центрального иона.

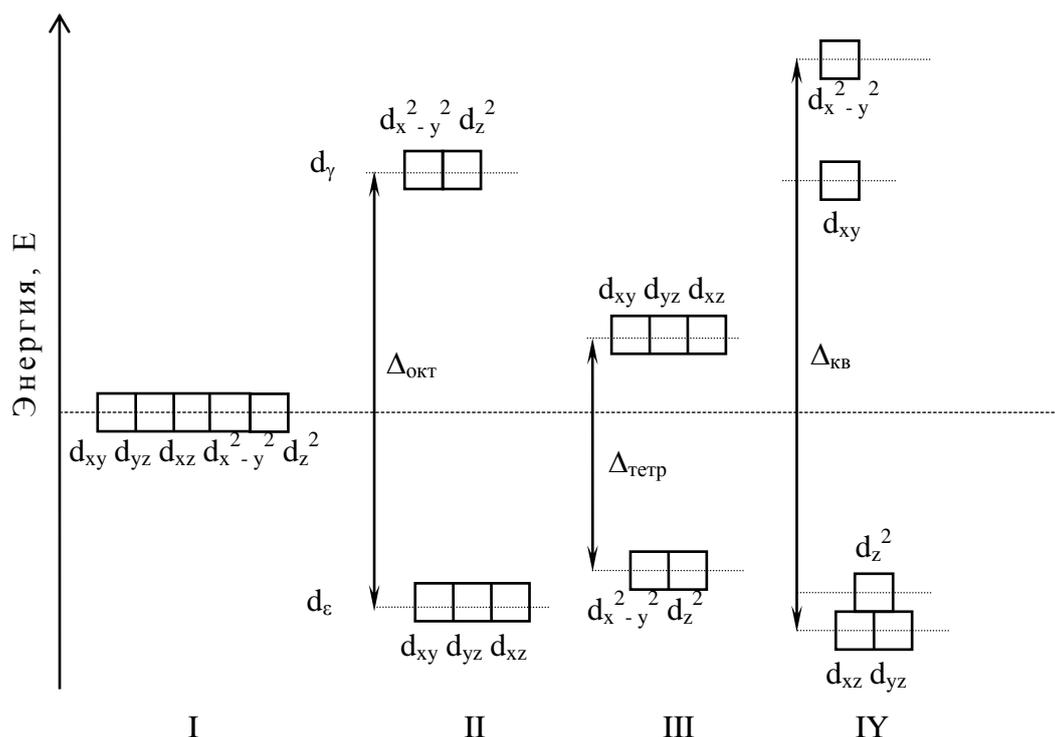


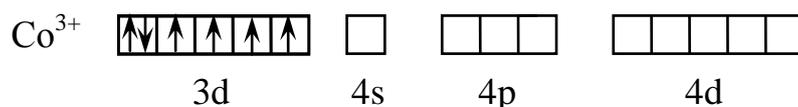
Рис.26. Расщепление энергии d-орбиталей на термы при различном окружении лигандов: I - сферическом, II - октаэдрическом, III - тетраэдрическом, IV - квадратном.
 Δ - величина расщепления d-подуровня

Энергия расщепления d-термов (Δ) зависит от природы центрального иона и лигандов (их электронной структуры, зарядов и т.д.), от координационного числа центрального иона (комплексообразователя) и от пространственного расположения лигандов.

Экспериментально установлено, что способность различных лигандов вызывать расщепление d-подуровня убывает в следующем порядке:



Лиганды, находящиеся в начале этого ряда (слева до H_2O), называются сильными, а лиганды, расположенные в конце ряда (справа после воды), называются слабыми.



