

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Состояние веществ в природе

В большинстве случаев каждое вещество может в зависимости от внешних условий (температуры и давления), находиться в газообразном, жидком или твёрдом агрегатном состоянии. Эти состояния характеризуются определённым расстоянием между частицами вещества, различным их взаимодействием, что приводит в различной степени упорядоченности расположения частиц.

В газах молекулы почти не связаны силами притяжения и движутся свободно, заполняя весь объём. В кристаллических твёрдых телах атомы или ионы совершают лишь небольшие колебания вблизи узлов кристаллической решётки. Структура твёрдых тел характеризуется высокой степенью упорядоченности - дальним порядком в расположении частиц. Тепловое движение частиц жидкости складывается из совокупности малых колебаний около положений равновесия и перемещения средних положений частиц. Жидкости характеризуются ближним порядком, т.е. правильностью взаимного расположения близких атомов, быстро исчезающей по мере их удаления друг от друга..

Кроме газообразного, жидкого и твёрдого состояния возможно существование вещества в виде плазмы. Плазмой называется ионизированный газ с достаточно высокой концентрацией заряженных частиц. В состав плазмы входят положительные и отрицательные ионы, свободные электроны и нейтральные частицы (атомы и молекулы) в различных состояниях возбуждения. Плазма отличается от системы свободно движущихся заряженных частиц свойством квазинейтральности: положительные и отрицательные заряды содержатся в плазме в одинаковых количествах.

Взаимодействие заряженных частиц плазмы посредством дальнедействующих кулоновских сил приводит к ряду качественных особенностей плазмы, отличающих ее от обычного газа и дающих основание считать её особым состоянием вещества. К таким особенностям относится, например, сильное взаимодействие плазмы с внешними электрическими и магнитными полями.

Плазма может возникнуть в результате термической ионизации газа при высокой температуре (выше 5000°) и при электрических разрядах в газах. В природных условиях непосредственно у поверхности Земли

плазма - довольно редкое явление (молнии, северные сияния). В верхних слоях атмосферы, в большей степени подвергающихся воздействию ионизирующих агентов, постоянно присутствует слабо ионизированная плазма - ионосфера. В космическом пространстве плазма является наиболее распространенным состоянием вещества. Солнце, горячие звёзды, туманности и межзвёздные облака, имеющие высокие температуры, состоят из полностью ионизированной плазмы. В лабораторных условиях с плазмой приходится иметь дело в различного рода газовых разрядах и в горячем пламени.

§ 2. Газообразное состояние вещества.

Газ состоит из одно-, двух- или многоатомных молекул вещества.

Молекулы газа движутся свободно до столкновения с другими молекулами (или со стенками сосуда) и при отсутствии внешних полей равномерно заполняют весь предоставленный им объем. Состояние газа при малых плотностях и сравнительно высоких температурах может быть выражена уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT,$$

где p – давление газа, V – объем газа, в котором находится n грамм-молекул вещества, T - температура, R - универсальная газовая постоянная.

При понижении температуры и повышении давления уменьшается среднее расстояние между молекулами и увеличиваются силы взаимного притяжения молекул. Природа этих сил, получивших название вандервальсовых, рассматривается в главе V. В обычных условиях межмолекулярное взаимодействие в газе мало, и при рассмотрении химических свойств газообразных молекул им можно пренебречь.

В главах I, II, III и IV рассматривается природа и свойства химической связи в газообразных молекулах и структура молекул в газообразном состоянии.

Г л а в а I. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

§ 1. Природа ковалентной связи

Центральным вопросом химии является вопрос о химической связи.

Химическая связь – это взаимодействие между атомами или группами атомов, которое приводит к образованию химического соединения. Образование химической связи сопровождается изменением электронного строения взаимодействующих частиц.

Химическая связь осуществляется за счёт наиболее подвижных электронов атома – валентных электронов. Различают три основных (предельных) типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. Они отличаются характером распределения валентных электронов атомов около атомных ядер.

Ковалентная, ионная и металлическая связи осуществляются только в определённых классах соединений. В подавляющем большинстве случаев междуатомная связь является связью промежуточного типа; однако мы называем её ионной или ковалентной, т. е. связью того типа, который в данном соединении является доминирующим.

Первая теория ковалентной связи была создана Льюисом(США) в 1916 году. Согласно этой теории ковалентная(атомная) химическая связь образуется при сближении двух атомов в результате того, что их валентные электроны образуют пару. Общую для обоих атомов, движущуюся в поле обоих ядер и связывающую атомы в единое целое. Двойная связь в молекуле осуществляется двумя общими электронными парами, тройная – тремя парами.

Теория Льюиса помогла систематизировать огромный экспериментальный материал; описательная сторона её сохранила значение до сих пор, несмотря на то, что она основана на чисто формальных представлениях.

Полностью выяснить природу химической связи можно только на основе квантовомеханических представлений, в которых находит отражение волновая природа электрона.

Применение квантовой механики в химии привело к созданию новой науки – квантовой химии, которая исследует природу межатомной связи, даёт её количественную характеристику, выясняет строение молекул и их реакционную способность. Квантовая химия ис-

пользует представления и методы квантовой механики. Критерием правильности полученных результатов являются опытные данные.

Начало квантовой химии было положено Гейтлером и Лондоном (Германия). Которые в 1927 г. решили уравнение Шредингера для молекулы водорода: осуществили расчёт энергии и международного состояния для этой простейшей молекулы в её устойчивом состоянии.

При приближении двух атомов водорода возникают электростатические силы притяжения между ядром одного атома и электроном другого атома, а также взаимодействие между двумя электронами и между двумя ядрами. Расчёт Гейтлера и Лондона показал, что по мере сближения двух атомов водорода, электроны которого характеризуются одинаковым значением спина (их называют электронами с параллельными спинами), между атомами преобладают силы отталкивания, энергия системы возрастает и образование молекулы в этом случае невозможно. Если же электроны двух атомов водорода обладают противоположно направленными спинами (электроны с параллельными спинами), то сначала при сближении атомов преобладают силы притяжения, происходит значительное уменьшение энергии системы, а при дальнейшем сближении атомов энергия системы вновь возрастает (рис. 1). Минимум на потенциальной кривой соответствует расстоянию между ядрами атомов в молекуле водорода и уменьше-

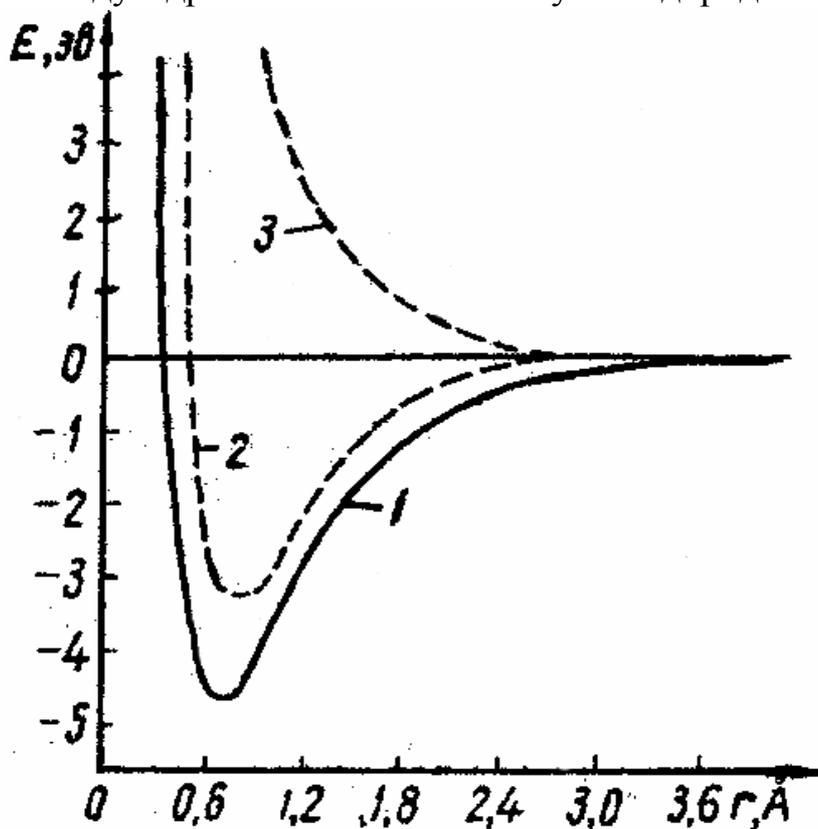


Рис.1 Сопоставление расчёта молекулы водорода Гейтлером и Лондоном с экспериментальными данными: 1-экспериментальная кривая; 2-расчётная кривая для электронов с антипараллельными спинами; 3-расчётная кривая для электронов с параллельными спинами.

нию энергии при образовании молекул из свободных атомов, т. е. энергии связи.

Образование химической связи обусловлено тем, что электроны с противоположными спинами могут находиться в пространстве около обоих ядер. Это приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами и к «стягиванию» положительных ядер (рис.2). Таким образом, квантомеханические расчёты Гейтлера и Лондона дали теоретическое обоснование предположению Льюиса о том, что химическая связь обусловлена общей парой электронов.

Образование молекулы водорода можно рассматривать как результат перекрывания одноэлектронных орбиталей двух атомов водорода и образование молекулярной двухэлектронной орбитали, окружающей два положительно заряженных ядра. Точно так же образование химической связи между двумя любыми атомами можно представить как образование молекулярной орбитали из атомных орбиталей.

Образование молекулярной орбитали нельзя рассматривать как простое наложение атомных орбиталей двух изолированных атомов. Вероятность нахождения электронов в молекуле между ядрами ато-

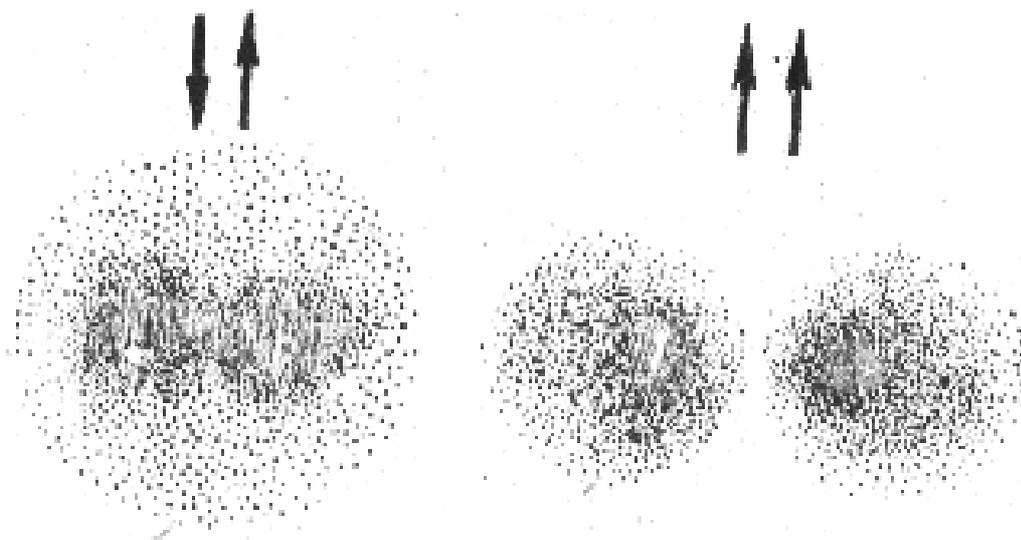


Рис.2
Распределение электронной плотности при взаимодействии двух атомов водорода при различной взаимной ориентации спинов электронов.

мов становится больше суммы вероятностей нахождения их в изолированных атомах для тех же расстояний от ядра. (При образовании химической связи перекрывающиеся атомные орбитали как бы вытягиваются навстречу друг другу). Чем больше перекрываются две связывающие орбитали, тем больше концентрируется электронная плот-

ность между ядрами, вследствие чего уменьшается взаимное отталкивание ядер и возрастают силы притяжения между электронами и ядрами.

Необходимо подчеркнуть, что образование химической связи всегда сопровождается выделением энергии, так как пребывание двух электронов с противоположными спинами в поле двух ядер энергетически более выгодно, чем нахождение каждого электрона в поле своего ядра. Ковалентная связь имеет целый ряд особенностей. Во-первых, она характеризуется насыщенностью: каждый атом может образовывать только определенное число ковалентных связей с другими атомами. Во-вторых, ковалентная связь характеризуется определённым направлением в пространстве, в третьих - полярностью.

Основными количественными характеристиками ковалентных связей в молекулах являются длины связей (расстояния между ядрами атомов), валентные углы (углы между направлениями связей), дипольные моменты связей, характеризующие их полярность, и энергии связей, определяющие их прочность.

В настоящее время экспериментальным путем удается установить пространственное положение атомных ядер в молекуле, с большой точностью определить расстояния между ядрами, дипольные моменты и энергию связей. Все эти параметры можно, в принципе, рассчитать теоретически, решая уравнение Шредингера. Но такие вычисления очень сложны, даже для молекулы водорода, а для других молекул точные решения невозможны, и приходится применять приближенные методы вычисления. В настоящее время для расчета параметров молекул применяются главным образом два приближенных метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

В методе валентных связей предполагается, что образование молекулы происходит при сближении атомов, которые взаимодействуют друг с другом. Атомы в молекуле в какой-то степени сохраняют свою индивидуальность. Валентные электроны в молекуле остаются на атомных орбиталях. Однако нельзя с уверенностью сказать, на какой из двух перекрывающихся атомных орбиталей находится электрон данного атома, поскольку электроны неразличимы.

В методе молекулярных орбиталей образование молекулы рассматривается как сближение ядер атомов (или ядер вместе с внутренними электронными слоями), рассчитываются возможные молекулярные орбитали и на них размещаются валентные электроны.

Метод ВС более близок к обычной химической картине образования молекулы, имеет большую наглядность с химической точки зрения. Исторически он был разработан первым. С его помощью можно

объяснить образование и структуру большинства неорганических молекул и ионов. Но свойства некоторых химических частиц (например, молекулы кислорода. Некоторых комплексных ионов и органических молекул) гораздо проще объясняются с точки зрения метода МО. Поэтому в настоящее время находят применение оба метода. Несмотря на их аналитическое различие, большинство их выводов согласуются между собой.

§ 2. Энергия связи.

Энергия связи - это та энергия, которая выделяется при образовании связи между двумя свободными атомами в газообразном состоянии. Энергия связи характеризует прочность связи. Она зависит от степени перекрывания атомных орбиталей при образовании связи: чем больше перекрывание, тем прочнее связь. Степень перекрывания орбиталей, в свою очередь, определяется их размерами, формой и взаимной ориентацией.

Энергия связи может быть определена спектроскопическим или термохимическим методом. Её выражают обычно в электронвольтах на связь или относят к граммолекуле (т.е. к $6,02 \cdot 10^{23}$ связям) и выражают в килокалориях или килоджоулях.

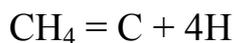
Для двухатомных молекул энергия связи во величине равна энергии диссоциации молекулы, т.е. энергии, необходимой для разрыва связи. Для многоатомных молекул с одинаковым типом связей (H_2O , NH_3 , CH_4 , AlCl_3 , CO_2 и др.) различают энергию разрыва одной из этих связей "среднюю" термодинамическую энергию связи. Последняя равна частному от деления полной энергии образования молекулы из атомов (или распада ее на атомы) на число валентных связей. Например, при диссоциации молекулы воды на атомы расходуется 220 ккал/моль. В молекуле воды две связи О - Н равноценны, поэтому средняя энергия связи О - Н равна

$$E_{\text{O-H}} = \frac{220}{2} = 110 \text{ ккал/моль.}$$

Энергия последовательного отрыва каждого атома водорода отличается от средней энергии связи: для отрыва первого атома необходимо затратить 118 ккал/моль, для отрыва второго - 102 ккал/моль. Последняя величина характеризует прочность радикала ОН.

В молекуле воды разрыв одной связи обуславливает ослабление другой связи. Однако разрыв связи может вызвать и упрочнение другой связи, тогда энергия последовательного отрыва атомов увеличивается. Например, последовательный отрыв атомов хлора от молеку-

лы $AlCl_3$ требует затраты 91,95 и 119 ккал/моль. Возможны и более сложные случаи. Так, при диссоциации молекулы метана на атомы



поглощается 394 ккал/моль. Средняя энергия связи C – H равна $394/4 = 99$ ккал/моль. Энергия же, необходимая для последовательного отрыва атомов водорода, равна 102,88,124 и 80 ккал/моль. Средняя арифметическая величина энергии последовательного отрыва атомов совпадает со средней энергией связи C – H:

$$E_{C-H} = \frac{102 + 88 + 124 + 80}{4} = 99 \text{ ккал/моль}$$

Несовпадение энергии разрыва данной связи и средней энергии связи обусловлено тем, что при последовательном разрыве связей происходит изменение электронной и ядерной конфигурации частицы, в результате чего изменяется энергия взаимодействия входящих в её состав атомов. Энергия последовательного отрыва атомов известна для немногих молекул. В литературе обычно даются средние энергии связей. Энергия связи имеет порядок десятков, а иногда и сотен килокалорий (табл.1).

Таблица 1.

Средние значения энергии связей при 25°C (ккал/моль)

	H	O	F	Cl	Br	I	S	N	P	C	Si
H	104										
O	110	59									
F	135	46	38								
Cl	103	50	73	58							
Br	88	-	63	52	46						
I	71	-	67	50	48	36					
S	81	61	71	66	51	-	38				
N	93	64	66	48	-	-	-	75			
P	41	55	109	76	65	51	55	50	48		
C	99	96	116	79	66	57	62	70	68	72	
Si	70	88	129	86	69	51	54	-	55	69	38
Li	58	-	-	119	105	79					
Na	48	-	130	99	89	72					
Mg	47	-	75	63							
Ca	39	74	68								

Энергия химической связи атомов в молекулах меняется в широких пределах. Так, энергия связи атомов в молекулах Rb_2 и Cs_2 едва превышает 10 ккал/моль, а в наиболее прочных двухатомных молекулах N_2 и CO она составляет 226 и 256 ккал/моль соответственно.

Г л а в а II. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

§ 1. Основные положения метода ВС

Начало развития метода валентных связей (его называют также методом электронных пар) было положено Гейтлером и Лондоном. Большое значение для его развития имели работы Слейтера и Подинга (США). Основные положения этого метода могут быть сформулированы следующим образом.

1. Ординарную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. При образовании связи происходит перекрывание атомных орбиталей валентных электронов. Между атомами возникает зона со значительной электронной плотностью. Это приводит к уменьшению потенциальной энергии системы.

2. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания атомных орбиталей электронов, образующих связь, является наибольшей.

3. Из двух атомных орбиталей более прочную связь с другим атомами образует та орбиталь, которая сильнее перекрывается с орбиталью второго атома.

С помощью метода ВС можно объяснить насыщенность ковалентной связи, валентные возможности элементов, геометрическую форму и некоторые другие свойства многих неорганических молекул и твёрдых тел с ковалентными связями.

I. НАСЫЩАЕМОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

§ 1. Квантовомеханическая (спиновая) теория валентности

При сближении двух атомов, имеющих неспаренные электроны с противоположными спинами, между атомами образуется химическая связь. Если в атоме имеется несколько неспаренных электронов, то этот атом может образовать химические связи с несколькими другими атомами, имеющими тоже неспаренные электроны. Поэтому в соответствии с теорией Гейтлера и Лондона валентность элемента определяется числом неспаренных электронов, имеющихся в его атоме.

Атомы водорода и щелочных металлов содержат один неспарен-

ный электрон, они одновалентны. Кислород и сера, имеющие по два неспаренных электрона в основном состоянии, двухвалентны и т. д. (рис.3).

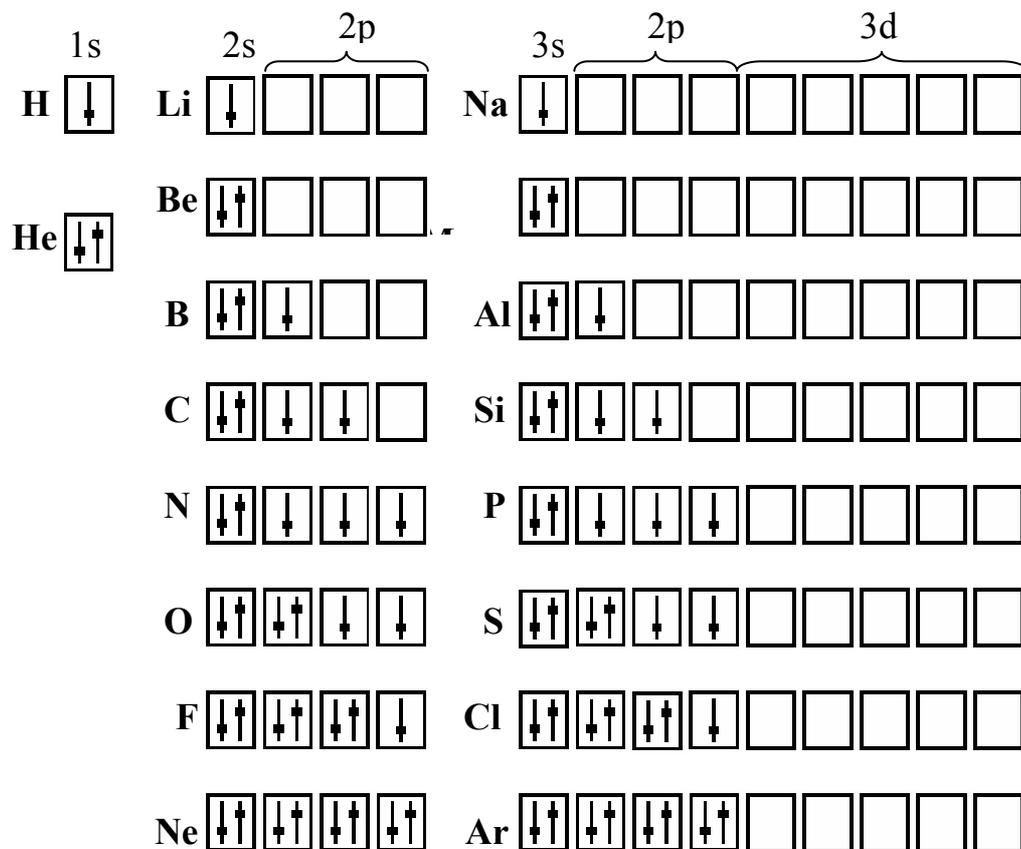


Рис.3. Схемы распределения электронов внешнего слоя атомов элементов малых периодов по орбиталиям

Но в ряде случаев валентность элемента оказывается больше числа неспаренных электронов в основном состоянии атома. Например, сера в кислородных соединениях проявляет валентность 4 и 6, а хлор может быть не только одновалентным, но трех-, пяти- и семивалентным. Это связано с возбуждением атомов, т.е. с переходом электронов в более высокое энергетическое состояние. Если один из спаренных электронов в результате возбуждения перейдет с двухвалентной орбитали на вакантную (пустую) орбиталь, то число неспаренных электронов в атоме увеличится на два и валентность атома увеличится на две единицы.