В случае лигандов сильного поля расщепление Δ может достигать весьма высоких значений до 200 и более кДж (сравнимо с энергией химической связи). Это означает, что энергетическая неоднородность d-орбиталей должна отразиться на характере заполнения их электронами. Так в случае сильного расщепления d-подуровня становится энергетически выгодным при наличии свободных мест переход электронов с d_γ -терма на более низкий d_ϵ -терм. На рис. 27 продемонстрировано влияние поля лигандов на характер заполнения электронами d-орбиталей центрального атома и, соответственно, свойства образуемых им комплексных соединений на примере двух

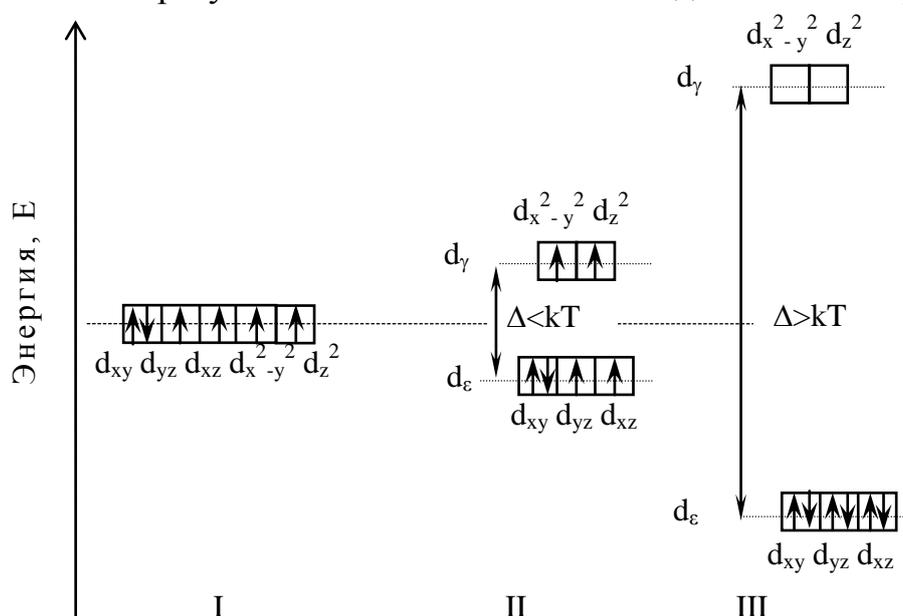
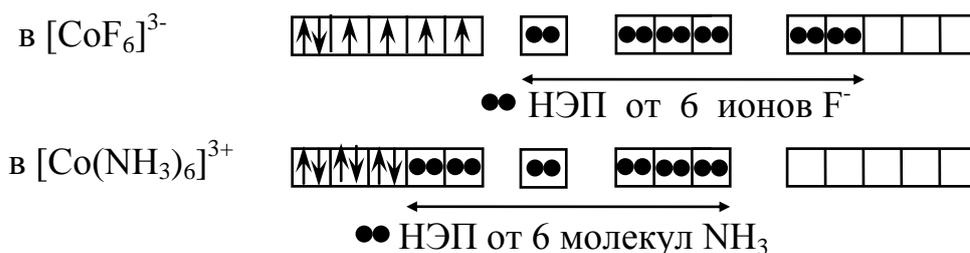


Рис.27. Расщепление d-подуровня на термы d_ϵ и d_γ в октаэдрическом поле лигандов различной силы: I – сферическое поле, II – слабое поле, III – сильное поле. Δ – величина расщепления d-подуровня; kT – энергия теплового движения

комплексных соединений кобальта (+3) с лигандами разной силы поля: фторокомплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и аминоккомплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Первый является парамагнитным, второй - диамагнитен (все электроны спарены). Отметим, что с позиций МВС оба соединения должны быть парамагнитными, поскольку ионы Co^{3+} имеют в невозбуждённом состоянии неспаренные электроны:



Диамagnetность аминокомплекса объясняется тем, что молекулы NH_3 , являясь лигандами сильного поля, настолько сильно расщепляют $3d$ -подуровень кобальта, что энергетически более выгодным оказывается переход всех d -электронов на более низкий по энергии d_e -терм (см. рис.27, III). В результате все 6 d -электронов иона Co^{3+} оказываются спаренными. Упрощённо схему образования этих комплексов можно показать следующим образом:

При этом в обоих соединениях в образовании химических связей участвуют по 6 гибридных орбиталей кобальта. Комплексы типа $[\text{CoF}_6]^{3-}$ называются высокоспиновыми или внешнеорбитальными и их тип гибридизации обозначается как sp^3d^2 , комплексы же типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ называются низкоспиновыми или внутриорбитальными, их тип гибридизации – d^2sp^3 . Отметим также, что комплексы типа d^2sp^3 более устойчивы, чем комплексы типа sp^3d^2 , причём лиганды более сильного поля могут вытеснять в реакциях лиганды слабого поля из координационной сферы комплексообразователя. Во многих случаях это сопровождается изменением окраски веществ. Так, например, у комплексов меди (+2) при переходе от $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ к $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и затем к $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ цвет меняется от зеленого через голубой на сине-фиолетовый. Изменение окраски связано с изменением величины расщепления Δ d -термов центрального иона под влиянием лигандов разной силы поля. Тот или иной цвет вещества обусловлен поглощением им фотонов ($h\nu$) определенной длины волны λ и связан с переходом свободных d -электронов после поглощения фотона с более низкого d -терма на более высокий. У окрашенных комплексов λ соответствует параметру расщепления: $\Delta = h\nu = ch/\lambda$, где ν – частота излучения, c – скорость света.

Метод молекулярных орбиталей (ММО).

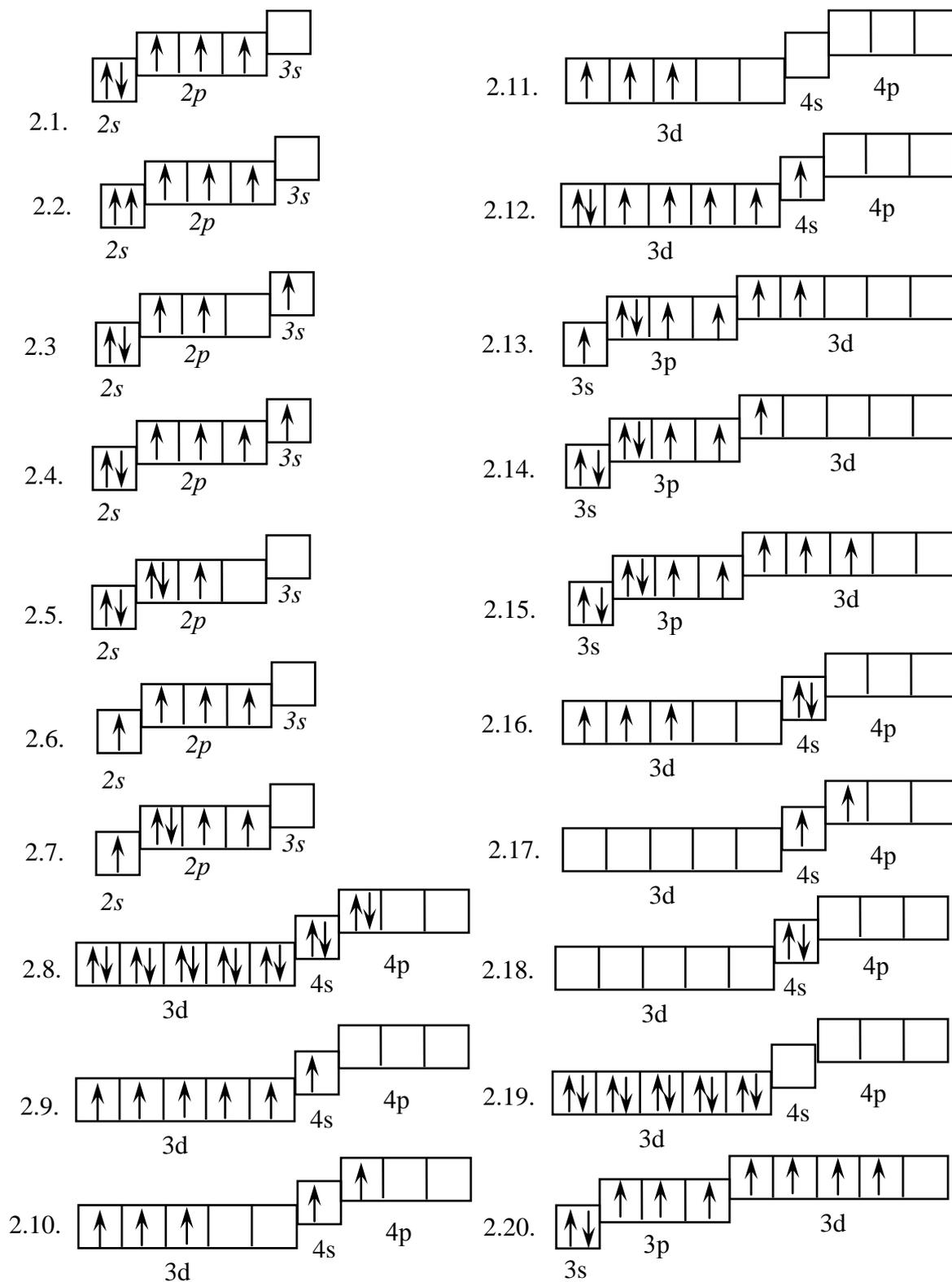
ММО даёт наиболее широкое описание свойств комплексных соединений, объединяя идеи МВС и ТКП. Однако в курсе общей химии ММО для рассмотрения структуры и свойств комплексных соединений не используется.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