Возбуждение электронов из энергетического состояния с одним главным квантовым числом n в состояние с другим квантовым числом $(n+1)$ требует большой затраты энергии, особенно для низких значений n . Например, в случае атома гелия переход электрона с $1s$ -

орбитали на $2s$ -орбиталь (возбуждение $1s \rightarrow 2s$) требует около 456 ккал/г-атом. Поэтому такие переходы весьма маловероятны при химических процессах.

Возбуждения из s - в p - состояние или из p - в d -состояние в пределах одного и того же энергетического уровня (при одной и том же значении n) происходят со значительно меньшей затратой энергии и имеют место в тех случаях, когда энергия возбуждения окупается образованием химических связей. Например, для возбуждения атома бериллия $2s \rightarrow 2p$ требуется 62 ккал/г-атом. В возбужденном атоме бериллия Be^* имеется два неспаренных электрона, следовательно, он может образовать две химических связи, причем затрата энергии на возбуждение атома бериллия меньше, чем выделение энергии при образовании связей. Поэтому бериллий не является инертным элементом как гелий, а легко образует химические соединения, в которых он двухвалентен. Электроны атома бериллия, входящего в состав какой-либо молекулы, находятся в иных энергетических состояниях, чем в невозбужденном атоме.

Точно так же объясняется то обстоятельство, что наиболее характерным валентным состоянием бора является не одно-, а трёхвалентное, углерода не двух-, а четырехвалентное (рис.4).

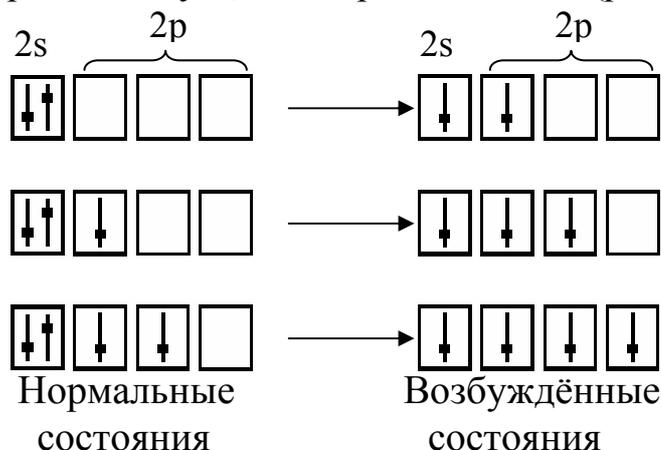


Рис.4. Схемы возбуждения атомов бериллия, бора, углерода

В атомах азота, кислорода и фтора возбуждение такого рода невозможно. Распаривание электронов в этих атомах требует большой затраты энергии, так как связано с переходом электрона со второго на третий энергетический уровень. Поэтому чаще всего азот образует три ковалентных связи, кислород – две, фтор – одну.

Элементы третьего периода натрия, магний, алюминий и кремний способны проявлять ту же валентность, что и их аналоги из второго периода.

Но валентные возможности фосфора, серы и хлора больше, чем соответственно азота, кислорода, и фтора. Это объясняется тем, что, во-первых, в атомах фосфора, серы и хлора не заполнены пять $3d$ -орбиталей; во-вторых, разница энергии $3p$ - и $4s$ -орбиталей меньше, чем $2p$ - и $3s$ -орбиталей. Поэтому элементы третьего периода гораздо легче, чем второго, переходят в возбужденное состояние с увеличением числа неспаренных электронов, т.е. с появлением новых валентностей (рис.5)

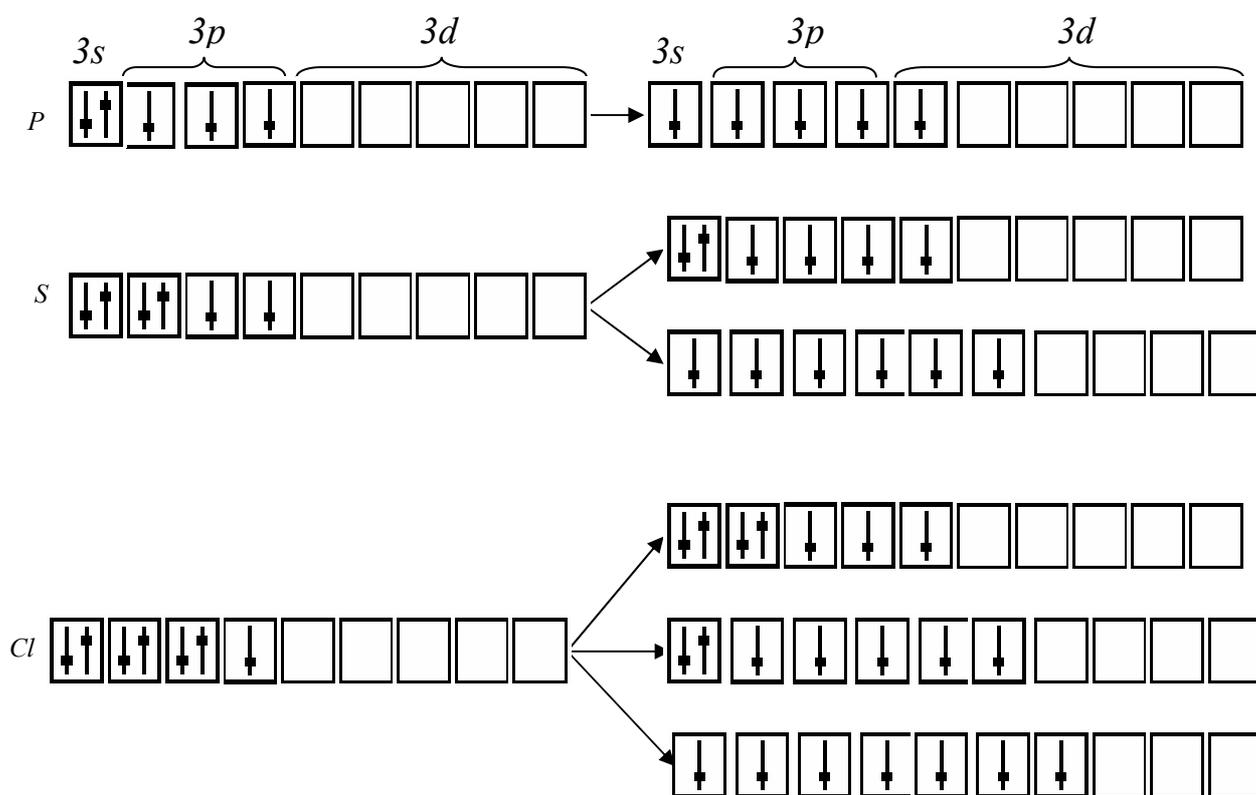


Рис.5. Схемы возбуждения атомов фосфора, серы, хлора

Изменение валентности происходит сразу на две единицы, причем для серы характерны чётные валентности, а для фосфора и хлора – нечётные.

Точно таким же образом можно предсказать возможные валентности для s и p -элементов больших периодов, причём эти предсказания согласуются с опытными данными. Однако попытки предсказать валентности d -элементов не всегда успешны.

§ 2. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

Существует большое количество неорганических соединений, в молекулах или ионах которых число связей больше, чем позволяет изложенная выше теория валентности.

Если валентный электронный уровень атома заполнен более, чем наполовину, то в соответствии с принципом Паули часть атомных орбиталей занята парами электронов с антипараллельными спинами. Эти электронные пары не принимают участия в образовании химических связей, которые возникают при взаимодействии неспаренных электронов, и поэтому называются неподелёнными электронными парами.

Если валентный уровень атома заполнена более, чем наполовину, то даже при максимально возможном числе неспаренных электронов часть орбиталей на нём остаётся незанятой. Это вакантные орбитали. На вакантной орбитали электроны могут появиться при возбуждении атома, а также при взаимодействии его с другим атомом.

Атомы в ионы, обладающие неподелёнными электронными парами, имеют тенденцию использовать их для связи с другими частицами. Они называются донорами электронных пар. Атомы, у которых есть вакантные орбитали на валентном уровне, имеют тенденцию заполнять их за счет неподелённых электронных пар доноров. Такие атомы называются акцепторами электронных пар.

Ковалентная связь может возникнуть при перекрывании орбитали с неподелённой парой (двухэлектронной орбитали) донора с валентной орбиталью акцептора. Происходит так называемое донорно-акцепторное взаимодействие: энергетически выгодный переход пары электронов донора на уровень общий как для донора, так и для акцептора. Образуется полярная ковалентная связь с положительным эффективным зарядом у донора и с отрицательным у акцептора.

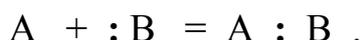
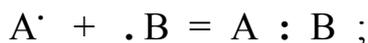
Донорами в большинстве случаев являются атомы азота, кислорода, фтора, хлора. Акцепторами часто служат атомы *d*-элементов, обладающие вакантными *d*-орбиталями на предпоследнем уровне.

Акцепторами могут быть и такие атомы у которых в основном состоянии нет вакантных орбиталей на валентном уровне, но они могут появиться в результате возбуждения. Возбуждение атома может выражаться не только в распаривании электронов с переходом одного из них на соседний подуровень, но и в спаривании электронов, находящихся на разных орбиталях одного и того же подуровня. Затрата энергии на спаривание электронов должна компенсироваться при перекрывании появившейся вакантной орбитали с орбиталью донора.

В отличие от обычного. (или обменного) механизма образования

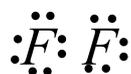
ковалентной связи за счёт перекрывания двух одноэлектронных орбиталей соединяющихся атомов, механизм образования связи за счет двухэлектронной орбитали донора и вакантной орбитали акцептора называется донорно-акцепторным. Иногда и связь, образованную в результате донорно-акцепторного взаимодействия, называют донорно-акцепторной (или координативной).

Процессы образования ковалентной связи между атомами А и В по обычному и донорно-акцепторному механизму можно изобразить так:



Донорно-акцепторные связи возникают обычно уже после того, как атом-донор использовал для образования связей свои одноэлектронные орбитали. Это объясняется тем, что при образовании общих электронных пар электроотрицательность донора уменьшается и он легче отдает неподеленную пару на образование ещё одной связи.

Вакантные атомные орбитали а молекуле, характеризующиеся низкой энергией, имеют сильную тенденцию заполняться путём образования донорно-акцепторной связи. Этим объясняется склонность некоторых веществ к полимеризации при переходе из газообразного в конденсированное состояние (глава V). Донорно-акцепторное взаимодействие играет очень большую роль и при образовании комплексных соединений (глава VI). Однако оно имеет место и в некоторых простых молекулах. Возьмём такой пример. Известно, что энергия диссоциации молекулы хлора на атомы (58 ккал/моль) больше, чем молекулы фтора (38 ккал/моль). Для объяснения этого факта необходимо вспомнить, что на валентном уровне атома фтора есть три неподелённых пары и один неспаренный электрон (рис.3). В молекуле F_2 все валентные орбитали заполнены; вакантных орбиталей нет:



На валентном уровне атома хлора, кроме трёх неподелённых пар и одного неспаренного электрона, есть вакантные $3d$ -орбитали (рис.3). Это позволяет предположить, что одна из неподелённых электронных пар одного атома хлора за счёт донорно-акцепторного взаимодействия переходит в частичное обладание к другому атому. При этом должна возникнуть электрическая асимметрия в молекуле, но это экспериментально не обнаружено. Следовательно, должен осуществиться такой же переход неподелённой пары другого атома хло-

ра на вакантную орбиталь первого атома. Таким образом, наряду с основной связью возникает две дополнительные связи, обозначенные стрелками:



Каждый атом хлора является одновременно и донором и акцептором электронной пары (рис.6).

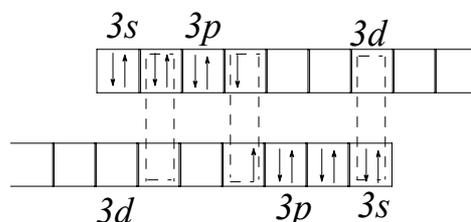


Рис.6. Схема образования молекулы хлора

II. НАПРАВЛЕННОСТЬ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА МОЛЕКУЛ.

§ 1. Направленность ковалентных связей

Пространственная направленность является одной из характерных особенностей ковалентных связей. Направление связи должно быть таким, чтобы орбитали связывающих электронов при данном расстоянии между ядрами атомов перекрывались в максимально возможной степени.

Атомы с валентным *s*-электроном могут образовывать одинаково прочные связи (*s-s* связи) в любом направлении, так как *s*-орбитали обладают сферической симметрией.

Если в образовании связи участвуют *p*-орбитали, то наибольшее их перекрывание происходит в том случае, когда их оси расположены на одной линии. Поэтому связи, образованные *s*- и *p*-электронами (*s-p* связи) или двумя *p*-электронами (*p-p* связи), а также связи с участием *d*-электронов являются ориентированными: их направление, как правило, совпадает с направлением максимальной протяжённости орбиталей. Связи, направление которых совпадает с направлением осей орбиталей связывающих электронов получили название σ -связей (рис.7).

Прочность *s-s*, *s-p* и *p-p* связей различна.

Три *p*-орбитали атома направлены вдоль трёх пространственных

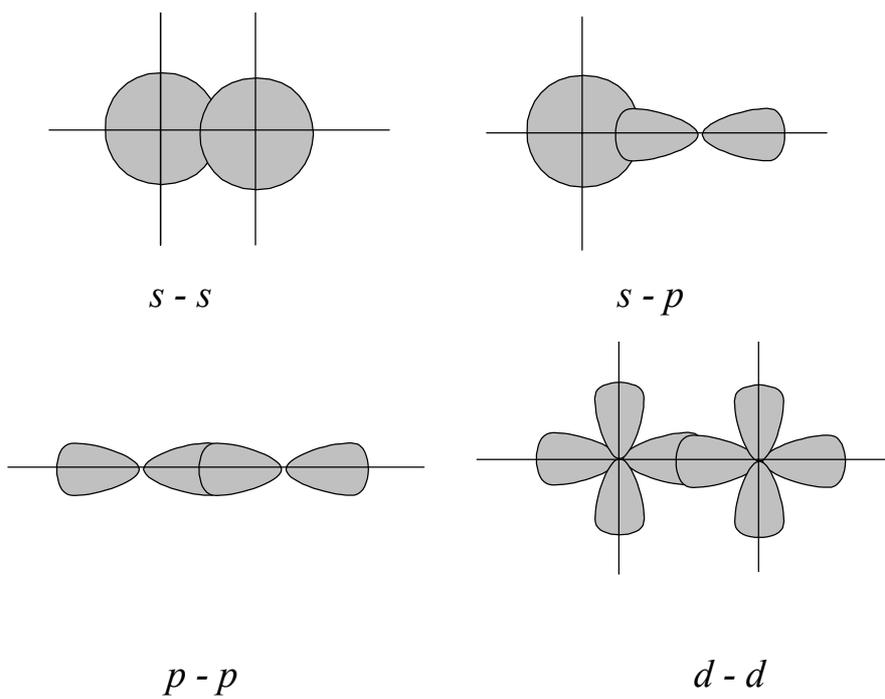


Рис.7. Характер перекрывания атомных орбиталей при образовании σ -связей

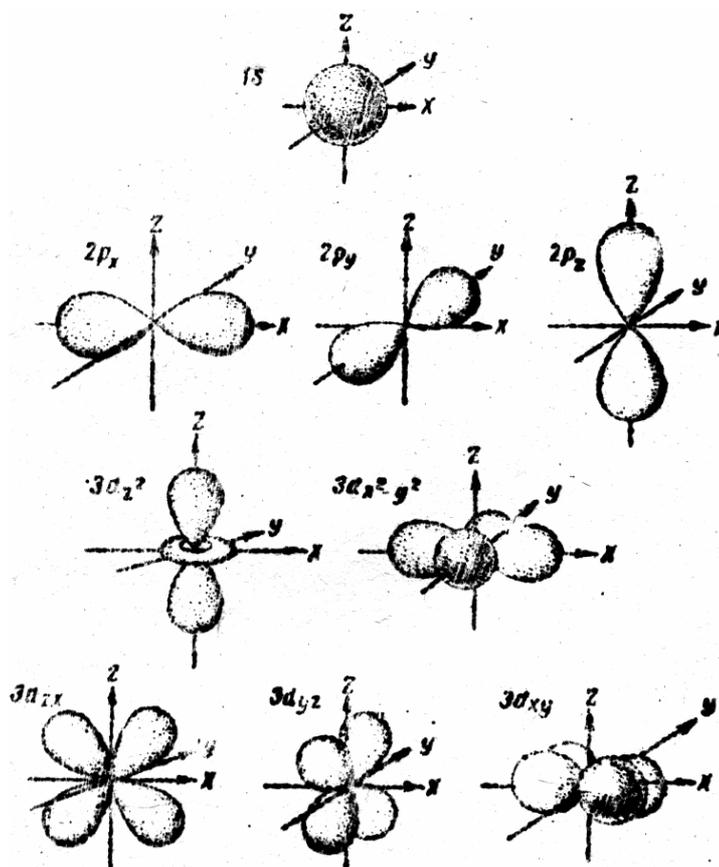


Рис.8. Формы атомных орбиталей для различных состояний электронов в атомах

осей ординат (рис.8), электронная плотность сконцентрирована в этих направлениях. Радиальные же части s и p -орбиталей одного и того же энергетического уровня отличаются мало. Поэтому p -орбитали данного атома перекрываются с орбиталями другого атома сильнее, чем s -орбиталь того же уровня; s - p связь и p - p связь соответственно в 1,7 раза и в 3 раза прочнее, чем s - s связь.

σ -связи между одновалентными атомами могут быть расположены в пространстве в любом направлении. Но σ -связи двух-, трёх- и много-валентных атомов направлены под определёнными углами друг к другу, так как валентные p - и d -орбитали определенным образом ориентированы в пространстве.

Углы, образованные в молекулах химических соединений линиями соединяющими центры атомов в направлении действующих между ними сил химической связи, называются валентными углами. Валентные углы в молекуле могут быть определены экспериментально. Для определения их значений используют методы электронографического и рентгенографического анализа, а так же измерения дипольных моментов.

Если атом имеет два валентных электрона на двух p -орбиталях (а оси перпендикулярны), то валентный угол между связями этого атома с двумя одновалентными атомами должен быть прямым или близким к прямому (рис.9). Так, при образовании молекул H_2S , H_2Se , H_2Te происходит перекрывание двух p -орбиталей центрального атома с s -орбиталями двух атомов водорода.

Исследования показывают, что перечисленные молекулы имеют угловую структуру; валентный угол равен соответственно 92° , 91° и 89° .

В молекулах PH_3 , AsH_3 и SbH_3 в образовании трёх химических связей участвуют по три p -орбитали атома фосфора, мышьяка и сурьмы и s -орбитали атомов водорода. Так как три p -орбитали центрального атома расположены в пространстве в трёх взаимно-перпендикулярных направлениях,

перечисленные молекулы имеют пирамидальную форму. В вершине треугольной пирамиды расположен атом фосфора, мышьяка или сурьмы, а в углах основания - атомы водорода. Валентные углы соответственно равны 93° , 92° и 91° (рис.10).

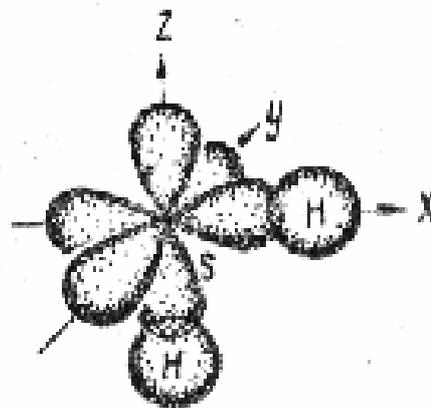


Рис.9
Схема перекрывания атомных орбиталей при образовании молекулы H_2S

§2 Гибридизация валентных орбиталей.

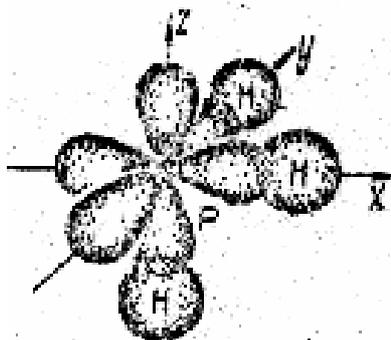


Рис.10
Схема перекрывания атомных орбиталей при образовании молекулы PH_3

Многие атомы образуют химические связи за счёт электронов, находящихся до образования связей в различных энергетических состояниях. Например, возбуждённые атомы бериллия, бора и углерода имеют неспаренные p -электроны (рис.4). Казалось бы, что связи в соединениях двухвалентного бериллия, трёхвалентного бора и четырёхвалентного углерода должны быть неравноценными так как связь, в образовании

которой участвует s -орбиталь, является менее прочной, чем связь, образованная при участии p -орбитали. Однако связи в таких молекулах, как BeCl_2 , BF_3 , CH_4 и т. п., оказываются одинаковыми по длине, равноценными по энергии и симметрично расположенными в пространстве.

Теоретическое обоснование этого факта было предложено Слейтером и Полингом. Они показали, что при расчёте и истолковании химической связи несколько различных валентных орбиталей атома, не очень сильно различающихся по энергии, можно заменить тем же количеством одинаковых орбиталей, называемых гибридными. Волно-

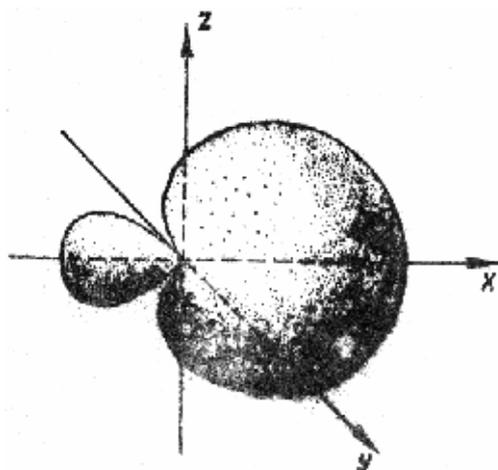


Рис.11
Гибридная атомная орбиталь

вая функция гибридной орбитали получается путём сложения волновых функций рассматриваемых электронов, помноженных на некоторый коэффициент. Принято говорить, что в возбуждённых атомах бериллия, бора и углерода в момент образования связей происходит перестройка валентных орбиталей, и в образовании связей участвуют s - и p -орбитали не в «чистом», а в некотором смешанном или гибридном состоянии. Первоначальная форма s - и p -орбиталей изменяется, и образуется орбитали новой одинаковой формы (рис.11) – происходят гибридизация

валентных орбиталей.

На рис.12 схематически показана форма и расположение чистых s - и p -орбиталей и гибридных орбиталей атома бериллия. Из рисунка видно, что взаимное перекрывание орбиталей в результате гибридизации стало меньше и увеличилась вероятность нахождения электронов на противоположных от ядра атома сторонах, где их взаимодействие друг с другом минимально. Гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра. Это обуславливает гораздо более сильное перекрывание гибридных орбиталей с орбиталями других атомов при образовании химических связей, чем перекрывание чистых s - и p -орбиталей, и приводит к образованию более прочных связей. Гибридизация требует некоторой затраты энергии; однако за счёт образования более прочных связей при участии гибридных орбиталей получается выигрыш энергии, который превышает затрату её на гибридизацию.