I. Напишите электронную и электронно-графическую формулы внешнего слоя атомов соответствующего химического элемента в нормальном и возбуждённом состояниях, укажите его порядковый номер, определите высшую и низшую степени окисления элемента:

- 1.1. *p*-элемент V периода II группы
- 1.2. *p*-элемент V периода III группы
- 1.3. *p*-элемент V периода IV группы
- 1.4. *p*-элемент V периода V группы
- 1.5. *p*-элемент V периода VI группы
- 1.6. *p*-элемент V периода VII группы
- 1.7. *d*-элемент V периода II группы
- 1.8. *d*-элемент V периода III группы
- 1.9. *d*-элемент V периода IV группы
- 1.10. *d*-элемент V периода V группы
- 1.11. *d*-элемент V периода VI группы
- 1.12. *d*-элемент V периода VII группы
- 1.13. *p*-элемент VI периода II группы
- 1.14. *p*-элемент VI периода III группы
- 1.15. *p*-элемент VI периода IV группы
- 1.16. *p*-элемент VI периода V группы
- 1.17. *p*-элемент VI периода VI группы
- 1.18. *p*-элемент VI периода VII группы
- 1.19. *d*-элемент VI периода II группы
- 1.20. *d*-элемент VI периода III группы
- 1.21. *d*-элемент VI периода IV группы
- 1.22. *d*-элемент VI периода V группы
- 1.23. *d*-элемент VI периода VI группы
- 1.24. *d*-элемент VI периода VII группы

II. Обоснуйте, к какому состоянию атома (основному, возбуждённому или невозможному) относится данная электронно-графическая формула:



III. Используя метод валентных связей (МВС) опишите строение следующих молекул или ионов, определив тип гибридизации центрального атома и геометрическую конфигурацию (пространственное строение):

3.1. ClF_3	3.7. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	3.13. NO_2^-	3.19. SO_2
3.2. SF_4	3.8. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3.14. CO_3^{2-}	3.20. SOF_2
3.3. TeCl_4	3.9. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	3.15. VO_3^{3-}	3.21. SO_3
3.4. PF_5	3.10. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$	3.16. ClO_3	3.22. COCl_2
3.5. BrF_5	3.11. $[\text{NiF}_4]^{2-}$	3.17. SO_4^{2-}	3.23. POCl_3
3.6. SF_6	3.12. $[\text{SiF}_6]^{2-}$	3.18. ClO_4	3.24. AsO_3^{3-}

IV. Опишите с позиции метода молекулярных орбиталей (ММО) строение следующих молекул или ионов; определите возможность их образования, кратность (порядок) связи и магнитные свойства.

4.1. F_2^+	4.7. O_2^+	4.13. O_2^-	4.19. PO
4.2. NO^+	4.8. NO	4.14. NO^-	4.20. BF
4.3. BN^+	4.9. C_2^+	4.15. Cl_2^-	4.21. FCl
4.4. ClO^+	4.10. PCl^+	4.16. ClO^-	4.22. NCl
4.5. SN^+	4.11. N_2^+	4.17. SO^-	4.23. CS
4.6. CN^+	4.12. Be_2^+	4.18. CN^-	4.24. CN

V. Напишите формулу комплексного соединения. Определите заряд комплексного иона и координационное число комплексообразователя.