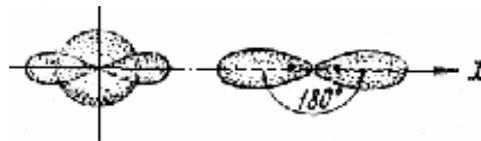


Рис.12
Изменение формы атомных орбиталей при sp -гибридизации

В связи с тем, что участие в образовании связей гибридных орбиталей приводит к понижению энергии образовавшейся молекулы, в гибридизации могут принимать участие не только одноэлектронные, но и двухэлектронные орбитали, т. е. неподелённые электронные пары могут переходить на гибридные орбитали.

Гибридизация сопровождается образованием молекулы с высокосимметричным распределением электронной плотности.

Необходимость в использовании понятия о гибридизации возникает каждый раз, когда несколько связей образуются электронами, которые в атоме принадлежат различным подуровням, не очень отличающимся по энергии. Близость электронов по энергии является первым условием, необходимым для гибридизации орбиталей. Вторым условием является достаточная плотность орбиталей; третьим - достаточное перекрывание образующихся гибридных орбиталей с орбиталями других атомов.

§ 3. Гибридизация s - и p -орбиталей

Гибридизация одной s - и одной p -орбитали называется sp -гибридизацией. Оси sp -гибридных орбиталей расположены на одной линии, поэтому две связи, образованные атомом за счёт sp -орбиталей, тоже расположены на одной линии – молекула является линейной.

sp -гибридизация происходит при образовании связей атома бериллия, цинка, кадмия, ртути и др. с одновалентными атомами. Экс-

периментально определено, что молекулы галидов перечисленных металлов являются линейными и обе связи центрального атома с атомами галогена имеют одинаковую длину.

Гибридизации одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) осуществляется, например, в атоме бериллия и приводит к образованию трёх гибридных орбиталей, оси которых расположены в одной плоскости под углом 120° (рис.13). Такое расположение орбиталей со-

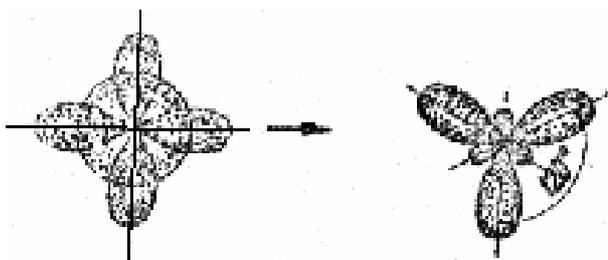


Рис.13
Изменение формы атомных орбиталей при sp^2 -гибридизации

ответствует минимальному взаимодействию электронов. Три связи, образованные атомом за счёт sp^2 -гибридных орбиталей, располагаются в одной плоскости, и валентные углы составляют 120° (молекулы галидов бора, борной кислоты и др.)

Комбинация одной s - и трёх p -орбиталей приводит к sp^3 -гибридизации, в результате которой образуется четыре гибридных орбитали, симметрично направленные в пространстве к вершине тетраэдра из его центра под углом $109^\circ 28'$ (рис.14). Они находятся на максимально

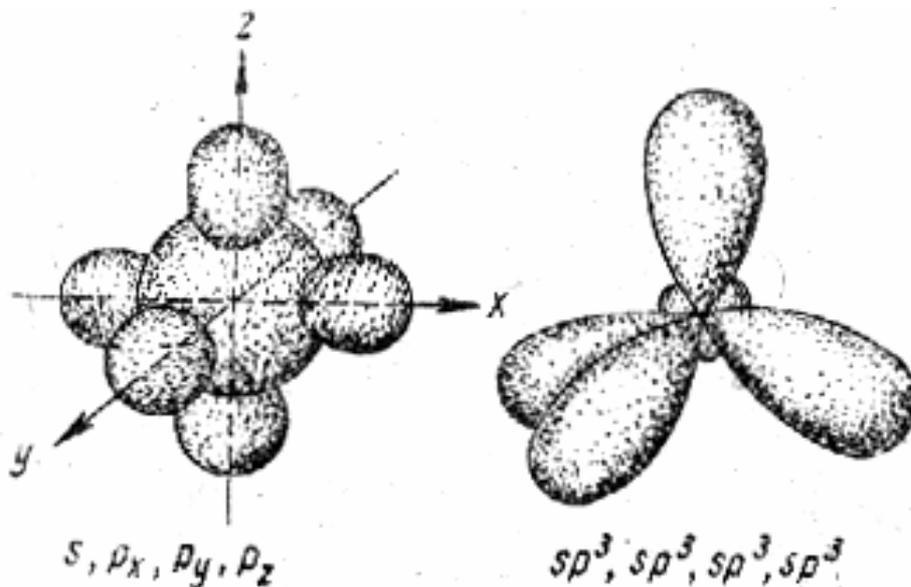


Рис.14
Изменение формы атомных орбиталей при sp^3 -гибридизации

возможном расстоянии друг от друга, так что взаимодействие электронов минимально. Тетраэдрическое расположение связей характерно для многих соединений углерода, кремния и др. (рис.15).

Форма sp -, sp^2 - и sp^3 - гибридных орбиталей становится более вытянутой по мере увеличения числа p -орбиталей, принимающих участие в гибридизации.

§ 4. Гибридизация с участием d -орбиталей

У атомов элементов третьего и больших периодов валентными могут быть не только s - и p - , но и d -электроны. Это расширяет возможности различных типов гибридизации, а следовательно, и геометрических форм молекул и ионов.

d -орбитали могут принимать участие гибридизации только в том случае, если они характеризуются приблизительно теми же размерами, что и s - и p - валентные орбитали. Это условие чаще всего удовлетворяется при использовании для образования связей d -орбиталей предпоследнего (внутреннего) электронного слоя и s - и p - орбиталей внешнего слоя, т.е. $(n-1)d$ -орбиталей и ns и sp -орбиталей. Гибридизация с участием внутренних d -орбиталей (внутренняя гибридизация) осуществляется в атомах, с недостроенным $(n-1)d$ -подуровнем, т.е. в атомах d -элементов. Так, при образовании связей d -элементами четвертого периода в гибридизации могут принимать участие $3d$ - , $4s$ - и $4p$ -орбитали.

В образовании σ -связей могут принимать участие и d -орбитали внешнего электронного слоя (nd -орбитали). При атом осуществляется внешняя гибридизация. В атомах p -элементов может осуществляться только внешняя гибридизация.

Внешние d -орбитали характеризуются более высокой энергией, они слишком велики и диффузны, чтобы перекрываться в достаточной степени с валентными орбиталями других атомов. Однако компактность d -орбиталей сильно зависит от порядкового номера и степени окисления атома. Если атом в молекуле окружен сильно электроотрицательными атомами (например, атом серы в молекуле SF_6 или атом иода в молекуле IF_7), то последние оттягивают от центрального атома общие электронные пары. Это вызывает значительное увеличение эффективного заряда ядра центрального атома и приводит к сжатию d -орбиталей внешнего слоя. Они становятся сравнимыми по размерам с s - и p -орбиталями. Так, расчёты дают основание полагать, что на атоме серы в SF_6 существует заряд около +2; это и позволяет

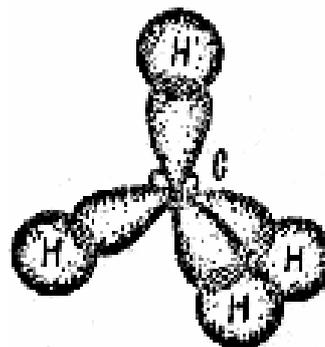


Рис.15
Схема перекрывания атомных орбиталей в молекуле CH_4

d -орбиталям серы принимать участие в образовании связей. В отличие от SF_6 молекула H_6S существовать не может, так как атомы водорода не способны оттянуть от серы электронную плотность. Точно так же можно объяснить, почему существует PCl_5 , но не H_5P ; IF_7 , но не H_7I и т. п., т. е. почему максимальную валентность элементы проявляют именно в соединениях с наиболее электроотрицательными партнёрами – фтором, кислородом, хлором.

Гибридизация с участием d - орбиталей наблюдается довольно часто у атомов тяжёлых p -элементов и особенно в комплексах d -элементов. Наиболее важными являются следующие виды гибридизации с участием d -орбиталей.

sp^3d^2 , октаэдрическая гибридизация. В ней участвуют одна s -, три p - и две d -орбитали, а именно d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$. Различают внутреннюю $(n-1)d^2nsnp^3$ - и внешнюю $nsnp^3nd^2$ - гибридизацию. Шесть эквивалентных гибридных орбиталей располагаются так, что оси их направлены от центра к вершинам октаэдра (рис.16).

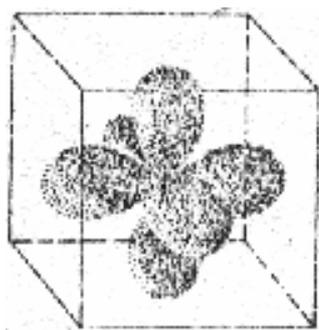


Рис.16
Расположение атомных орбиталей при sp^3d^2 -гибридизации

dsp^2 , плоская квадратная гибридизация. В результате комбинирования ns , np_x , np_y и $(n-1) d_{x^2-y^2}$ орбиталей получается набор эквивалентных гибридных орбиталей, оси которых направлены от центра к углам квадрата в плоскости xy .

dsp^3 , тригональная бипирамидальная гибридизация. При комбинировании s -, трёх p - и d_z^2 -орбиталей образуется неэквивалентный набор пяти гиб-

ридных орбиталей, оси которых направлены от центра к вершинам тригональной пирамиды. Среди них различают две эквивалентные аксиальные орбитали и три эквивалентные экваториальные орбитали (рис.17).

Понятие о гибридизации очень часто используется при описании волновых функций электронов, участвующих в образовании связей. Гибридизация объясняет направление связей, а следовательно, структуру молекулы.

Состояние атома, входящего в состав молекулы, называется валентным состоянием. Переход атома из основного в валентное состояние часто связан с возбуждением атома и с гибридизацией ва-

лентных орбиталей. Если учесть к тому же, что взаимодействие электронов в свободном атоме отличается от взаимодействия их в молекуле, то станет очевидным, что валентное состояние атома не совпадает ни с основным, ни с одним из возбуждённых состояний свободного атома.

§ 5. Кратные связи

Связь между двумя атомами в молекуле, осуществляемая одной парой электронов, называется ординарной или простой связью. Двойные и тройные связи, т. е. связи, образованные двумя или тремя электронными парами, называются кратными. Каждая кратная связь состоит из связей двух типов: σ - и π -связей.

σ -связь образуется при перекрывании орбиталей, оси которых совпадают с линией, соединяющей ядра атомов, и оказывается наиболее прочной. Поэтому ординарные связи почти всегда являются σ -связями. В образовании σ -связи могут принимать участие любые чистые или гибридные орбитали.

π -связь образуется при перекрывании орбиталей, оси которых не совпадают с линией, соединяющей ядра атомов, а перпендикулярны к ней. Обычно в образовании π -связей участвуют p - или d -орбитали.

π -связи осуществляются в соединениях с кратными связями. Двойная связь между атомами состоит из одной σ - и одной π -связи;

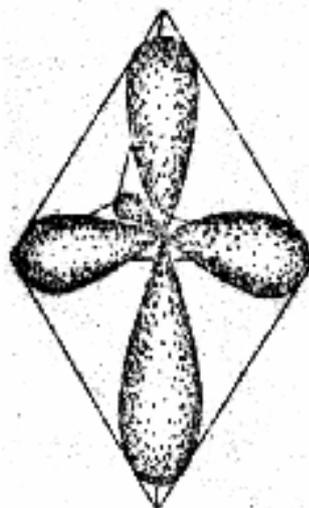


Рис.17
Расположение атомных орбиталей при dsp^3 -гибридизации

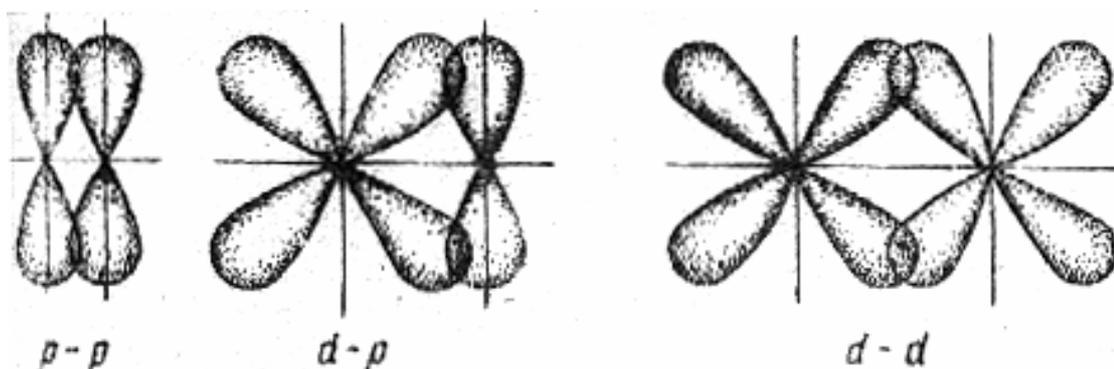


Рис.18. Схема образования π -связей

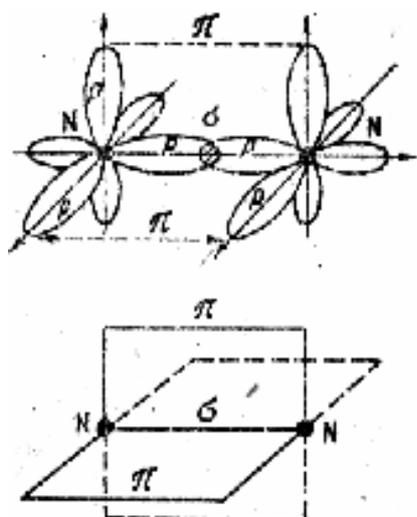


Рис.19.

σ - и π -связи в молекуле азота

тройная связь – из одной σ - и двух π -связей. Например, в молекуле азота $N \equiv N$ атомы связаны одной σ - и двумя π -связями, которые осуществляются за счёт перекрывания p_x -, p_y - и p_z -орбиталей каждого атома азота (рис.19).

Кратные связи являются более прочными, чем простые, но двойная связь в общем не точна в два раза и тройная не точна в три раза прочнее простой (табл.2).

Таблица 2.

Энергия некоторых простых и кратных связей (ккал/моль)

C – C	83	C – N	70	C – O	82	N – N	38
C = C	148	C = N	147	C = O	169	N = N	100
C \equiv C	194	C \equiv N	210	C \equiv O	256	N \equiv N	226

Повышение кратности связи приводит к уменьшению междядерного расстояния в молекуле. Так, расстояние между атомами углерода в молекулах $H_3C - CH_3$, $H_2C = CH_2$, $HC \equiv CH$ составляет 1,54 Å, 1,35 Å и 1,20 Å.

Атомные d -орбитали при образовании π -связей перекрываются в большей степени, чем p -орбитали. Поэтому атом, если это возможно, в первую очередь для образования π -связей использует d -орбитали.

При большом радиусе атомов боковое перекрывание p - и d -орбиталей, т.е. образование π -связей, затруднительно. Поэтому двойные и тройные связи образуются чаще всего между атомами элементов второго и третьего периодов.

Число σ -связей в молекуле (или ионе) между центральным и периферийными атомами (или группами атомов) определяет координационное число центрального атома. В тех случаях, когда с центральным атомом в молекуле соединены атомы одновалентного элемента

(или элементов), координационное число центрального атома совпадает с его валентностью. Если же центральный атом координирует вокруг себя атомы двух- или трёх многовалентных элементов, то координационное число меньше валентности атома. Например, атом четырёхвалентного углерода в молекуле CH_4 образует четыре σ -связи, а в молекуле $O = C = O$ только две. Координационное число углерода в этих соединениях равно соответственно четырём и двум.

§ 6. Геометрическая форма молекул. **Молекулы с ординарными связями.**

Определение формы молекулы - это предмет стереохимии – науки о пространственном строении молекул. Для каждой устойчивой молекулы существует такое взаимное расположение её атомов, которое отвечает минимуму потенциальной энергии. Это расположение атомов, определяющее размеры и форму молекулы, зависит от числа электронов, участвующих, в образовании химических связей, и от расположения валентных орбиталей в пространстве. Для определения структуры молекулы или иона необходимо установить длину связей (междядерные расстояния) и валентные углы (углы между линиями связи). Основными экспериментальными методами исследования структуры молекул являются спектроскопия, рентгено- и электронография.

Взаимная ориентация атомов в пространстве определяется направлением σ -связей, а также орбиталей с неподелёнными электронными парами на валентном уровне. π -связи, в первом приближении, не влияют на валентные углы. Однако они влияют на длину связи, укорачивая её.

Формы простых молекул и ионов можно предсказать исходя из того, что электронные пары на валентных орбиталях стремятся расположиться как можно дальше друг от друга.

Рассмотрим сначала простейшие случаи - структуру молекул типа AB_n , в которых центральный атом A связан ординарными ковалентными связями с несколькими атомами одного и того же элемента, причём все валентные орбитали атома A используются для образования связей. Максимальное число ординарных ковалентных связей, образованных любым s - и p -элементом по обменному механизму, равно семи, так как это максимальное число электронов на внешнем уровне химически реакционноспособного атома. (Восемь и девять электронных пар могут появиться на валентном уровне только у атомов некоторых d -элементов, причём часть связей образуются по донорно-акцепторному механизму). Поэтому мы рассмотрим возмож-

ные структуры молекул AB_n , где n меняется от 1 до 7.

Двухатомные молекулы AB могут быть только линейными. Для точного их описания достаточно знать длину связи, которая обычно составляет 1-3 Å.

Трехатомные молекулы AB_2 в зависимости от электронной конфигурации центрального атома в валентном состоянии могут иметь угловую форму с атомом в вершине или линейную форму.

σ -связи в молекулах угловой формы образуются с участием двух p -орбиталей атома A (H_2S , H_2Se , H_2Te и др.). Для точного описания этих молекул надо знать длину связи и валентный угол.

Если в образовании σ -связей принимают участие sp -гибридные орбитали атома A , то молекула имеет линейную форму (молекула галидов бериллия, цинка, кадмия, ртути и др.). Для характеристика таких молекул достаточно знать длину связи.

Для четырёхатомных молекул AB_3 наиболее распространены две структуры:

1) Треугольная пирамида с атомом A в вершине. Для точного описания структуры такой молекулы необходимо знать расстояние между ядрами атомов и угол при вершине или высоту пирамиды. σ -связи в таких молекулах чаще всего образуются путём перекрывания трёх p -орбиталей атома A с орбиталями атомов B (молекулы PH_3 , AsH_3 , SbH_3). Валентный угол в них близок к прямому.

2) Плоский равносторонний треугольник с атомом A в центре. Единственная характеристика такой молекулы - длина связи, так как валентный угол известен и равен 120° . В образовании σ -связей принимают участие sp^2 -гибридные орбитали атома A . Примерами являются молекулы галидов бора и борной кислоты.

Структура молекул и ионов AB_4 отвечает в большинстве случаев форме правильного тетраэдра с атомом A в центре (CH_4 , CCl_4 , BF_4^- , NH_4^+ , SiH_4 и др.). Для точного описания частицы достаточно знать длину связи (валентный угол равен $109^\circ 28'$). В образовании связей принимает участие sp^3 -гибридные орбитали атома A .

Некоторые молекулы и ионы типа AB_4 , где A — атом d -элемента, имеют форму плоского квадрата с атомом A в центре. В образовании связей в этих частицах принимают участие dsp^2 -гибридные орбитали атома A . Такую структуру имеют, например, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и др. Молекулы и ионы типа AB_5 встречаются сравнительно редко. Это PF_5 , PCl_5 и $SbCl_5$. Они имеют форму тригональной бипирамиды, что соответствует sp^3d -гибридизации ор-

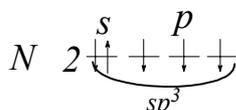
биталей центрального атома. Такие молекулы могут быть охарактеризованы длинами связей.

Молекулы и ионы типа AB_6 имеют форму правильного октаэдра с атомом A в центре (SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , PF_6^- , $SnCl_6^{2-}$, SiF_6^{2-} и др.). В образовании связей участвуют sp^3d^2 -орбитали атома. Для характеристики молекулы необходимо знать длину связи; валентный угол равен 90° .

Единственным примером молекулы AB_7 является IF_7 с четырнадцатью электронами на валентных орбиталях. Полагается, что семь связывающих орбиталей йода относятся к одному из типов sp^3d^3 -гибридных орбиталей ($4f$ – орбитали тоже могут играть некоторую роль в гибридизации). Возможны разные типы симметрии sp^3d^3 -гибридных орбиталей в зависимости от того какие три d -орбитали и пользуются. Наиболее симметричной: структурой должна быть пентагональная бипирамида. Она действительно реализуется в случае IF_7 , как в газообразном, так и в твёрдом состоянии.

Наряду с рассмотренными, типами частиц встречаются молекулы-типа AB_n с неподелёнными электронными парами на валентном уровне атома A . В качестве примеров рассмотрим структуру молекул NH_3 , H_2O , $TeCl_4$, ClF_3 и IF_5 .

Молекула аммиака имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Если бы в образовании связей $N - H$ участвовали чистые p -орбитали атома азота, то валентные углы были бы близки к прямому (как в молекулах PH_3 , AsH_3 и SbH_3). Однако установлено, что валентные углы в молекуле аммиака равны 107° ; они гораздо ближе к тетраэдрическому, чем к прямому. Это даёт основание полагать, что при образовании молекулы NH_3 происходит гибридизация с участием трёх одноэлектронных p -орбиталей и двухэлектронной s -орбитали атома азота:



Поэтому три связи $N - H$ образованы за счёт трёх sp^3 -гибридных орбиталей. Четвёртая гибридная орбиталь занята неподелённой электронной парой (рис.20).

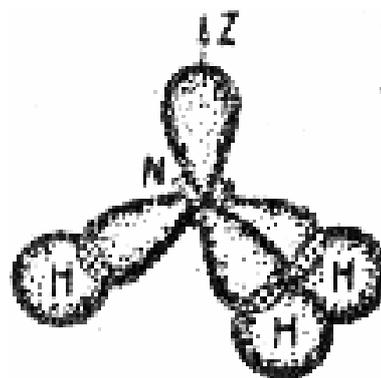


Рис.20

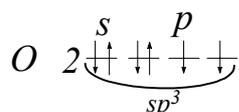
Схема перекрывания атомных орбиталей в молекуле аммиака

Небольшое отклонение валентного угла от тетраэдрического можно объяснить отталкиванием связывающих орбиталей от орбитали с

неподелённой парой электронов. (Аналогичную структуру имеет молекула NF_3 , валентный угол в которой равен 102°).

Резкое различие величины валентного угла в молекулах NF_3 с одной стороны PH_3 , AsH_3 и SbH_3 , с другой стороны (соответственно 107° и 93° , 92° и 91°), объясняется тем, что при переходе от азота к фосфору, мышьяку и сурьме размеры атомов увеличиваются. Это приводит к уменьшению электронной плотности валентных орбиталей и, следовательно, к меньшему взаимодействию валентных электронов. Поэтому участие орбитали с неподелённой электронной парой sp^3 -гибридизация значительно уменьшается. Можно считать, что связи в молекулах PH_3 , AsH_3 и SbH_3 образованы чистыми p -орбиталями центральных атомов.

Примером угловой молекулы, образованной с участием sp^3 -гибридных орбиталей является молекула воды. Установлено, что валентный угол в молекуле H_2O равен 105° . Если бы в образовании связей принимали участие чистые p -орбитали атома кислорода, то валентный угол должен быть прямым. Поэтому считают, что при образовании связей происходит sp^3 -гибридизация орбиталей атома кислорода, в которой участвуют две одноэлектронные и одна двухэлектронная p -орбитали, а также двухэлектронная s -орбиталь:



Две гибридные орбитали образуют связи с атомами водорода, а две др. заняты неподелёнными электронными парами (рис.21).

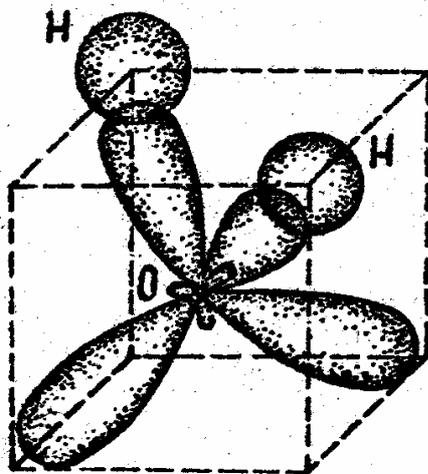
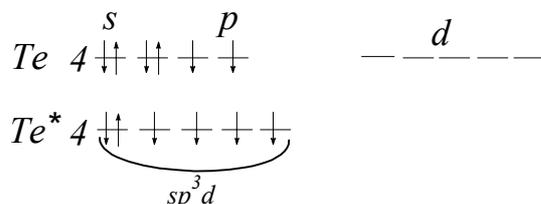


Рис.21
Схема перекрывания атомных орбиталей в молекулу воды

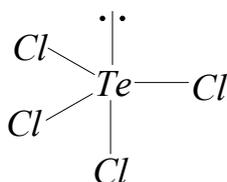
(В молекулах H_2S , H_2Se , H_2Te , в отличие от молекулы H_2O валентный угол близок к 90° ; связи образованы за счёт чистых p -орбиталей центрального атома, так как по мере увеличения размеров валентных орбиталей гибридизация их становится невыгодной).

Молекулы OF_2 и Cl_2O аналогичны по структуре молекуле воды; валентный угол равен соответственно 103° и $109,5^\circ$. Связи $O-F$ и $Cl-O$ образованы с участием p -гибридных орбиталей кислорода и $2p$ -орбитали фтора или $3p$ -орбитали хлора.

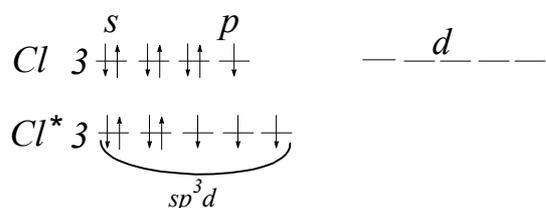
Молекула хлорида теллура $TeCl_4$ имеет форму неправильного тетраэдра. При её образовании происходит возбуждение атома теллура и sp^3 -гибридизация с участием одной неподделённой парой электронов:



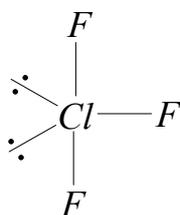
Гибридные орбитали направлены к углам тригональной бипирамиды. Четыре из них участвуют в образовании связей, пятая занята неподделённой парой



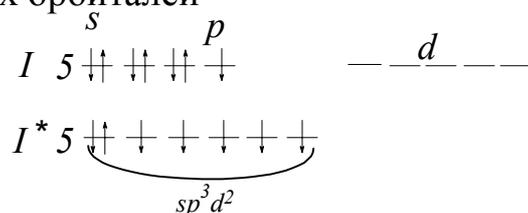
Молекула фторида хлорида FCl_3 имеет Т-образную форму. При её образовании происходит возбуждение атома хлора и осуществляется sp^3d -гибридизация с участием двух неподделённых пар:



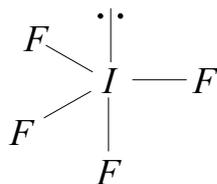
Последние занимают две из трёх экваториальных орбиталей тригональной бипирамиды:



Молекула IF_3 имеет форму прямоугольной пирамиды. Шесть sp^3d^2 -гибридных орбиталей



в этой молекуле направлены к углам октаэдра, пять из них участвуют в образовании связей, шестая занята неподелённой парой,



Если с центральным атомом A связаны не одинаковые, а различные атомы, то правильные структуры более или менее искажаются и их описание усложняется: длины связей и валентные углы в молекуле становятся не равными друг другу. Основные типы пространственной конфигурации простейших молекул и ионов приведены в таблице 3.

§ 7. Молекулы с кратными связями

Можно считать, что стереохимическое строение молекул, содержащих кратные связи, определяется только числом σ -связей и неподелённых электронных пар. π -связи, в первом приближении, не влияют на валентные углы.

Рассмотрим несколько примеров.

Молекула CO_2 линейна. Четырехвалентный атом углерода имеет четыре неспаренных электрона на $2s$ - и $2p$ -орбиталях. Координационное число углерода равно двум, следовательно, атом углерода образует две σ - и две π -связи. Будем считать, что из трёх p -орбиталей в образовании σ -связи участвует p_x -орбиталь, в образовании двух π -связей p_y - и p_z -орбитали. При образовании связей происходит sp_z -гибридизация и обе σ -связи располагаются на одной прямой, что обуславливает линейную структуру молекулы CO_2 . Тогда двойная связь атома углерода



кислорода будет состоять из σ - и π_y -связей, а со вторым из σ - и π_z -связей (рис.22).

Аналогичную структуру имеют молекулы CS_2 и COS . Но если молекулы CO_2 и CS_2 являются симметричными (длины связей одинаковы), то молекула COS несимметрична (связь $C=O$ короче, чем связь $C=S$).

sp -гибридизация и линейное расположение σ -связей имеют место в молекулах всех соединений углерода с координационным числом, равным двум. Линейной является, например, молекула

Таблица 3
Расположение орбиталей валентного уровня и геометрические формы молекул типа AB_n ($A - p$ -элемент)

Тип молекулы	Орбитали атома, образу	Расположение орбиталей	Число связей	Число неподелённых	Геометрическая форма молекул	Примеры
AB_2	p^2	угловое	2	2	угловая	H_2S, H_2Se, H_2Te
	sp	линейное	2	0	линейная	$BeCl_2, ZnCl_2, CdCl_2, HgCl_2(Γ-Cl, Br, I)$
	sp^3	тетраэдрическое	2	2	угловая	H_2O, Cl_2O, OF_2
AB_3	P^3	пирамидальное	3	1	пирамида	$PH_3, AsH_3, SbH_3, PCl_3, AsCl_3, SbCl_3$
	sp^2	плоский	3	0	плоский треугольник	$BF_3, BCl_3, BBr_3, B(OH)_3, GaCl_3$
	sp^3	треугольный пирамидальное	3	3	ник	$InCl_3(Γ-Cl, Br, I)$
	$sp^3 d$	пирамидальное	3	1	пирамида	NH_3, NF_3, NCl_3
		тригональное бипирамидальное		2	T - образная	ClF_3, BrF_3
AB_4	sp^3	тетраэдрическое	4	0	тетраэдр	$CH_4, CF_4, SiH_4, SiF_4, NH_4^+, BH_4^+$
	$sp^3 d$	тригональное бипирамидальное	4	1	искажённый тетраэдр	BF_4^-
	$sp^3 d^2$	октаэдрическое	4	2	плоский квадрат	ICl_4^-
		тригональное бипирамидальное октаэдрическое	5	0	тригональная бипирамида	$PF_5, PCl_5, PF_3Cl_2, SbCl_5$
AB_5	$sp^3 d$	тригональное бипирамидальное	5	5	пирамида	BrF_5, IF_5
	$sp^3 d^2$	октаэдрическое	5	1	квадратная пирамида	
AB_6	$sp^3 d^2$	октаэдрическое	6	0	октаэдр	$SF_6, SeF_6, TeF_6, Te(OH)_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}, SnCl_6^{2-}$
AB_7	$sp^3 d^3$	пентанальное бипирамидальное	7	0	пентагональная бипирамида	IF_7

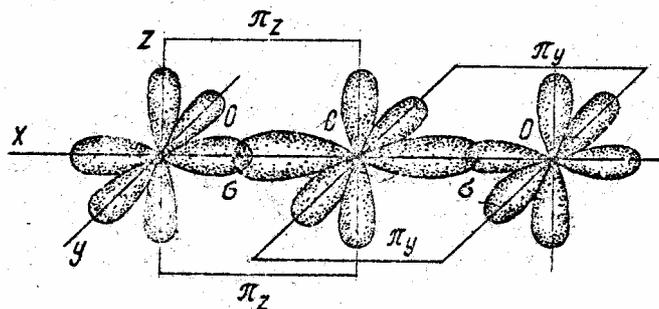


Рис. 22
Схема перекрывания атомных орбиталей
в молекуле CO_2

$O=C=C=C=O$, в которой все три атома углерода образуют σ -связи за счёт sp -гибридных орбиталей.

Молекула ацетилена $H-C\equiv C-H$ тоже линейна. В образовании σ -связей C-C и C-H участвуют sp_x -орбитали атомов углерода, которые обуславливают структуру молекулы. За счёт перекрывания p_y -орбиталей атомов углерода образуется π_y -связь, за счёт p_z -орбиталей - π_z -связь (рис.23).

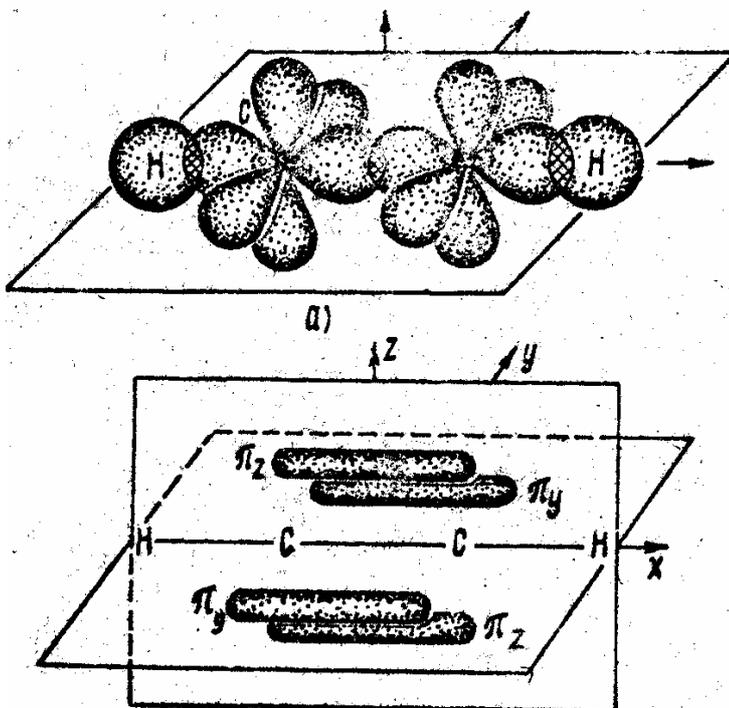
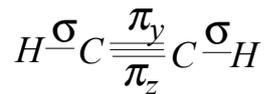


Рис. 22
Схема перекрывания
атомных орбиталей в молекуле C_2H_2
а – образование σ -связей
б - образование π -связей



Молекулы производных ацетилена, например, $Cl-C\equiv C-Cl$, а также молекулы синильной кислоты $H-C\equiv N$ и дициана $N\equiv C-C\equiv N$ тоже линейны.

Молекула C_2H_4 . Рассмотрение различных возможных вариантов образования связей в молекуле $H_2C=CH_2$ показывает, что наибольшее перекрывание орбиталей, а следовательно, молекула с наименьшей энергией возникает в том случае, когда образуется три sp^2 -гибридных орбитали атома углерода, а третья p -орбиталь остаётся чистой. Если в гибридизации участвуют s -, p_x - и p_y -орбитали, то оси гибридных орбиталей располагаются в плоскости xy (рис.24). sp^2 -

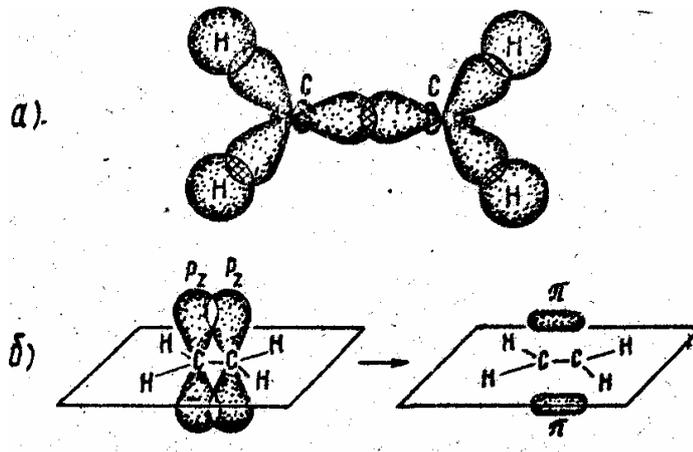
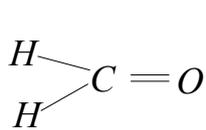


Рис.24

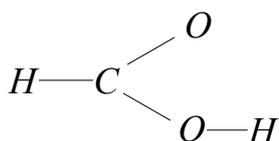
Схема перекрывания атомных орбиталей в молекуле C_2H_4 .

а)- образование σ -связей, б)- образование π -связи гибридные орбитали используются каждым атомом углерода для образования трёх σ -связей (две связи $C-H$ и одна $C-C$) в плоской молекуле этилена. Оси p_z -орбиталей обоих атомов углерода перпендикулярны к плоскости молекулы; перекрываясь, эти орбитали образуют π -связь, максимальная электронная плотность которой расположена выше и ниже плоскости xy . Плоская структура молекулы этилена и величина валентных углов, соответствующие sp^2 -гибридизации, подтверждены экспериментально.

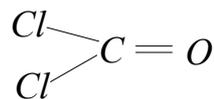
sp^2 -гибридизация, которая определяет направление химических связей в этилене, имеет место в других молекулах, где координационное число атома углерода равно трём, например, в молекулах



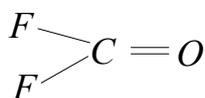
формальдегид



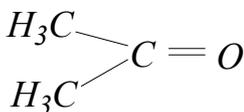
муравьиная кислота



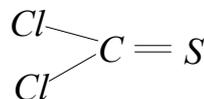
оксохлорид углерода



оксофторид
углерода

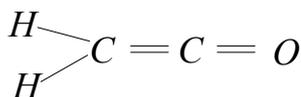


ацетон

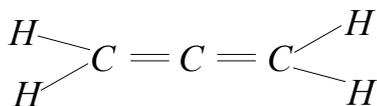


тиохлорид углерода

При образовании молекулы кетена $H_2C=C=O$ первый атом углерода образует три σ -связи (sp^2 -гибридизация), второй – две σ -связи (sp -гибридизация). Молекула является плоской, $\angle HCH=123^\circ$

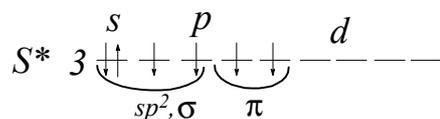


Плоской является и молекула аллена, $\angle HCH=117^\circ$

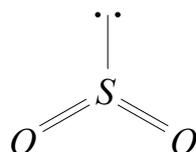


Рассмотрим структуру молекул некоторых соединений серы и фосфора.

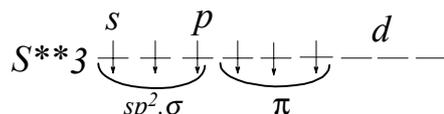
Молекула SO_2 имеет угловую форму. Валентный угол составляет 120° . В четырёхвалентном атоме серы валентные электроны распределены по орбиталям следующим образом:



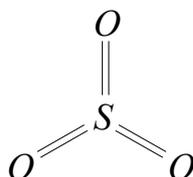
Координационное число серы в SO_2 равно двум, атом серы образует две σ - и две π -связи. При образовании σ -связей происходит sp^2 -гибридизация, в которой участвуют две одноэлектронные p -орбитали и двухэлектронная s -орбиталь. Оси гибридных sp^2 -орбиталей расположены в одной плоскости под углом 180° . Две из них участвуют в образовании σ -связей, третья занята неподелённой парой. В образовании π -связей участвует одна p - и одна d -орбиталь атома серы.



Молекула SO_3 имеет форму плоского треугольника. Атом серы образует шесть ковалентных связей: три σ - и три π -связи. Шестивалентный атом серы имеет шесть неспаренных электронов:

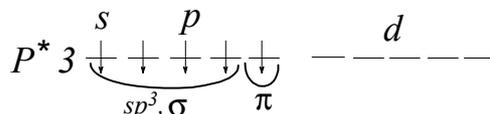


При образовании σ -связей происходит sp^2 -гибридизация, что и определяет геометрическую форму молекулы:

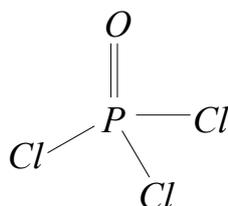


В образовании π -связей участвует одна p - и две d -орбитали.

Молекула $POCl_3$ пятивалентного фосфора имеет пять неспаренных электронов:



Координационное число фосфора в оксохлориде равно четырём. Молекула имеет тетраэдрическую структуру. Следовательно, четыре σ -связи образуются за счёт sp^3 -гибридных орбиталей. d -орбиталь атома фосфора образует π -связь с атомом кислорода:



Молекула SO_2Cl_2 тоже характеризуется тетраэдрической формой. Из шести валентных

изменения валентных углов и длин связей, могут быть обусловлены несколькими причинами.

Во-первых, отклонения возможны, если с центральным атомом связаны различные атомы или группы атомов. Например, углы HCH в молекулах CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br и CH_3I больше тетраэдрического угла, характерного для молекул CH_4 , CF_4 , CCl_4 , CBr_4 и CI_4 , и равны соответственно $110,0^\circ$, $110,3^\circ$, $110,8^\circ$ и $111,0^\circ$. Однако здесь отклонения от правильной формы не очень велики.

Во-вторых, отклонение от правильной симметрии возможно когда на валентном уровне есть не только связывающие, но и неподелённые электронные пары. В этом случае отклонения несколько больше. Например, в частицах NH_4^+ , NH_3 , NH_2^- углы HNH уменьшаются: 109° , 107° , 104° . Аналогично уменьшается валентный угол в ряду CH_4 , NH_3 , H_2O : 109° , 107° , 105° . В молекуле CH_4 и в ионе NH_4^+ неподелённых пар нет, эти частицы симметричны. В молекуле NH_3 , одна неподелённая пара, в молекуле H_2O и ионе NH_2^- - по две неподелённые пары. Мы видим, что с увеличением числа неподелённых пар увеличивается отклонение валентного угла от ожидаемого. Это объясняется следующим образом.

Орбитали со связывающими электронными парами находятся в поле двух ядер и поэтому вытянуты между связанными атомами. Они более локализованы, чем орбитали с неподелёнными парами, и более удалены друг от друга (рис.25). Энергия их взаимного отталкивания относительно низка. Установлено, что электростатические взаимодействия орбиталей располагаются по величине в следующем порядке: неподелённая пара - неподелённая пара > неподелённая пара - связывающая пара > связывающая пара - связывающая пара (сокращенно: НП - НП > НП - СП > СП - СП).

В молекуле NH_3 неподелённая пара отталкивает от себя связывающие пары, они сближаются и валентный угол уменьшается. В молекуле H_2O в ионе NH_2^- влияние двух неподелённых пар на валентный угол сказывается ещё больше.

В молекулах с кратными связями кулоновское отталкивание между двойными связями должно превышать отталкивание между обычными связями. Действительно, в молекулах

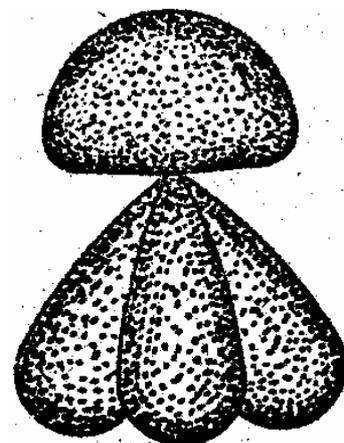
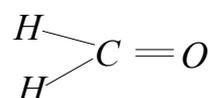
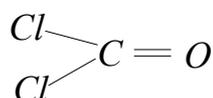


Рис.25

Орбитали трёх связывающих и одной неподелённой электронной пары



$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$$
 углы ClOC , HCH и H_3COOH_3 меньше 120° (соответственно, $111,3^\circ$, 118° и $119,6^\circ$).

§ 9. Длина ковалентной связи

Длина связи — это то равновесное расстояние между ядрами в молекуле, на котором испытываемые каждым атомом силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. Длина связи определяется в первую очередь природой соединявшихся атомов и зависит также от характера окружения в многоатомных молекулах, от кратности связи и от типа гибридизации. В отличие от размера молекулы, длина связи представляет собой физически строго определенную величину и может быть определена опытным путём. Наибольшую точность даёт спектроскопический метод, основанный на анализе вращательных спектров молекул. В настоящее время известны длины связей во многих молекулах. Опытные данные согласуются с предсказаниями теории. Так, установлено, что длины связей $A - B$ в линейных и угловых молекулах AB_2 , в плоских треугольных молекулах AB_3 в тетраэдрических и октаэдрических молекулах AB_4 и AB_6 одинаковы. Однако в тригонально-бипирамидальной молекуле длины аксиальных и экваториальных связей различны. Например, молекулы PCl_5 они равны соответственно $2,19$ и $2,04 \text{ \AA}$. для SbCl_5 — $2,43$ и $2,31 \text{ \AA}$.

На длину связи в значительной мере влияет тип гибридизации. Например, определено, что расстояние между атомами углерода, равное $1,54 \text{ \AA}$, относится к связи, образованной двумя sp^3 -гибридными орбиталями. Поскольку $2s$ -орбиталь атома углерода имеет меньший радиус, чем протяженность $2p$ -орбитали, следует ожидать, что с увеличением s -характера связывающей орбитали длина σ -связи должна уменьшаться. Влияние типа гибридизации на длину связей $C - C$ можно проследить по данным табл.5.

Из чисел, приведённых в таблице, видно, что с повышением доли s -составляющей в гибридных орбиталях длина связи действительно уменьшается; увеличение кратности связи ещё более уменьшает длину связи.

Если значения длин связей $A - B$ остаются постоянными в целом ряду молекул или твёрдых соединений с ковалентными связями и если длина связи $A - B$ равна среднему арифметическому из длин связей $A - A$ и $B - B$, то атомам A и B можно приписать ковалентные радиусы.