5. 1. фосфатотриаммин хром (+3)	5. 7. хлорид акватетраамминнитрокобальта (+3)
5. 2. гексанитрокобальтат (+3) натрия	5. 8. сульфат диамминдикарбонил цинка (+2)
5. 3. трифторогидроксоберилат магния	5. 9. пентахлоронитрозилплатинат (+2) калия
5. 4. тринитротриаммин родий (+3)	5. 10. тетранитродиаминокобальтат (+2) калия
5. 5. сульфат цианотриаммин хрома (+3)	5. 11. нитритохлородиаммин платина (+2)
5. 6. дихлородиаммин платина (+2)	5. 12. хлорид диакватетрааммин никеля (+2)

VI. Определите заряд комплексного иона, степень окисления комплексообразователя, его координационное число и назовите комплексную соль.

6.1. $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	6.5. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{CN}]\text{Br}$	6.9. $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$
6.2. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$	6.6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$	6.10. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$
6.3. $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	6.7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	6.11. $[\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_3]$
6.4. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$	6.8. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	6.12. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{PO}_4]$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Акцептор электронов 10
Атомная орбиталь 4
- Валентная зона** 28
Ван-дер-Ваальса силы 43
Взаимодействие
- диполь-дипольное 43
- дисперсионное 43
- индукционное 43
- межмолекулярное 43
- ориентационное 43
Водородная связь 46
Возбуждённое состояние атома 10
Волновая функция 4, 20
- Гибридизация АО** 16
- Диамagnetизм 6
Дипольный момент 18
Дисперсионное взаимодействие 43
Донор электронов 10
Донорно-акцепторный механизм 9, 10
- Зона валентная** 41
- запрещённая 28
- проводимости 27
- Ионная связь** 23
Индукционное взаимодействие 43
- Ковалентная связь** 8
Конфигурация 17
- Металлическая связь** 36
Метод валентных связей 6
Метод молекулярных орбиталей 26
Метод МО-ЛКАО 26
Механизмы образования ковалентной связи 9
Молекулярная орбиталь 4, 20
-- несвязывающая 24
-- разрыхляющая 22
-- связывающая 21
- Нормальное состояние атома** 10
- Обменный механизм образования ковалентной связи** 6,9
Орбиталь атомная 4
- гибридная 12
- многоцентровая 19
- молекулярная 20
- несвязывающая 24
- связывающая 21
- разрыхляющая 22
- Парамагнетизм** 6
Поляризация связи 17
Порядок ближний и дальний 34
- Свойства ковалентной связи** 11
- Связи**
- водородные 32
- делокализованные 17
- длина 5
- ионные 19
- ковалентные 6
- кратность и порядок 23
- металлические 27
- направленность 16
- насыщенность 12
- нелокализованные 17
- ненаправленность 19
- ненасыщенность 19
- неполярные и полярные 23
- σ , π , δ - тип связи 6
- трёхцентровые 46
- энергия 5, 43
- Степень ионности** 23
- Уравнение Шредингера** 3
- Химическая связь** 3
- Электронные облака перекрывание 6
- Энергетическая диаграмма 22

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (МВС)	6
Основные положения МВС	9
Свойства ковалентной связи	12
1. <i>Насыщаемость</i> ковалентной связи. Механизмы образования ковалентной связи. Нормальное и возбуждённое состояние атома.	12
2. <i>Направленность</i> ковалентной связи. <i>Гибридизация</i> атомных орбиталей. Геометрическая конфигурация молекул.	16
Типы гибридизации и геометрическая конфигурация молекул.	17
Молекулы с неподелёнными электронными парами (НЭП).	20
Молекулы с π -связями.	21
3. <i>Поляризуемость</i> ковалентной связи. <i>Ионная</i> связь.	23
МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ММО)	26
Основные положения метода МО	27
Метод ЛКАО-МО. Принцип линейной комбинации АО	27
Энергетические диаграммы метода МО	30
Двухатомные гомоядерные молекулы	32
Двухатомные гетероядерные молекулы	37
Метод МО при описании <i>металлической</i> связи.	40
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	43
Водородная связь	46
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	49
Методы описания химической связи в комплексных соединениях	51
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	57
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	60