Сумма радиусов должна быть равна длине связи. Так, за длину

Таблица 5

Влияние типа гибридизации на длину С – С связей

Тип гибридизации	Доля s- составляющей в σ -связи, %	Структура по теории ВС	Длина связи, Å
$sp^3 - sp^3$	25	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	1,54
$sp^3 - sp^2$	29	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - C \begin{array}{c} \diagdown \\ // \\ \diagup \end{array}$	1,50
$sp^3 - sp$	33	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - C \equiv$	1,46
$sp^2 - sp^2$	33	$\begin{array}{c} \diagdown \\ // \\ \diagup \end{array} C - C \begin{array}{c} // \\ \diagdown \\ \diagup \end{array}$	1,46
$sp^2 - sp$	40	$\begin{array}{c} \diagdown \\ // \\ \diagup \end{array} C - C \equiv$	1,42
$sp - sp$	50	$\equiv C - C \equiv$	1,38
$sp^2 - sp^2 +$	33	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C = C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	1,34
$sp^2 - sp + \pi$	40	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C = C =$	1,31
$sp - sp + \pi$	50	$= C = C =$	1,28
$sp - sp + 2\pi$	50	$- C \equiv C -$	1,20

ординарной связи принято расстояние между атомами углерода в алмазе, равное 1,54 Å. Отсюда ковалентный радиус углерода равен $1,54/2 = 0,77$ Å. Радиус атома кремния, найденный из расстояния Si-Si в кристалле кремния, равен 1,17 Å. Расстояние Si-C в карборунде равно сумме этих радиусов.

Ковалентные радиуса многих атомов известны, составлены таблицы их величин (табл.6).

Необходимо помнить, что ковалентный радиус не строго постоянная величина, он может меняться при переходе от одного соединения данного элемента к другому, так как даже небольшие изменения в распределении электронной плотности могут оказать заметное влияние на длину связи. Например, длина связи N-N в различных соединениях может меняться на несколько процентов (табл.7).

Таблица 6

Ковалентные радиусы некоторых атомов, рассчитанные из
ординарных связей

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

Таблица 7

Длина связи *N - H* в некоторых соединениях

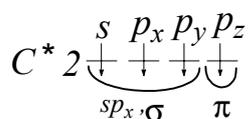
Соединение	Длина связи <i>N - H</i> , Å
<i>NH₃</i>	1,008
<i>Co(NH₂)₂</i>	1,036
<i>NH₄⁺</i>	1,034
<i>HN₃</i>	1,02
<i>HNCS</i>	1,013
<i>HNCO</i>	0,99

§10. Молекулы с нелокализованными связями

До сих пор мы рассматривали химические связи, осуществляемые путём перекрывания одноэлектронных орбиталей двух взаимодействующих атомов. Это двухэлектронные двухцентровые связи. Они на-

зываются локализованными, так как в молекулах с таким типом связей максимальная электродная плотность локализована между двумя соединяющимися атомами. Валентный штрих в структурной формуле соответствует локализованной связи. Однако строение многих молекул нельзя объяснить, пользуясь представлениями о локализованных связях. В качестве примера рассмотрим молекулу бензола.

Экспериментально установлено, что молекула бензола имеет форму правильного плоского шестиугольника. Плоское строение с валентными углами 120° показывает, что каждый атом углерода связан с двумя соседними атомами углерода и с атомом водорода локализованными σ -связями, в образовании которых участвуют три sp^2 -орбитали атома углерода (рис.26)



У каждого атома углерода остаётся неспаренный p_z – электрон, орбиталь которого расположена перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Две соседние p_z -орбитали могут перекрываться, образуя π -связь между атомами; в молекуле может образоваться три π -связи. Данная p_z -орбиталь с равной вероятностью может образовать π -связь с одной из соседних p_z -орбиталей, поэтому равновероятны две структуры бензола:

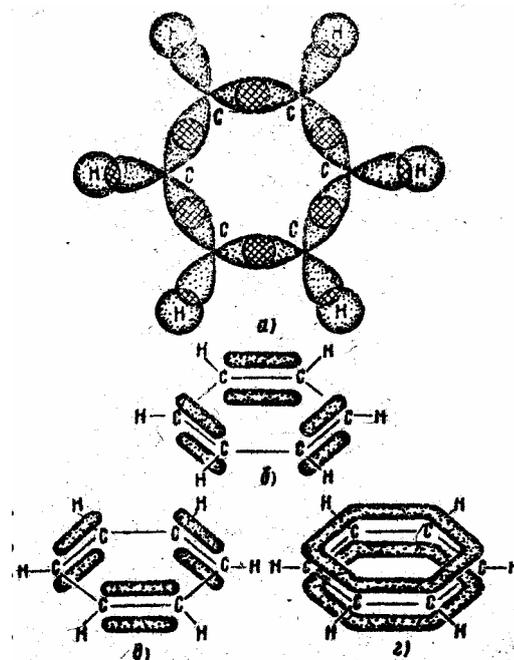
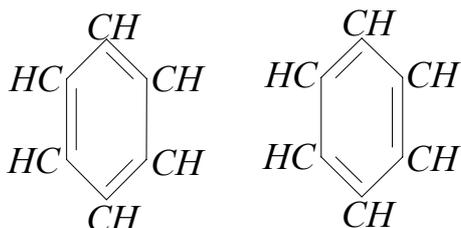


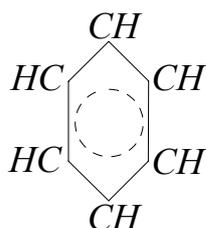
Рис.26. Связи в молекуле бензола.

- а - образование σ -связей;
- б, в - возможные варианты образования локализованных π -связей;
- г - делокализованная π -связь

Однако свойства бензола не соответствуют ни одной из этих структур: прочность связей углерод-углерод в бензольном кольце одинакова, длина их тоже одинакова (1,40 Å); она больше длины двойной связи >C=C< (1,32 Å) и меньше длины ординарной связи >C-C< (1,54 Å). Это даёт возможность считать, что все шесть p_z -орбиталей взаимодействуют друг с другом: каждая из них перекрывается с двумя соседними p_z орбиталями. При этом образуется две области повышенной электронной плотности, расположенные выше и ниже плоскости σ -связей.

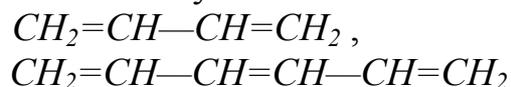
π -связи в молекуле бензола одинаково связывают все углеродные атомы - они являются нелокализованными. π -электроны имеют возможность перемещаться вдоль кольца углеродных атомов.

Таким образом, в молекуле бензола σ -связи в плоскости бензольного кольца являются локализованными, а π -связи являются нелокализованными. Структурные формулы с чередующимися двойными и ординарными связями не отражает электронного строения молекулы бензола; ему более соответствует формула



в которой пунктиром обозначены нелокализованные π -связи.

Нелокализованные связи осуществляются в молекулах многих органических соединений. Так в молекулах

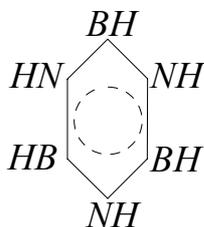


и др., в формулах которых чередуется ординарные и двойные связи (их называют молекулами с сопряжёнными глазами), p_z -орбитали всех атомов углерода могут перекрываться и электроны могут свободно перемещаться вдоль углеродной цепи.

Аналогом бензола является неорганическое соединение боразол $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Молекулы боразола и бензола изоэлектронны. При образовании молекулы боразола происходит sp^2 -гибридизация валентных орбиталей азота и бора, причём в атоме азота в гибридации принимает участие двухэлектронная s -орбиталь, в атоме бора, в атоме бора – вакантная p -орбиталь.

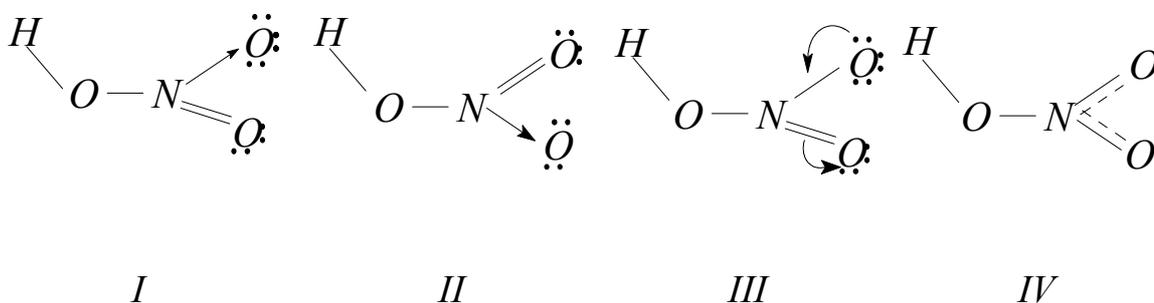
За счёт sp^2 -гибридных орбиталей каждый атом азота и бора образу-

ет по три локализованных σ -связи : две связи $B-N$ (одна из них является донорно-акцепторной) и одну $B-H$ или $N-H$. За счёт перекрывания p_z -орбиталей образуются нелокализованные π -связи:



Нелокализованные π -связи осуществляются и во многих других неорганических соединениях, например, в молекулах и анионах некоторых кислот.

Рассмотрим в качестве примера строение молекулы азотной кислоты. Атом азота имеет на валентном уровне четыре орбитали и поэтому может образовать не больше четырёх ковалентных связей. Основываясь на этом, структуру молекулы HNO_3 можно представить формулами I и II, в которых один из атомов



кислорода (не связанных с атомом водорода), образует с азотом двойную связь, а второй - ординарную донорно-акцепторную связь за счёт неподелённой электронной пары азота. В образовании последней должен участвовать возбужденный атом кислорода:

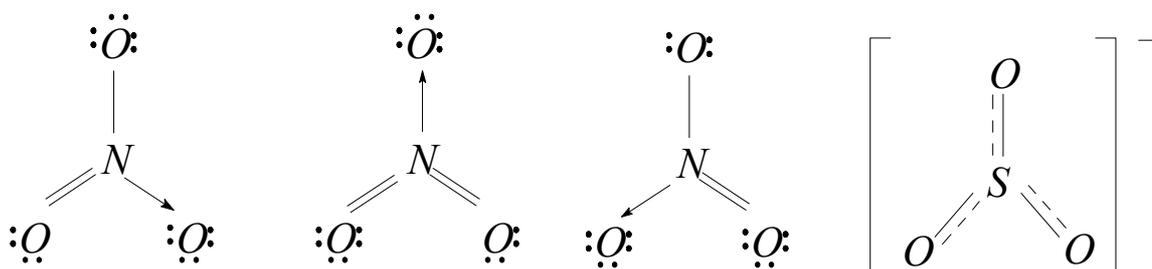


Однако формулы I и II не согласуются с опытными данными. Измерения показали, что длина связей $N-O$ одинакова и равна 1,21 А (длина связи $N-OH$ несколько больше - 1,41 А). Известно, кроме того,

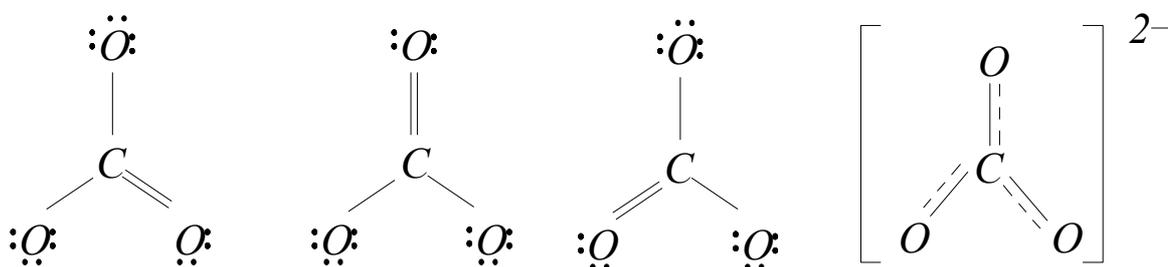
что все атомы кислорода и атом азота расположены в одной плоскости, а углы между связями близки к 120° . Следовательно, σ -связи молекуле образованы с участием sp^2 -гибридных орбиталей атома азота.

Структура I и II отличается расположением неподелённых π -электронов. Одна из этих структур может перейти в другую в результате смещения электронных пар, показанного изогнутыми стрелками в формуле III и (необходимо иметь в виду, что неподелённые пары и π -электроны гораздо более подвижны, чем электроны σ -связей). А это значит, что молекула HNO_3 содержит нелокализованную π -связь. Два атома кислорода в ней совершенно эквивалентны, а их связь с атомом азота является промежуточной между двойной и ординарной. Структуру молекулы HNO_3 удобнее всего изображать формулой IV.

Исследования структуры нитрат-иона показали, что он имеет плоскую симметричную структуру; все связи NO характеризуются длиной 1,21 А, валентные углы равны 120° . Следовательно, структуру иона NO_3^- правильнее всего выражает формула IV, из которой видно, что ионе нелокализованн и π -связь к заряд:



Сходное строение имеет карбонат-ион



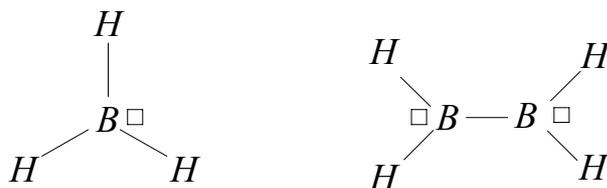
Во всех случаях, когда распределение связывающих электронных пар в молекуле вещества можно выразить с помощью двух (или нескольких) структурных формул, ни одна из них не представляет точно распределение электронов в реальной молекуле. В действительности распределение электронов является промежуточным между изобра-

жаемыми формулами – имеет место нелокализованная связь.

§ 11. Молекулы с дефицитом электронов

Существует молекулы, в которых количество валентных электронов недостаточно для образования локализованных двухэлектронных связей между атомами. Такие молекулы называются молекулами с дефицитом электронов или электронодефицитными. Представителями этого типа соединений являются бораны (бороводороды).

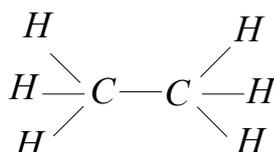
Простейшие соединения бора с водородом BH_3 , B_2H_4 и др. в обычных условиях не существуют. Это объясняется их координационной ненасыщаемостью: атомы бора имеют на валентном уровне по одной вакантной орбитали



(вакантная орбиталь в схемах обозначена клеткой). Координационное насыщение атома бора возникает при соединении этих неустойчивых частиц друг с другом, например,



Молекула диборана B_2H_6 имеет состав, аналогичный молекуле атома этана, но их структуры не могут быть сходными, так как в молекуле диборана всего 12 валентных электронов, тогда как для образования семи обычных ковалентных связей их необходимо 14:



Структура диборана долгое время была предметом споров к обсуждению. В настоящее время точно установлено экспериментальным путём, что она состоит из двух искаженных тетраэдров BH_4 , соединённых по ребру (рис.27). Атомы бора и четыре концевых атома водорода лежат в одной плоскости, в то время как два центральных или "мостиковых" атома водорода лежат выше и ниже этой плоскости.

Для объяснения образования связей в диборане химикам пришлось расширить свои представления об образовании химической связи. Считают, что четыре атома водорода связаны с атомами бора обычными (локализованными двухэлектронными двухцентровыми).

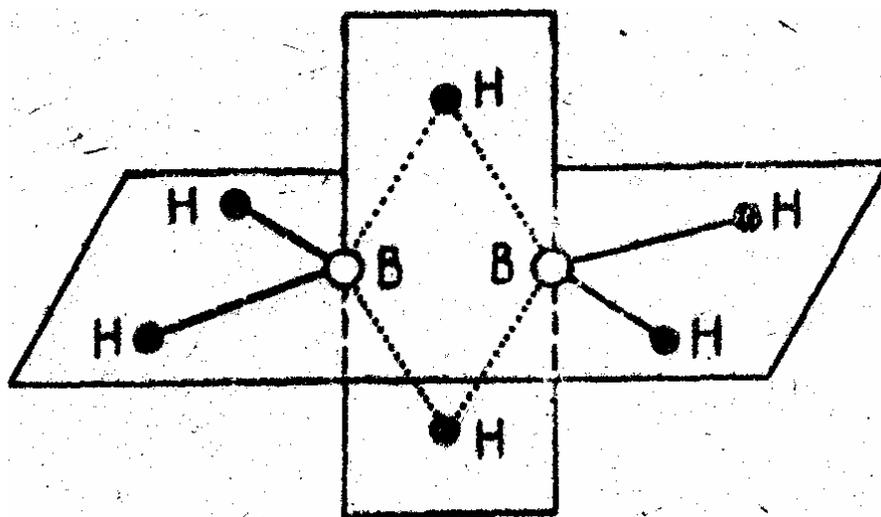


Рис.27. Строение молекулы диборана

ковалентными связями. Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора двухэлектронную трёхцентровую связь В-Н-В. Трёхцентровая связь возникает в результате перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов бора (по одной от каждого атома) с s -орбиталью атома водорода (рис. 88). В образовании трёхцентровой связи участвует вакантная

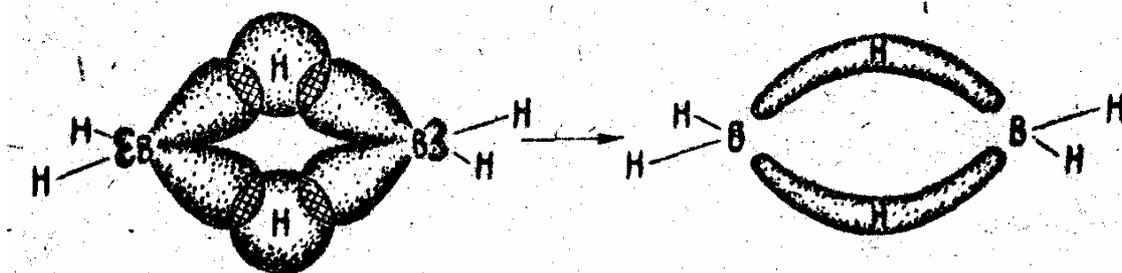
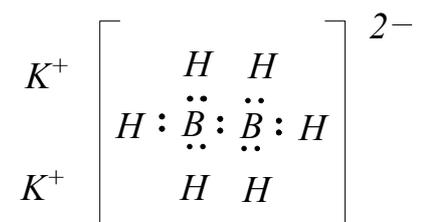
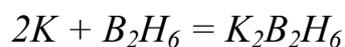


Рис.28. Трёхцентровые орбитали в молекуле диборана

орбиталь одного атома бора, одноэлектронная орбиталь второго атома бора и одноэлектронная орбиталь атома водорода. Таким образом три атома соединяются друг с другом с помощью обобществления двух электронов.

Водородные мостики образуются и в молекулах высших боранов и в молекулах некоторых других гидридов (в том числе и смешанных). Так в тетраборане B_4H_{10} содержится четыре трёхцентровые связи, в пентаборане B_5H_9 электроны делокализованы в ещё большей степени и образуют две трёхцентровые и одну пятицентровую связь; молекула борогидрида алюминия $Al(BH_4)_3$ содержит трёхцентровые связи $B-H-Al$, а твёрдый гидрид алюминия $(AlH_3)_n$ состоит из бесконечных слоёв, связанных водородными мостиками $Al-H-Al$.

Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов. Присоединяя электроны, они превращаются в соединения с обычными ковалентными связями. Например, бораны, взаимодействуя со щёлочными металлами, превращаются в боранаты, которые содержат комплексные анионы с обычными двухцентровыми двух-электронными связями:



III. ПОЛЯРНОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

§ 1. Полярность связи

Ковалентная связь между атомами в молекулах обусловлена наличием одной или нескольких общих электронных пар. Если связь осуществляется между атомами одного и того же элемента, то область максимальной электронной плотности располагается симметрично по отношению к ядрам обоих атомов - общая пара электронов одинаково принадлежит обоим атомам. Ковалентная связь, осуществляемая общей электронной парой, в равной мере принадлежащей обоим соединяющимся атомам, называется неполярной. Если же соединяются атомы различных элементов, то образуется электронное облако несимметричное по отношению к обоим атомам. Общая электронная пара как бы смещается в сторону более электроотрицательного атома. Ковалентная связь осуществляется общей электронной парой, симметрично расположенной в поле обоих ядер, называется полярной.

Наиболее важной характеристикой полярной связи является степень асимметрии расположения общей электронной пары. Она определяется, в первую очередь, различием в электроотрицательности элементов. Чем больше различие, тем менее симметрично располагается электронное облако и тем полярнее связь. Полярность связи зависит и от валентного соотношения атомов, между которыми образуется связь. Например, в оксиде серы (SO_2 и SO_3) она неодинакова. Полярность связи между двумя атомами в известной степени зависит и от того, с какими другими атомами они связаны. Например, связь между двумя атомами углерода C-C, сама по себе неполярная, в молекуле Cl_3C-CH_3 обладает в большой полярностью. Это объясняется тем, что в молекуле Cl_3C-CH_3 один из атомов углерода связан с сильно электроотрицательными атомами хлора. Они оттягивают электронные пары, связывающие их с углеродным атомом. Последний становится более электроотрицательным, поэтому к нему оттягивается электронная пара, связывающая его с другим атомом углерода. Это в свою очередь влияет и на связь C-H уже значительно слабее.

Согласно современным представлениям химическая связь между атомами двух различных элементов всегда имеет полярный характер. Если общая электронная пара остаётся в сфере притяжения обоих атомных ядер, то возникает полярная ковалентная связь. Если же электронная пара локализуется у одного из атомов, то образуются ионы, стяжение которых приводит к образованию одной связи.

§ 2. Понятие о степени окисления

В химической практике часто возникает необходимость оценить относительную зарядность атома в ковалентном соединении, вызванную смещением электронной пары в сторону ядра одного из атомов. Поэтому к атомам, связанным полярной ковалентной связью, стали применять понятие о положительной и отрицательной валентности (электровалентности). Валентность элемента считали положительной, если он находится в соединении с более отрицательным элементом, и отрицательной, если он сам является более электроотрицательным. Однако в последнее время вместо электровалентности элемент чаще характеризуют степенью окисления.

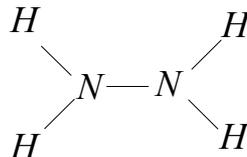
Под степенью окисления понимают электрический заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, которыми он связан с другими атомами в молекуле, полностью сместились в сторону более электроотрицательных атомов (электронная пара, связывающая одинаковые атомы, делится пополам). Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

В молекуле любого простого вещества (т.е. элемента в свободном виде) каждый атом имеет степень окисления, равную нулю. Степень окисления одноатомного иона в веществе, имеющем ионное строение, равна его заряду. Степень окисления атома элемента в соединении с неизвестной структурой оценивают обычно по степеням окисления атомов других элементов. При этом учитывают, что степень окисления атомов наиболее электроотрицательного элемента - фтора всегда отрицательна и равна -1; атом кислорода всегда имеет степень окисления -2 (кроме соединений его с фтором и перекисных соединений), водороду в соединениях с неметаллами приписывают степень окисления +1.

Рассмотрим степени окисления атомов серы в некоторых её соединениях. В молекуле серного ангидрида SO_3 общие электронные пары смещены в сторону атомов более электроотрицательного элемента - кислорода; степень окисления кислорода -2, степень окисления серы +6. В молекуле хлорида серы SCl_2 общие электронные пары смещены к атомам хлора; хлор характеризуется степенью окисления -1, а сера +2. В молекуле сероводорода H_2S общие электронные пары смещены к атому серы; степень окисления водорода +1, а серы -2.

В молекулах некоторых соединений связи между атомами могут быть и полярными и неполярными, поэтому числовые значения валентности и степени окисления могут не совпадать. Например, в мо-

лекуле перекиси водорода $H - O - O - H$ между атомами кислорода связь неполярная, а между атомами водорода и кислорода - полярная. Валентность кислорода в этом соединении равна двум, а степень окисления равна -1 . В молекуле гидразина



валентность азота равна трем, а степень окисления -2 .

Поскольку понятие "степень окисления" применяется к атомам во всех соединениях, даже в соединениях с неизвестной структурой, очевидно, что оно является до некоторой степени формальным и не может охарактеризовать действительное состояние атомов. Так, хлор в HCl и в $NaCl$ характеризуется степенью окисления -1 , тогда как эффективный заряд атома хлора в этих соединениях различен и меньше единицы. Несмотря на это, понятие о степени окисления очень полезно и удобно при рассмотрении окислительно-восстановительных процессов и при классификации различных веществ.

Изучав свойства соединений большинства элементов, легко убедиться в том, что высшая положительная степень окисления элемента в его соединениях равна номеру группы периодической системы, к которой относится данный элемент. Сумма высшей и низшей степеней окисления для некоторых элементов равна восьми. Таким образом, высшая степень окисления отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом их порядкового номера.

§ 3. Полярные и неполярные молекулы

В любой молекуле имеются положительно и отрицательно заряженные частицы (ядра и электроны). Для каждого рода частиц (или зарядов) можно найти такую точку, которая является как бы "электрическим центром тяжести". Эти точки называются полюсами молекулы. Если в молекуле электрические центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, то молекула является неполярной.

К неполярным относятся молекулы типа A_2 ($Li_2, Na_2, Cu, Cl_2, H_2, O_2, N_2$ и др.), число которых ограничено числом видов атомов; молекулы типа A_n (P_4, S_8 и др.) и симметричные молекулы типа $CO_2, CS_2, SO_3, CCl_4, SiH_4, C_6H_6$ и др.)

Если молекула построена несимметрично, то вследствие неравномерного распределения положительных и отрицательных зарядов внутри молекулы их электрические центры тяжести не совпадают и молекула является полярной. К полярным относятся любые молекулы типа AB^- (так как их атомы имеют различную электроотрицатель-

ность) и состава A_nV_m при условии асимметрии их строения.

Полярные молекулы представляет собой диполи. Диполем называется система, в которой имеется два электрических заряда (два полюса) равных по величине, но противоположных по знаку, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Расстояние между полюсами диполя называется длиной диполя. Длина диполя характеризует степень полярности молекулы: чем больше длина диполя, тем более полярна молекула. Произведение длины диполя l на величину заряда полюса e называется дипольным моментом μ :

$$\mu = le .$$

Как и длина диполя, дипольный момент характеризует полярность молекулы. Длина диполя имеет величину того же порядка, что и размер молекул, т.е. 10^{-8} см; заряд полюса – величину порядка заряда электрона ($4,8 \cdot 10^{-10}$ — эл. ст. ед.). Поэтому дипольный момент характеризуется величиной 10^{-18} эл. ст. ед. • см, которая принята за единицу дипольных моментов. Она обозначается буквой D и называется диполем по имени голландского ученого Дебая.

Дипольный момент представляет собой векторную (т.е. направленную) величину. Это отмечают, указывая направление вектора: $H \leftarrow Cl$, (Считают, что вектор направлен от отрицательного полюса к положительному). На атомах, связанных полярной связью, появляется электрический заряд, который определяется асимметрией распределения электронной плотности. Этот заряд, называемый эффективным зарядом δ , может быть определен опытным путём; на основании изучения оптических спектров поглощения, рентгеновских спектров и т.д.

Эффективные заряды атомов в полярных молекулах меньше, чем элементарный электрический заряд. Например, опытным путём установлено, что расстояние между двумя атомами в молекуле газообразного хлористого водорода равно $1,27 \text{ \AA}$. Если бы молекула состояла из ионов H^+ и Cl^- , то её дипольный момент был бы равен

$$\mu = 1,27 \cdot 10^{-8} * 4,8 \cdot 10^{-10} = 6,09 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед. x см} = 6,09D.$$

Экспериментально установлено, что дипольный момент $\mu_{HCl} = 1,03D$.

Отсюда следует, что молекула HCl состоит не из ионов, а из ковалентно связанных атомов H и Cl эффективный заряд которых

$$\delta = \pm \frac{1,03}{6,09} = \pm 0,17 \text{ (в единицах заряда электрона)}$$

Это можно отобразить так:



Необходимо различать дипольный момент отдельной связи и дипольный момент молекулы в целом. Для двухатомной молекулы эти два понятия совпадают; если два атома в молекуле связаны полярной связью, то такая молекула является диполем. Полярность многоатомной молекулы, в которой имеется только одна полярная связь, определяется полярностью связи этой связи. При наличии в молекуле двух или нескольких полярных связей полярность молекулы в целом зависит как от степени полярности отдельных связей, так и от относительного расположения этих связей в молекуле.

Дипольный момент многоатомной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов, всех связей (пренебрегая их взаимным влиянием). Моменты отдельных связей в молекуле могут либо усиливать, либо компенсировать друг друга. Например, линейные молекулы AB_2 ($BeCl_2$, CO_2 , CS_2 и др.) не полярны, так как дипольные моменты связей направлены в них точно в противоположные стороны и компенсируются независимо от их значений. Молекулы же AB_2 с угловой структурой (H_2O , SO_2 , Cl_2O и др.) являются полярными (рис.29). Молекулы AB_3 , в которых атом A расположен в

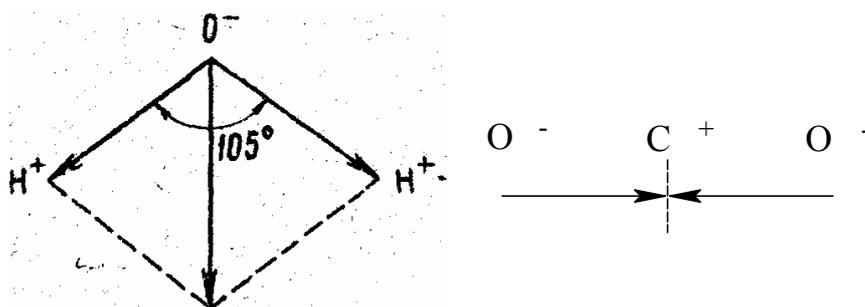


Рис.29. Геометрическое сложение дипольных моментов связей

центре равностороннего треугольника, а атомы B - в его вершинах (BF_3 , SO_3 и др.), являются неполярными, так как центры тяжести положительных к отрицательных зарядов в них совпадают. Но молекулы AB_3 , имеющие пирамидальное строение (NH_3 , NF_3 и др.), являются полярными.

Дипольный момент молекулы может быть определен экспериментально путём измерения диэлектрической проницаемости вещества при различных температурах. Определение дипольного момента позволяет сделать заключение о характере химической связи (ионная, полярная, неполярная) и о геометрической структуре молекулы. Для определения строения молекулы вычисляют по правилу сложения векторов дипольный момент для различных моделей этой молекулы. Правильной считают ту модель, для которой вычисленное значение μ

наиболее близко к экспериментальному.

Дипольные моменты большого числа различных молекул определены опытным путем. Значения их для некоторых молекул даны в табл.8.

Таблица 8

Дипольные моменты некоторых молекул

Молекула	μ, D	Молекула	μ, D
<i>NO</i>	0,16	<i>H₂S</i>	0,93
<i>CO</i>	0,11	<i>SO₂</i>	1,61
<i>HF</i>	1,98	<i>H₂O₂</i>	2,01
<i>HCl</i>	1,03	<i>NH₃</i>	1,46
<i>HBr</i>	0,78	<i>PH₃</i>	0,55
<i>HI</i>	0,38	<i>AsH₃</i>	0,16
<i>H₂O</i>	1,84	<i>AsF₃</i>	2,60
<i>HCN</i>	2,90	<i>AsCl₃</i>	2,17
<i>ClO₂</i>	1,69	<i>AsBr₃</i>	1,63
<i>Cl₂O</i>	0,78	<i>AsI₃</i>	0,96

Если в атоме, входящем в состав молекулы, на гибридной орбитали имеется неподелённая электронная пара, то центр тяжести её электронного облака не совпадает с ядром атома. Это приводит к возникновению собственного дипольного момента атома, который влияет на величину дипольного момента всей молекулы. Интересным примером в этом отношении являются молекулы аммиака и фторида азота. Обе молекулы имеют пирамидальную форму с приблизительно одинаковыми валентными углами, но дипольные моменты их сильно отличаются:

$$\mu_{NH_3} = 1.46 D, \quad \mu_{NF_3} = 0.2 D$$

Это кажется на первый взгляд удивительным, так как разности электроотрицательностей *N* и *F*, а также *N* и *H* примерно одинаковы. Валентные углы в молекулах *NH₃* и *NF₃* указывают на то, что в этих молекулах у атомов азота в значительной степени происходит *sp³*-гибридизация с участием неподелённой пары. Неподелённая электронная пара вызывает появление у атома азота диполя. В молекуле аммиака диполи связей *N – H* усиливают влияние неподелённой пары, чем и объясняется значительный дипольный момент аммиака. В

молекуле NF_3 дипольные моменты связей $N-F$ компенсируют влияние незаделанной пары, и молекула имеет очень небольшой момент (рис.30). Точно так же объясняется большое различие дипольных моментов молекул воды

$$(\mu = 1.84 D) \quad \text{и} \quad OF_2 (\mu = 0.3 D)$$

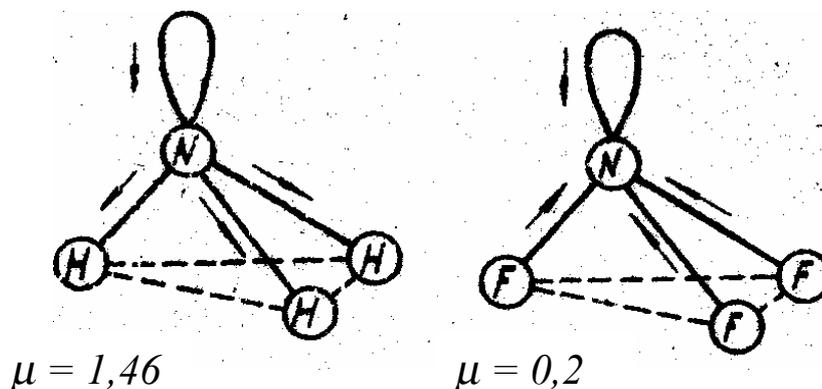


Рис.30

Вклады электронных пар в дипольные моменты молекул NH_3 и NF_3 .

Дипольный момент молекул неорганических соединений сходных по составу, закономерно связаны с положением соответствующих элементов в периодической системе.

§ 4.. Поляризация молекул

Внешнее электрическое поле влияет на внутреннюю структуру молекул, а следовательно, и на их свойства. В частности, под действием внешнего поля благодаря смещению электронной оболочки и ядер атомов друг относительно друга неполярные молекулы могут на время превратиться в полярные. Это явление носит название поляризации молекул. Возникший диполь называется наведённым или индуцированным возникновение дипольного момента в неполярной молекуле непосредственно связано с её деформацией, т.е. с отклонением от устойчивой внутренней структуры. Поэтому индуцированный диполь сохраняется лишь до тех пор, пока действует поле.

Полярные молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, определённым образом ориентируются по отношению к электрическому полю и одновременно деформируются под действием поля, вследствие чего дипольные моменты их увеличиваются. Поэтому поляризация полярной молекулы является суммой двух эффектов: ориентации молекулы и её деформации.

Общую поляризацию P можно представить как сумму атомов P_a ,

электронной P_e и ориентационной P_o :

$$P = P_a + P_e + P_o ;$$

P_a характеризует смещение атомных ядер к отрицательному полюсу, P_e характеризует смещение электронов к положительному полюсу, P_o отражает ориентацию молекул, обладающих постоянным диполем, в электрическом поле. Как правило, P_a - составляет незначительную часть общей поляризации молекул.

Деформация молекул в электрическом поле связана с изменением их структуры и практически не зависит от температуры. Ориентация молекул в электрическом поле связана с преодолением беспорядочного расположения молекул, обусловленного их тепловым движением. Чем выше температура, тем интенсивнее это движение, и поэтому ориентация становится более затрудненной. Вследствие этого поляризация полярных молекул при повышении температуры уменьшается, а поляризация неполярных молекул не зависит от температуры.

Поляризацию молекул можно определить, измеряя диэлектрическую проницаемость вещества ϵ :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \cdot \frac{M}{d}$$

где M - молекулярный вес, d - плотность вещества.

Поляризация молекул приводит к поляризации связей в молекулах.

Индукированный дипольный момент пропорционален напряжённости E действующего на частицу электрического поля

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E.$$

Коэффициент пропорциональности α называется поляризуемостью и является характерным свойством каждой частицы или химической связи. Поляризуемость является мерой способности частицы или связи к поляризации под действием электрического поля. Между поляризацией P и поляризуемостью α существует зависимость:

$$P = 4/3\pi N\alpha ,$$

где N - число Авогадро. Размерность поляризуемости – см^3 . Поляризуемость определяется подвижностью электронов, которая зависит от их энергетического состояния. В электрическом поле легче и сильнее смещаются внешние электроны, наименее прочно связанные с ядром. Чем больше главное квантовое число электронов, образующих связь, тем выше поляризуемость связи. Так как p - электроны

подвижнее s - электронов, связи, образованные электронами, поляризуются значительно легче, чем связи, образованные p -электронами. π -связи поляризуется гораздо сильнее, чем σ -связи.

Полярность связи зависит от длины связи и различия в электроотрицательности связанных атомов. Поляризуемость связи зависит от подвижности электронов. Поэтому полярность и поляризуемость для различных связей изменяется неодинаково. В табл.9 приведены величины полярности и поляризуемости некоторых химических связей.

Таблица 9

Дипольные моменты и поляризуемость некоторых связей

Связь	μ, D	$\alpha, \text{см}^3$	Связь	μ, D	$\alpha, \text{см}^3$
$H-I$	1,98	1,9	$C-F$	1,81	1,7
$H-Cl$	1,03	6,7	$C-Cl$	1,6	6,5
$H-Br$	0,78	9,8	$C-Br$	1,5	9,6
$H-I$	0,38	13,7	$C-I$	1,6	14,6
$C-H$	0,30	1,7	$C-C$	0	1,3
$C-O$	0,36	1,5	$C=C$	0	4,2
$C-N$	0,50	1,5	$C\equiv C$	0	6,2

Поляризуемость молекулы зависит от поляризуемости образующих её атомов в от характера связи между ними. Для многих молекул поляризуемость может быть представлена как сумма поляризуемостей отдельных атомов или отдельных связей. Чем больше атомов образует молекулу и чем больше электронов в каждом из атомов, тем больше поляризуемость молекулы.

Глава III ИОННАЯ СВЯЗЬ

§ I. Ионная связь – предельный случай полярной ковалентной связи.

Ионную связь можно рассматривать как предельных случай полярной ковалентной связи. Если разность электроотрицательностей двух взаимодействующих атомов велика (от 2,8 до 3,3), то общая электронная пара так сильно смещается в сторону одного из ядер, что атомы превращаются в противоположно заряженные ионы. Природу ионной связи, а также структуру и свойства ионных соединений можно объяснить электростатическим взаимодействием ионов. Электрические заряды ионов определяют стехиометрический состав соединения и валентность элемента в ионном соединении (электровалентность).

Типичными ионными соединениями являются галиды щелочных металлов.

Превращение атома в положительный ион требует затраты энергии (энергия ионизации I). Присоединение одного электрона к атому электроотрицательного элемента с превращением атома в отрицательный ион сопровождается выделением энергии (средство к электрону E). Самыми низкими значениями энергии ионизации характеризуются атомы щелочных металлов:

	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
I , ккал/г-атом	124,0	118,2	99,8	96,0	89,5

Наибольшее средство к электрону имеют атомы галогенов

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
E , ккал/г-атом	79,6	83,3	77,5	70,6

Из приведённых числовых значений видно, что переход электрона даже от атома самого активного щелочного металла цезия к атому хлора, обладающему наибольшим средством к электрону, требует затраты энергии. Поэтому может показаться, что атомные системы являются более стабильными, чем ионные. И действительно, если бы переход электронов осуществлялся между изолированными атомами и образовавшиеся ионы оставались изолированными, то ионная связь не могла бы образоваться. Однако между образовавшимися противо-

положно заряженными ионами начинает действовать сила притяжения, которая понижает потенциальную энергию системы в соответствии с законом Кулона. Эта кулоновская стабилизация достаточна для того, чтобы ионная пара существовала в газообразном состоянии.

В кристалле каждый ион обычно окружён четырьмя шестью или восемью ионами противоположного заряда, вследствие чего кулоновская стабилизация значительно усиливается и при образовании кристалла выделяется энергия (энергия кристаллической решётки), которая имеет значительную величину. Поэтому некоторые вещества, не ионные в парообразном состоянии, где кулоновской стабилизации недостаточно для компенсации высокой энергии ионизации, в твёрдом состоянии являются ионными. К таким веществам относят, например, окись кальция и некоторые другие оксиды.

Если процесс ионизации происходит в водном растворе, то образующиеся ионы остаются разделёнными. В этом случае энергия ионизации компенсируется тем, что образовавшиеся ионы гидратируются, т.е. притягивают и прочно связывают по нескольку молекул воды; процесс гидратации сопровождается выделением энергии (энергия гидратации).

§ 2. Поляризация ионов

Подобно молекулам в электрическом поле поляризуются и ионы. Ионы, обладавшие постоянным дипольным моментом (например, OH^- , CN^-) ведут себя в электрическом поле подобно полярным молекулам. Большинство ионов, в том числе и все элементарные ионы, не имеют постоянного дипольного момента и ведут себя в электрическом поле подобно неполярным молекулам.

В отличие от молекулы каждый ион благодаря наличию у него электрического заряда сам является источником поля и оказывает поляризующее действие на соседние с ним частицы. Это действие весьма значительно так как напряжённость электрического поля около иона очень велика (сотни миллионов вольт на сантиметр).

Таким образом, процесс поляризации ионов является двухсторонним: в нём сочетаются поляризуемость ионов и их поляризующее действие.

Поляризуемость иона зависит от типа его электронной структуры, заряда и размера. При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризуемость минимальна у ионов с конфигурацией инертного газа и максимальна у ионов, имеющих 18 внешних электронов. У ионов d -элементов с незавершённым d -подуровнем она имеет промежуточное значение. При аналогичной электронной структуре и одинаковом заряде поляризуемость ионов растёт с увеличением размера, т.е. с уве-

личением числа электронных слоёв. При одинаковой структуре электронных оболочек поляризуемость иона быстро уменьшается по мере повышения его заряда.

Из изложенного следует, что наиболее легко поляризуются большие по размерам элементарные анионы. (Br^- , I^-), а наиболее трудно маленькие катионы с электронной конфигурацией инертного газа, (Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} и т.п.).

Поляризующее действие иона тоже зависит от его структуры, заряда и радиуса.

Поляризующее действие быстро возрастает с увеличением заряда иона. При одинаковых зарядах и близких радиусах, наиболее сильное поляризующее действие оказывают ионы 18-электронным внешним слоем; менее сильное - ионы d -элементов с незавершенным внешним слоем (Mn^{2+} , Fe^{2+} и т. п.), ионы с гелиевой оболочкой (Li^+ , Be^{2+}) и со структурой 18+2 и 8+2 (Tl^+ , Sn^{2+} и т.п.); наименьшим поляризующим действием обладают ионы с 8-электронным внешним слоем (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Si^{2+} и т.п.).

При сходной электронной структуре и одинаковом заряде поляризующее действие иона тем больше, чем меньше его радиус.

Комплексные ионы, как правило, оказывают небольшое поляризующее действие.

В ионных соединениях ионы противоположного заряда взаимно поляризуют друг друга, в результате чего происходит их деформация. Поэтому структура ионов, образующих химическое соединение, значительно отличается от структуры свободных ионов.

Поляризующее действие почти всех анионов незначительно, так как их электронная структура обычно аналогична структуре инертного газа, для них характерен малый заряд и большие размеры. Поэтому поляризующим действием аниона на катион часто пренебрегают и считают, что поляризация имеет односторонний характер - анион поляризуется катионом, т.е. электронные орбитали аниона проникают в сферу действия ядра катиона.

Если, однако, сильно поляризующий катион сам легко деформируется, то индуцированный им в анионе сравнительно большой диполь усиливает поляризующее действие аниона, благодаря чему заметно деформируется катион. Возникающий в катионе диполь усиливает его поляризующее действие на анион т.д. Это приводит к тому, что возникает дополнительный поляризационный эффект, тем больший, чем значительнее поляризуются катион и анион. Дополнительный поляризационный эффект, а следовательно, и суммарное поляризующее действие особенно велики для катионов с 18-электронным слоем (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}).

Исключительно большое поляризующее действие проявляет ион водорода H^+ , который вследствие отсутствия электронной оболочки имеет ничтожно малые размеры. В отличие от всех других катионов, H^+ проникает внутрь электронной оболочки аниона. Поэтому, например, расстояние между ядрами атомов водорода и хлора в молекуле HCl (1,28 Å) меньше, чем радиус иона Cl (1,81 Å); ион H^+ проникает в оболочку иона Cl^- приблизительно на третью часть его эффективного радиуса. Это сопровождается дополнительным (по сравнению с обычным кулоновским взаимодействием между ионами) выделением энергии, благодаря чему теплоты образования водородных соединений имеют большие значения.

Внедряясь в электронную оболочку аниона, ион H^+ оказывает сильное поляризующее действие, оттягивая на себя электрический центр тяжести. Это приводит к уменьшению полярности водородных соединений (по сравнению) с аналогичными соединениями однозарядных катионов). Так, поляризационный эффект приводит к тому, что диполь HCl имеет длину не 1,28 Å (расстояние между ядрами), а всего 0,22 Å.

Внедрение H^+ в анион увеличивает общее число положительных зарядов внутри аниона и тем самым стабилизирует его электронную оболочку, уменьшают его поляризуемость. Так, поляризуемость HCl меньше, чем Cl^- .

Очень многие свойства веществ, такие как изменение типа кристаллической структуры, температуры плавления, термическая и электролитическая диссоциация, окраска соединений и др., связаны с поляризационным взаимодействием образующих эти вещества ионов.*)

Как уже было отмечено, поляризация ионов чаще всего сводится к тому, что орбитали атома проникают в сферу действия ядра катиона. Но проникновение орбиталей одного иона в сферу действия соседнего иона - это возникновение ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму (катион - акцептор, анион - донор электронной пары). Поэтому по мере увеличения взаимной поляризации ионов наблюдается переход от ионной к ионно-ковалентной (полярной) связи, который сопровождается частичной нейтрализацией заряда ионов. В связи с этим к решению вопроса о типе химической связи можно подойти с двух точек зрения. Во-первых, можно рассматривать ионную связь как результат перехода общей электронной пары, осуществляющей ковалентную связь, в обладание более электроотрицательного атома. Во-вторых, можно рассматривать.

*) Подробнее см. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, 1960, гл. XIII, § 3. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. Том 3. Изд. Химия, 1970, гл. XIII . § 3.

ковалентную связь как случай ионной связи, при котором поляризация аниона настолько велика, что даёт заметное увеличение, электронной плотности между ядрами атомов.

В типичных случаях ионная связь резко отличается от ковалентной, но часто химическая связь имеет промежуточный (ионно-ковалентный) характер.

Ионная связь проявляется в тех редких случаях, когда взаимная поляризация ионов мала, например, в галидах щёлочных и щёлочноземельных металлов. Но в чистом виде она никогда не осуществляется. Даже во фториде цезия - соединении самого электроположительного металла с наиболее, электроотрицательным неметаллом - имеется небольшая доля ковалентной связи.

Оценку типа химической связи в соединениях можно произвести на основании значений эффективных зарядов атомов δ . Эффективные заряды атомов, связанных неполярной связью, равны нулю, связанных чисто ионной связью - единице, а в случае ионно-ковалентной связи - доле единицы. Так, эффективные заряды атомов во фториде цезия равны +0,94 и -0,94, в хлориде натрия +0,80 и -0,80. Следовательно, связи $Cs-F$ и $Na-Cl$ можно считать ионными на 94% и на 80% соответственно.

Г л а в а IV. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

§ I. Основные положения метода МО

Метод молекулярных орбиталей (метод МО) начал разрабатываться в 80-х годах текущего столетия Малликеном, Хюккелем, Гундом, Коулсоном и другими учёными. В отличие от метода валентных связей, который сохраняет за атомом, входящим в состав молекулы, его индивидуальность, метод молекулярных орбиталей рассматривает молекулу как многоядерную систему, в которой электроны являются общими для всей молекулы. Каждый электрон в молекуле движется независимо в некотором среднем поле, созданном ядрами и остальными электронами. Поскольку основной вклад в образование связей дают валентные электроны, то при расчетах ограничивается рассмотрением только этих электронов.

В методе молекулярных орбиталей состояние электрона описывается некоторой волновой функцией Ψ , которую называют молекулярной орбиталью (МО). Физический смысл молекулярной волновой функции Ψ такой же, что и для атомной волновой функции ψ , т.е. Ψ означает меру вероятности нахождения электрона в данной точке молекулы.

Состояние электрона в молекуле характеризуется молекулярными квантовыми числами n, l, λ , которые могут принимать значения

$$n \quad 1, 2, 3 \dots \infty ;$$

$$l, \quad 0, 1, 2 \dots (n-1);$$

$$\lambda \quad 0, 1, 2 \dots \pm l .$$

По своему физическому смыслу молекулярное квантовое число λ аналогично атомному квантовому числу m . Оно характеризует расположение молекулярной орбитали в пространстве и определяет величину проекции момента количества движения электрона на линию, соединяющую ядра атомов в молекуле (линия связи).

В зависимости от значения квантового числа λ молекулярные орбитали обозначаются

λ	0	± 1	± 2	± 3
МО	σ	π	δ	ϕ

Заполнение молекулярных орбиталей происходит в порядке увеличе-

ния их энергии с учётом принципа Паули, согласно которому, на одной орбитали может находиться только два электрона. По существу метод МО переносит квантовые закономерности атома на молекулу. При описании свойств молекулы задача сводится к нахождению молекулярной волновой функции Ψ .

Имеются различные варианты метода молекулярных орбиталей. В настоящее время широко используется метод, в котором молекулярные одноэлектронные волновые функции (молекулярные орбитали) рассматриваются как линейные комбинации волновых функций электронов в атомах (атомных орбиталей), из которых образована молекула. Этот способ сокращено называют ЛКАО-МО (линейные комбинации атомных орбиталей молекулярные орбитали).

Линейную комбинацию атомных орбиталей ψ_1 и ψ_2 можно осуществить двумя способами: сложением и вычитанием, в результате чего образуется две молекулярные орбитали Ψ и Ψ^* . Математическая связь молекулярных орбиталей с исходными атомными орбиталями ψ_1 и ψ_2 выражается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\Psi &= c \left[\alpha \psi_1 + (1 - \alpha^2)^{1/2} \psi_2 \right] \\ \Psi^* &= c \left[(1 - \alpha^2)^{1/2} \psi_1 - \alpha \psi_2 \right]\end{aligned}$$

где c - нормировочный множитель, α - параметр, который может иметь значения от 0 до 1 и является мерой относительных вкладов атомных орбиталей ψ_1 и ψ_2 в молекулярную орбиталь. Величина α^2 представляет относительную электронную плотность на атомной орбитали ψ_1 и равна $1/2$, если конечная молекулярная орбиталь построена в равной степени из ψ_1 и ψ_2 . Нормировочный множитель c очень близок к единице, и поэтому он иногда не учитывается. Тогда

$$\begin{aligned}\Psi &= \alpha \psi_1 + (1 - \alpha^2)^{1/2} \psi_2; \\ \Psi^* &= (1 - \alpha^2)^{1/2} \psi_1 - \alpha \psi_2.\end{aligned}$$

Молекулярная орбиталь Ψ характеризуется более низкой энергией по сравнению с исходными атомными орбиталями. Происходит перекрывание атомных орбиталей, и в области между двумя ядрами электронная плотность увеличивается. Это означает, что два электрона в молекуле, находятся в поле двух ядер и большую часть времени проводят в пространстве между ядрами, что способствует связыванию двух атомов. Поэтому такую молекулярную орбиталь называют связывающей.

Молекулярная орбиталь Ψ^* имеет более высокое значение энергии

по сравнению с энергией исходных атомных орбиталей. Электронная плотность концентрируется за ядрами, а в пространстве посередине между ядрами равна нулю. Электронам энергетически выгоднее находиться на атомных орбиталях отдельных атомов, они стремятся разъединить атомы, поэтому молекулярная орбиталь называется разрыхляющей (рис. 31).

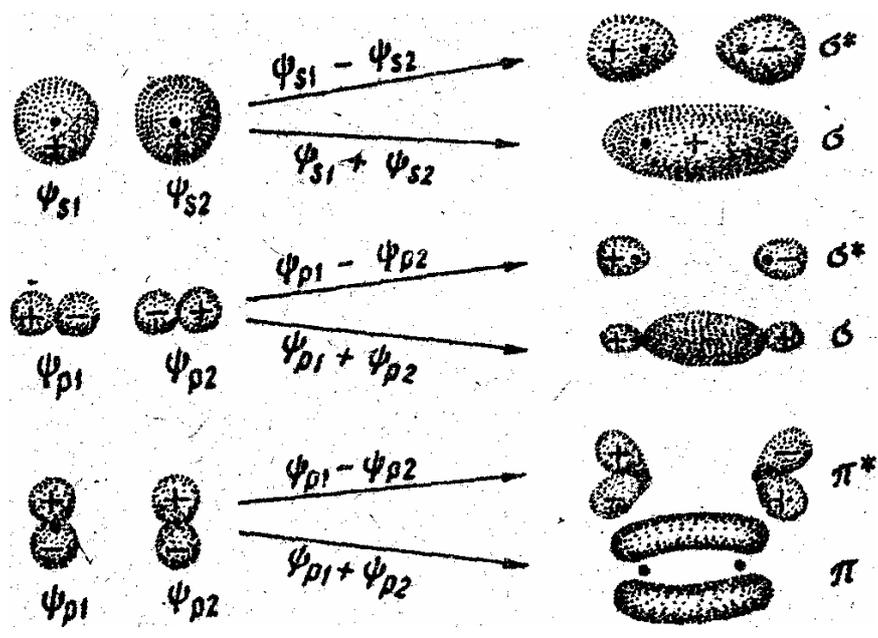


Рис.31

Схема образования связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей из атомных орбиталей

Если в образовании химических связей между атомами участвуют N атомных орбиталей, то образуется N молекулярных орбиталей, из которых $N/2$ являются связывающими, а $N/2$ - разрыхляющими. Обозначения молекулярных орбиталей (σ , π и т.п.) часто сопровождают указанием атомных орбиталей, из которых образовались МО. (например, $\sigma 1s \pi 2p_y$ и т.д.).

Символы связывающих и разрыхляющих МО отмечают так: $\sigma^{св}$, $\sigma^{разр}$, $\pi^{св}$, $\pi^{разр}$. Часто символы разрыхляющих МО (в отличие от связывающих МО) отмечают звездочками (σ^* , π^* и т.д.).

Комбинация двух атомных s -орбиталей даёт две молекулярные σ -орбитали. Комбинация атомных p -орбиталей может дать либо σ - (воли направление p - орбиталей совпадает с линией, соединяющей ядра атомов), либо π - МО. Связывающие молекулярные орбитали, образованные уа атомных s -орбиталях, имеют цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей ядра атомов. Связываю-

щие π -молекулярные орбитали состоят из двух бананообразных областей, составляющих единое целое. Эти области неотделимы одна от другой, вместе они представляют молекулярную орбиталь.

Связывающая молекулярная орбиталь может образоваться только в том случае, если MO характеризуются близкими значениями энергии и одинаковыми свойствами симметрии относительно линии связи в молекуле. Так, если ось x принять за направление линии связи, то могут перекрываться две s -атомные орбитали и s - и p_x - атомные орбитали, если они сравнимы по энергии.

При перекрывании s -атомной орбитали с p_y - или p_z - атомными орбиталями перекрываются и положительные и отрицательные области p -АО и каждая уничтожает действие другой. Результирующая степень перекрывания равна нулю. Связи не образуется (рис.32). В

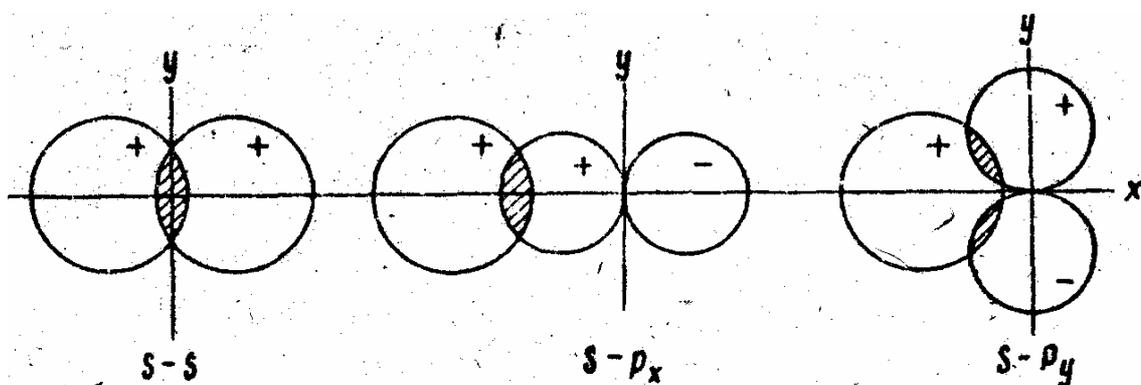


Рис.32. Схема перекрывания s - и p -орбиталей.

таблице 10 даются комбинации атомных орбиталей, которые приводят к образованию химической связи.

Разница в энергии исходных атомных орбиталей и связывающей молекулярной орбитали зависит от степени перекрывают атомных орбиталей. Широкое перекрывание вызывает большее различие в энергии и, следовательно, более прочную связь, малое перекрывание - малое различие, т.е. менее прочную связь. Обычно считают, что энергия разрыхляющее MO настолько выше энергии отдельных атомных орбиталей, насколько ниже энергия связывающей MO . Соотношения между энергией атомных и молекулярных орбиталей обычно представляют в виде диаграмм. Валентные орбитали атомов располагают до краям схемы, их положение соответствует их энергии. Энергетические уровни молекулярных орбиталей указывают в средней части схемы. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей из $1s$ -атомных орбиталей представлена на

Разрешённые комбинации атомных орбиталей

Атомная орбиталь ψ_1	Разрешённая комбинация ψ_2	Тип МО
s	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	σ
p_x	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	σ
p_y	p_y, d_{xy}	π
p_z	p_z, d_{xz}	π
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	σ
d_{xy}	p_x, d_{xy}	π
d_{xz}	p_z, d_{xz}	π
d_{yz}	d_{yz}	δ

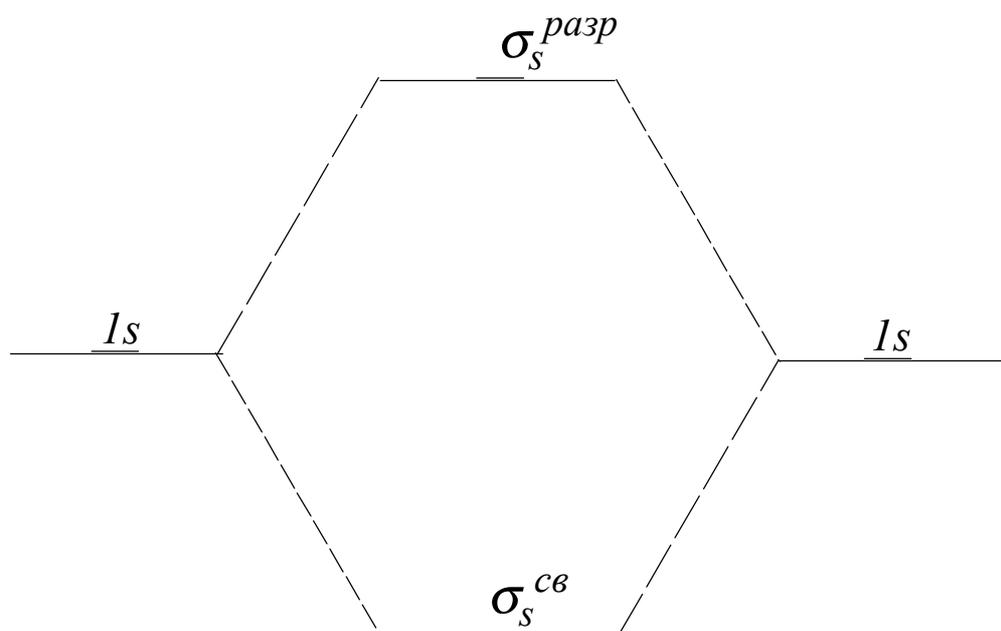


Рис.33

Энергетические уровни молекулярных орбиталей молекулы водорода

рис.33. На обеих МО может поместиться по два электрона, но в первую очередь будет заполняться связывающая МО, так как ей соответствует меньшая энергия. Электроны могут размещаться и на разрыхляющих МО, но лишь за счёт понижения общей энергии связи. Во-

прос об устойчивости молекулы сводится к энергетическому балансу всех связывающих и разрыхляющих электронов. Грубо можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие связывающего электрона. Если проводить аналогию с методом валентных связей, то можно условно считать, что образованию ординарной связи соответствует наличие в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

Для определения состояния электронной оболочки молекулы необходимо знать относительный порядок расположения молекулярных орбиталей по энергии. Изучение молекулярных спектров, а также теоретические расчёты показывают, что при образовании двухатомных молекул молекулярные орбитали по величине энергии располагаются в следующий ряд:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x$$

Молекулярные орбитали $\pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$, а также $\pi^* 2p_y$ и $\pi^* 2p_z$ по энергиям равны, их называют вырожденными. Молекулярные орбитали $\sigma 2p_x$ и $\pi 2p_{y,z}$ энергетически близки и в приведённом ряду в зависимости от природы взаимодействующих атомов могут меняться местами.

Используя изложенные представления, рассмотрим образование двухатомных молекул типа A_2 и AB

§ 2. Гомоядерные молекулы и ионы элементов первого периода

Молекулы, состоящие из атомов одного и того же элемента, называются гомоядерными (гомонуклеарными).

Валентной орбиталью элементов первого периода является $1s$ -орбиталь. При образовании двухатомных молекул из двухатомных $1s$ -орбиталей возникают две молекулярных орбитали: $\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$ (рис. 33). Все имеющиеся в молекуле электроны размещаются на образовавшихся молекулярных орбиталях согласно принципу Паули в порядке возрастания энергии молекулярных орбиталей,

Молекула H_2 . В молекуле водорода имеется два электрона, которые находятся на связывающей молекулярной орбитали. Такое размещение согласно принципу Паули осуществимо лишь в том случае, если электроны имеют разные спиновые квантовые числа. Таким образом, представление о характере связи в молекуле H_2 , полученное по методу МО, оказывается аналогичным представлению метода ВС, как о связи, образованной за счёт общей электронной пары. Число связей (кратность связей) вычисляется как полуразность общего числа элек-

тронов на связывавших и разрыхляющих МО. В соответствии с этим в молекуле водорода имеется одна σ -связь:

$$\frac{2-0}{2} = 1$$

Межатомное расстояние равно $0,74 \text{ \AA}$. Энергия связи 104 ккал/моль .

Состояние молекулы можно выразить с помощью электронной формулы, в которой указываются символы молекулярных орбиталей и справа вверху число электронов, расположенных на них. Электронная формула молекулы водорода $H_2[(\sigma 1s)^2]$

Молекулярный ион водорода H_2^+ . Ионы получаются в результате ионизации молекул водорода:



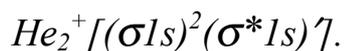
Единственный электрон в частице H_2^+ занимает наиболее устойчивую (связывающую) σ -МО. Кратность связи равна $0,5$. Поэтому ион H_2^+ является менее устойчивой частицей, чем H_2 . Энергия связи в H_2^+ равна 62 ккал/моль , длина связи $1,06 \text{ \AA}$.

Молекулярный ион водорода отличается от молекулы водорода своими магнитными свойствами.

Как известно, электрон характеризуется наличием постоянного магнитного момента. Если в частице (молекуле, ионе и т.д.) имеются неспаренные электроны, то магнитные моменты электронов некомпенсированы, и частица обладает постоянным магнитным моментом, она парамагнитна. Если в частице все электроны спарены, то их магнитные моменты скомпенсированы. Частица не обладает постоянным магнитным моментом и является диамагнитной.

В молекуле водорода электроны спарены; молекула диамагнитна ион имеет один неспаренный электрон и обладает парамагнитными свойствами.

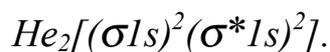
Молекулярный ион He_2^+ . В ионе He_2^+ имеется три электрона. Два из них занимают связывающую $\sigma 1s$ -орбиталь, а третий находится на разрыхляющей $\sigma^* 1s$ -орбитали. Электронная формула



Кратность связи $0,5$, длина связи $1,08 \text{ \AA}$, энергия связи 70 ккал/моль . Уменьшение энергии и увеличение длины связи в ионе He_2^+ по сравнению с молекулой H_2 обусловлено появлением одного электрона на разрыхляющей молекулярной орбитали.

Молекула He_2 . В молекуле He_2 на двух МО должны разместиться четыре электрона. Два из них должны занять связывающую σ -МО,

два других - разрыхляющую σ^* -МО. Электронное строение молекулы He_2 должно быть:



Поскольку два разрыхляющих электрона уничтожают действие двух связывающих (в действительности влияние разрыхляющего электрона может быть несколько сильнее, чем связывающего), то связи не образуется и молекула He_2 существовать не может.

§ 3. Гомоядерные двухатомные молекулы элементов второго периода

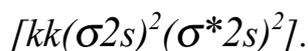
При образовании молекулы типа A_2 из двух одинаковых атомов (N_2 , O_2 и т.д.), исходные атомные орбитали равны по энергии и вклад их в результирующие молекулярные орбитали одинаков.

Валентными орбиталями элементов второго периода являются $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - орбитали. Электроны первого электронного слоя (K - слоя) не принимают участия в образовании химической связи (число электронов на связывающей $\sigma 1s$ -МО равно числу электронов на разрыхляющей $\sigma^* 1s$ -МО оставляя остов, который в записи структуры молекулы обозначается буквой K).

Согласно полученным экспериментальным значениям энергетические уровни МО элементов второго периода можно представить схемой (рис.34). При энергетической близости $2s$ - и $2p$ -АО электроны на σ_s и σ_{p_x} - орбиталях взаимно отталкиваются и потому π_{p_y} - и π_{p_z} - молекулярные орбитали оказываются энергетически более выгодными, чем σ_{p_x} - орбиталь. В этом случае порядок заполнения молекулярных орбиталей несколько изменится. Такое расположение молекулярных орбиталей наблюдается для молекул элементов начала второго периода.

Молекула Li_2 . Электронная структура атома $Li 1s^2 2s^1$. Связь в молекуле Li_2 осуществляется за счёт $2s$ -электронов, которые располагаются на связывающей $\sigma 2s$ - молекулярной орбитали. Энергия связи в молекуле составляет 25 ккал/моль. Электронная структура молекулы $Li_2 [kk(\sigma 2s)^2]$

Молекула Be_2 . Молекула Be_2 должна иметь структуру



с двумя связывающими и двумя разрыхляющими электронами, что свидетельствует об отсутствии связи. Молекула Be_2 не обнаружена.

Молекула B_2 . Валентными электронами в атоме бора являются два s - и один p - электроны. Располагая шесть электронов двух атомов бо-

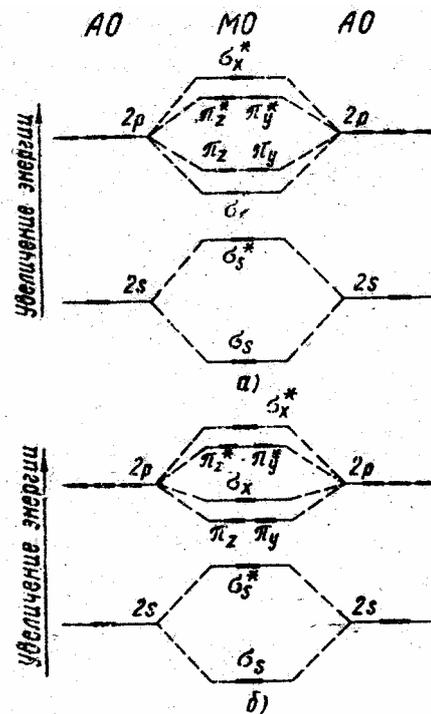
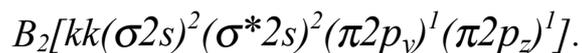


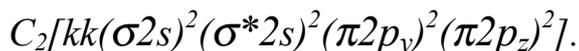
Рис.34
 Энергетические уровни МО молекул элементов
 второго периода при значительной (а) и при не-
 значительной (б) энергетическом различии
 2s- и 2p- АО

ра на молекулярных орбиталях согласно энергетической диаграмме для элементов начала второго периода, получим электронную структуру молекулы:



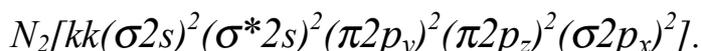
Электроны распределяются на молекулярных орбиталях согласно правилу Гунда, что приводит к наличию в молекуле B_2 двух неспаренных электронов на $\pi 2p_{y,z}$ - молекулярных орбиталях. В молекуле имеется π -связь. Длина связи $1,59 \text{ \AA}$, энергия связи 69 ккал/моль . Наличие двух неспаренных электронов обуславливает парамагнетизм молекулы.

Молекула C₂. Электронная структура молекулы углерода



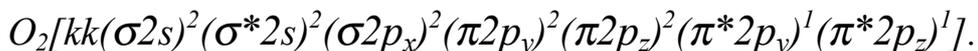
Молекула не содержит неспаренных электронов, в ней осуществляется две π -связи. Это согласуется с найденными экспериментально значениями энергии связи (150 ккал/моль) и длины связи (1,31 Å).

Молекула N₂. Атом азота имеет пять валентных электронов, расположенных на $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -АО. При образовании молекулы N₂ на молекулярных орбиталях размещается 10 электронов. В соответствии с энергетической диаграммой можно записать электронную структуру молекулы:



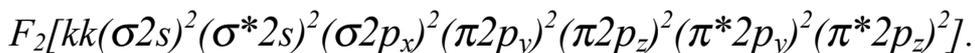
В молекуле азота осуществляется тройная связь, состоящая из одной σ - и двух π -связей. Такое количество связей является максимальным для двухатомных молекул. Поэтому молекула N₂ характеризуется высокой энергией связи (225 ккал/моль) и малой длиной связи (1,10 Å).

Молекула O₂. Молекула кислорода парамагнитна, и величина её постоянного магнитного момента отвечает наличию двух неспаренных электронов. Парамагнетизм молекулы кислорода объясняется методом МО, в то время как в рамках теории ВС наличие двух неспаренных электронов совершенно необъяснимо. Электронная структура молекулы



В молекуле имеется две связи (одна σ -, другая π -) и два неспаренных электрона, на разрыхляющих МО. Молекула весьма устойчива. Энергия связи 118 ккал/моль, длина связи 1,21 Å. Однако появление электронов на разрыхляющих МО снижает устойчивость молекулы кислорода по сравнению с молекулой азота увеличивает длину связи.

Молекула F₂. Электронная формула молекулы фтора



отвечает образованию одной σ -связи и отсутствию неспаренных электронов. Молекула диамагнитна, энергия связи 38 ккал/моль, длина связи 1,42 Å.

Молекулу Ne₂ обнаружить не удалось. Поскольку электронная конфигурация молекулы требует заполнения всех МО, число связывающих электронов становится равным числу разрыхляющих электронов и предсказываемый порядок связи равен нулю.

На рис.35 и 36 даны схемы заполнения молекулярных орбиталей электронами в молекулах элементов второго периода.

При рассмотрении других молекул типа A_2 можно пользоваться схемой энергетических уровней молекулярных орбиталей для элементов второго периода, изменив соответствующим образом значение главного квантового числа.

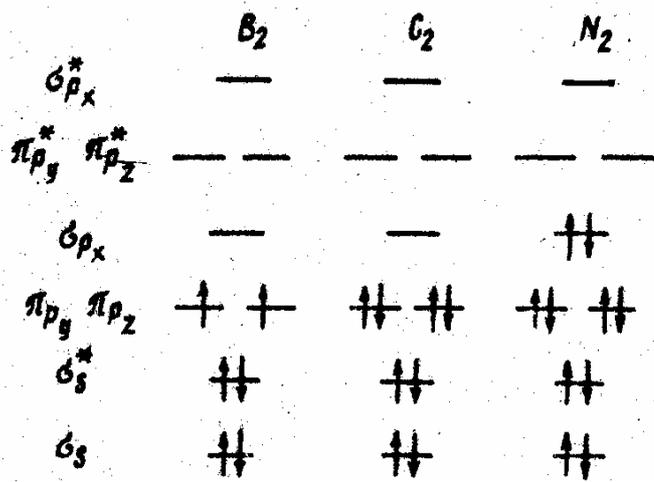


Рис.35.
Схема заполнения валентными электронами орбиталей молекул B_2, C_2, N_2

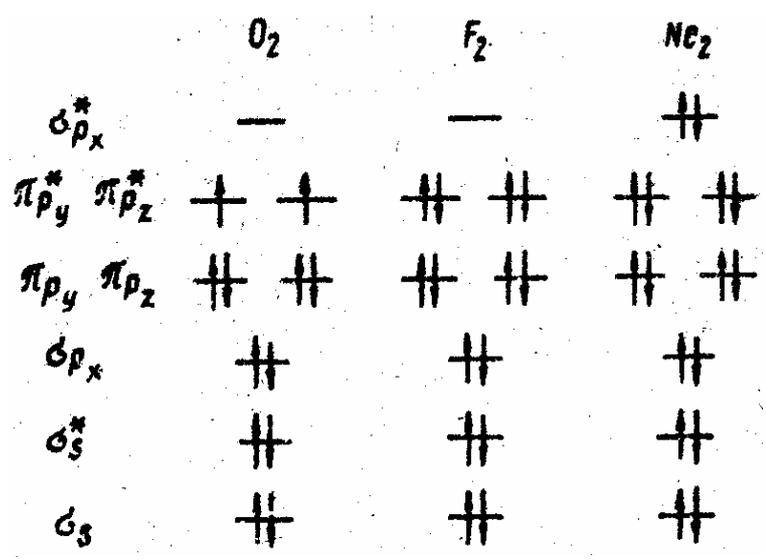


Рис.36.
Схема заполнения валентными электронами орбиталей молекул O_2, F_2, Ne_2

§ 4. Гетероядерные двухатомные молекулы

Молекулы, состоящие из атомов различных элементов, называются гетероядерными (гетеронуклеарными).

Когда два разных атома взаимодействуют с образованием молекулы типа АВ, то степень вклада атомных орбиталей в результирующие молекулярные орбитали различна. s - и p -атомные орбитали более

электроотрицательного элемента расположены по энергии ниже s - и p -атомных орбиталей Менее электроотрицательного элемента и являются более устойчивыми. Поэтому связывающая МО будет ближе по энергии к исходной АО более электроотрицательного атома, электронная плотность возле такого атома выше, и связь в молекуле АВ является полярной. Более электроотрицательный элемент даёт меньшую степень вклада в результирующую разрыхляющую молекулярную орбиталь.

На рис.37 приводятся энергетические уровни молекулярных орбиталей молекул типа АВ, где В- более электроотрицательный элемент.

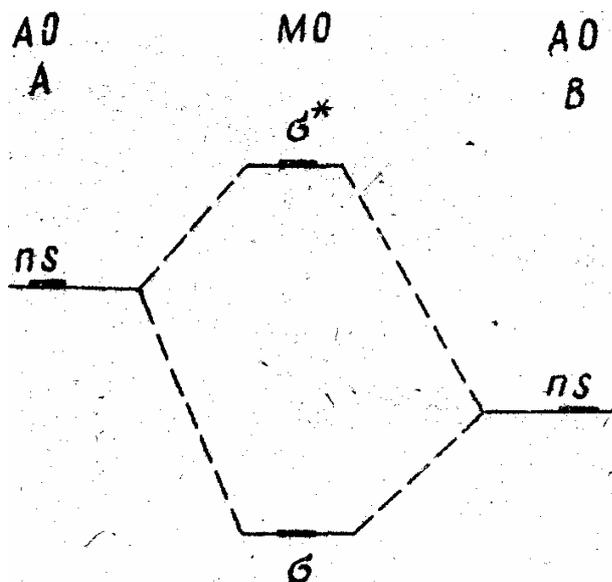
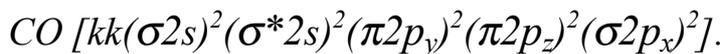


Рис.37

Энергетические уровни орбиталей молекулы АВ.
Атом В более электроотрицателен, чем атом А.

Рассмотрим ряд молекул.

Молекула CO. Молекула CO изоэлектронна с молекулой N_2 . они содержат одинаковое число валентных электронов (10) и имеют одинаковую электронную конфигурацию



которая отвечает образованию одной σ - и двух π -связей. Длина связи в молекуле CO равна 1,13 Å , энергия связи 256 ккал/моль.

Молекула NO. Молекула NO содержит 11 валентных электронов и описывается электронной формулой



Избыточное число связывающих электронов равно 5, формально

число связей $2\frac{1}{2}$. В молекуле NO имеется один неспаренный электрон, но молекула не димеризуется, так как электрон расположен на разрыхляющей МО и не может образовывать прочной связи. Длина связи в молекуле $1,15 \text{ \AA}$, энергия связи 162 ккал/моль . Если из молекулы NO удалить разрыхляющий электрон, то получится ион NO^+ , в котором связь короче и прочнее, чем в молекуле NO (длина связи $1,06 \text{ \AA}$, энергия связи 251 ккал/моль).

Молекула HF. Валентными орбиталями атома фтора являются $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - орбитали. Атом водорода имеет валентную орбиталь - $1s$. $2s$ -орбиталь атома фтора расположена слишком низко и не может быть сравнена по энергии с $1s$ -орбиталью атома водорода. Поэтому взаимодействия между этими орбиталями не происходит. Атомные орбитали $2p_y$ и $2p_x$ не могут взаимодействовать с $1s$ -орбиталью водорода, так как не обладают необходимой симметрией. В результате перекрывания $2p_x$ -атомной орбитали фтора с $1s$ - атомной орбиталью водорода образуются σ_x и σ_x^* - молекулярные орбитали. Оба электрона разместятся на связывающей σ_x -МО (рис.38). Так как фтор яв —

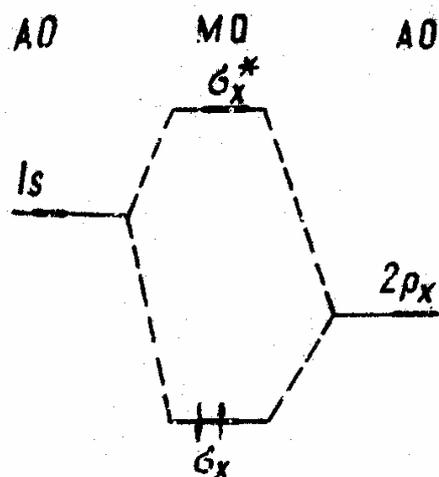


Рис.38
Энергетические уровни орбиталей молекулы HF

ляется сильно электроотрицательным элементом, то большая часть электронной плотности расположена вблизи атома фтора, т.е. результирующая связывающая молекулярная орбиталь поляризована, молекула полярна. Основное состояние молекулы описывается формулой $HF[(\sigma_x)^2]$

Область применения метода МО очень широка. В настоящее время составлены общие схемы молекулярных орбиталей для двух и многоатомных молекул различной структуры (линейных, угловых, тетраэдрических, квадратных и проч.).

Особенно удобен метод МО при описании молекул с нелокализованными связями. Например, в молекуле бензола шесть p_z - орбиталей шести атомов углерода образуют три связывающих и три разрыхляющих π -молекулярных орбитали. Шесть p_z -электронов занимают три связывающих π -МО (рис.39).

В случае многоатомных молекул с локализованными связями каж-

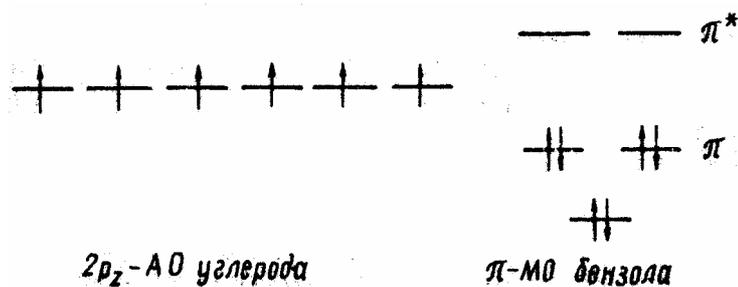


Рис.39

Схема распределения π -электронов в
молекуле бензола

дая связь может быть описана как образованная парой электронов на молекулярной орбитали, охватывающей два атома. При делокализированных связях МО охватывает несколько атомов. В молекуле бензола шесть электронов находятся на шестицентровых МО, охватывающих все шесть углеродных атомов, а остальные валентные электроны образуют локализованные связи.

Метод МО широко используется также для объяснения свойств различных комплексных соединений.

Расчет энергии молекулы или иона по методу МО выполняется проще, чем по методу ВС, однако при практическом использовании метода МО состав молекул и их геометрическое строение должны быть заданы. Методы МО и ВС не противоречат друг другу. При решении конкретных задач обычно используют метод, лучше объясняющий свойства химической связи в данном случае.

Г л а в а V. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§ 1. Виды межмолекулярного взаимодействия

Устойчивые и в целом электронейтральные молекулы могут взаимодействовать между собой и, в частности, испытывать взаимное притяжение. Это притяжение приводит к конденсации молекул газов, к образованию молекулярных кристаллов, является причиной адсорбции веществ; оно приводит к ассоциации однотипных молекул, к образованию комплексных соединений и т.д.

Взаимодействие между молекулами, которое не сопровождается изменением их электронных оболочек, называют межмолекулярным или вандерваальсовым взаимодействием (по имени голландского физика Ван-дер-Ваальса). Вандерваальсово взаимодействие проявляется во всех агрегатных состояниях вещества.

Частным случаем межмолекулярного взаимодействия является водородная связь.

Особый вид межмолекулярного взаимодействия представляет собой донорно-акцепторное взаимодействие.

§ 2. Вандерваальсово взаимодействие

Силы вандерваальсова взаимодействия имеют электрическую природу. При сближении полярных молекул их противоположные полюса притягиваются, а одноименные отталкиваются. Молекулы определенным образом ориентируются по отношению друг к другу, причём взаимное притяжение разноимённых полюсов, которыми молекулы повернуты друг к другу, превалирует над отталкиванием одноименных полюсов. Поэтому между молекулами действуют силы притяжения, молекулы сближаются и оказываются более или менее прочно связанными друг с другом. Вандерваальсовы силы, обусловленные взаимодействием постоянных диполей, называются ориентационными силами.

При сближении полярных молекул происходит деформация каждой из них под действием ближе расположенного полюса соседней молекулы. В результате деформации возникают индуцированные диполи. Они взаимодействуют друг с другом и обуславливают появление так называемых индукционных сил, которые, как и ориентиро-

ванные проявляются во взаимном притяжении молекул. Поэтому межмолекулярное взаимодействие усиливается.

При сближении полярной и неполярной молекул в последней индуцируется диполь, который взаимодействует с диполем полярной молекулы (индукционное взаимодействие).

При сближении двух неполярных молекул между ними также возникает некоторое взаимодействие. Оно связано с непрерывным движением атомных ядер и электронов, составляющих молекулу. Благодаря этому движению в молекуле в какой-то момент времени может иметь место несимметричное смещение плотности электронного облака по отношению к центру молекулы и, следовательно, временное возникновение диполя. Этот диполь вполне определенно влияет на ориентацию подобного же временного диполя, возникающего соседней молекуле. Возникающие таким образом диполи могут существовать лишь очень короткое время, но определенная согласованность их ориентация сохраняется при каждом следующем их появлении. Соседство разноименных полюсов диполей возобновляется практически непрерывно и обуславливает постоянно действующие между молекулами силы притяжения, называемые дисперсионными силами (рис.40).

Итак, вандерваальсово взаимодействие обусловлено действием ориентационных, индукционных и дисперсионных сил. Относительное значение каждого вида сил зависит от полярности и деформируемости молекул. Индукционные силы играют обычно второстепенную роль. Известно, что ориентационные силы играют преобладающую роль только в случае сильно полярных и сравнительно труднодеформируемых молекул воды. Как правило, деформируемость других сильно полярных молекул значительно выше, чем молекул воды, и основную роль в их взаимодействии играют дисперсионные силы. Тем более это относится к малополярным и неполярным молекулам.

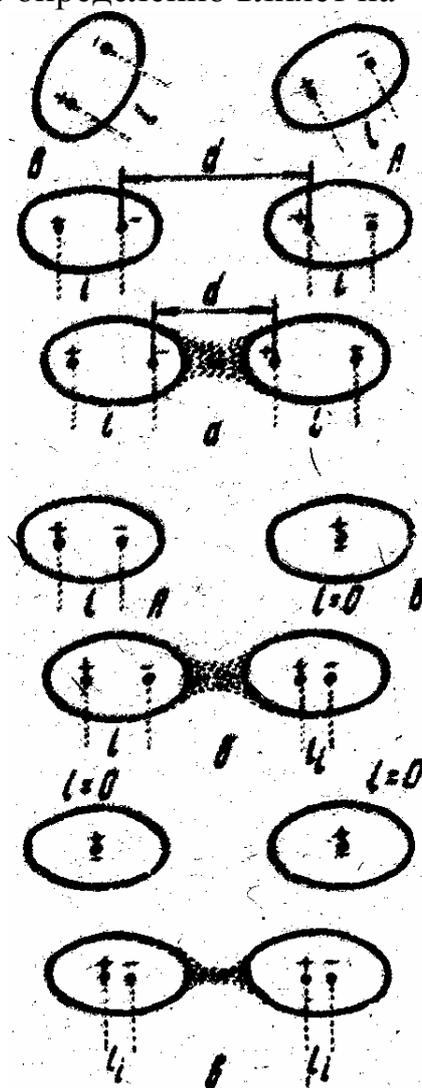


Рис.40

Взаимодействие молекул:
 а – ориентационное,
 б – индукционное,
 в – дисперсионное.

Дисперсионное взаимодействие обладает рядом особенностей: 1) оно универсально, т.е. присуще всей молекулам (в том числе и одноатомным молекулам инертных газов); 2) проявляется только на очень малых расстояниях (в газах оно отсутствует); 3) ненасыщаемо, т.е. одна молекула может взаимодействовать с большим количеством других; 4) энергия дисперсионного взаимодействия невелика (0,2-2 ккал/моль, т.е. приблизительно в сто раз меньше энергии химической связи); 5) проявляется оно всегда только в притяжении; 6) оно тем больше, чем больше молекулярная масса вещества и, следовательно, поляризуемость его молекул.

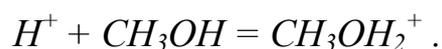
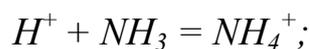
Чем больше межмолекулярное взаимодействие, обусловленное, главным образом, дисперсионными силами, тем при более высоких температурах осуществляется переход вещества из твердого в жидкое и из жидкого в газообразное состояние. Поэтому в ряду химически сходных веществ по мере возрастания молекулярной массы возрастают температуры плавления и кипения. Примером является ход изменения этих констант в ряду инертных газов и в гомологических рядах углеводородов.

Дисперсионное взаимодействие прекращается при испарении твердых тел и жидкостей, по теплотам испарения судят об энергии дисперсионного взаимодействия.

§ 3. Водородная связь

Атом водорода соединенный с атомом сильно электроотрицательного элемента может образовать ещё одну связь, менее прочную, чем обычная валентная связь - водородную связь. Водородная связь это особый тип связи. Она обусловлена тем, что в результате смещения электронной плотности от атома водорода к электроотрицательному атому, атом водорода приобретает сходство с ионом водорода. Ион водорода является уникальной химической частицей представляет собой ядро (протон), лишённое электронной оболочки. Он не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение к ним. Протон в тысячи раз меньше остальных ионов, поэтому поляризующее действие его очень велико. Отсутствие электронной оболочки позволяет иону водорода приблизиться на очень малое расстояние к какому-либо отрицательному иону, причем последний деформируется таким образом, что протон оказывается как бы внедренным в его оболочку. Ион H^+ может внедряться и в электронную оболочку некоторых молекул, образуя сложные положительный ионы, например





Способность взаимодействовать с электронными оболочками ионов и молекул присуща не только иону водорода, но и атому водорода, связанному полярной связью с атомом одного из электроотрицательных элементов, что и является причиной образования водородной связи

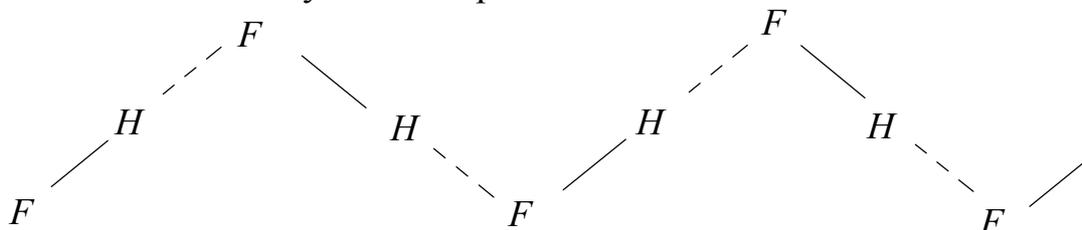
Водородную связь можно расценивать

а) как результат электростатического взаимодействия между положительно поляризованным атомом водорода и другим атомом, поляризованным отрицательно; б) как донорно-акцепторное взаимодействие, причём атом водорода, от которого оттянута электронная плотность, проявляет акцепторные свойства. Донорно-акцепторное взаимодействие обуславливает направленности водородной связи. Способность к образованию водородной связи проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность и меньше размеры атома, с которым уже связан атом водорода. Поэтому образование водородной связи характерно прежде всего для атомов водорода, связанных с фтором и кислородом, в меньшей степени - с азотом, ещё в меньшей степени - с хлором и серой.

Энергия водородной связи гораздо меньше, чем ковалентной, но значительно выше энергии вандерваальсова взаимодействия, так, энергия водородной связи $H...F$ (водородная связь обозначается точками) равна приблизительно 10 ккал., $H...O$ - около 5 ккал., $H...N$ - около 2 ккал.

Образованием водородной связи объясняется сильная склонность к ассоциации (т.е. к соединению нескольких одинаковых молекул в одну более крупную частицу) водородных соединений фтора, кислорода и азота.

Ассоциация молекул HF выражается схемой



Даже в парах фтористый водород существует в виде частиц $(HF)_n$. Для большинства частиц $n = 4$, но может быть равно 5 и 6.

Важную роль играют водородные связи в структуре воды и льда. В структуре льда каждый атом кислорода тетраэдрически связан с че-

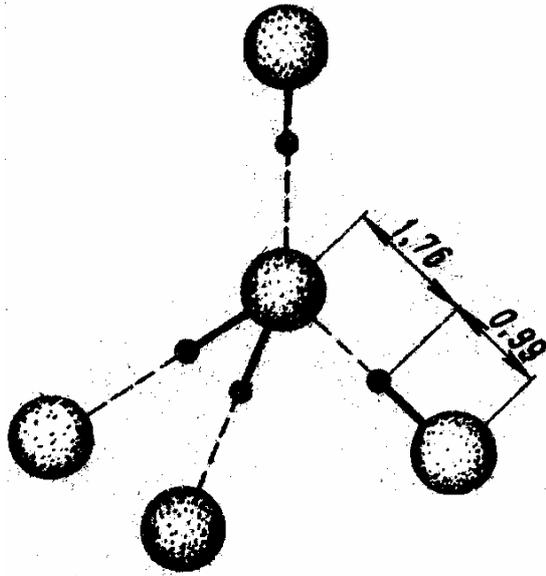


Рис.41

Окружение молекулы воды в структуре льда.

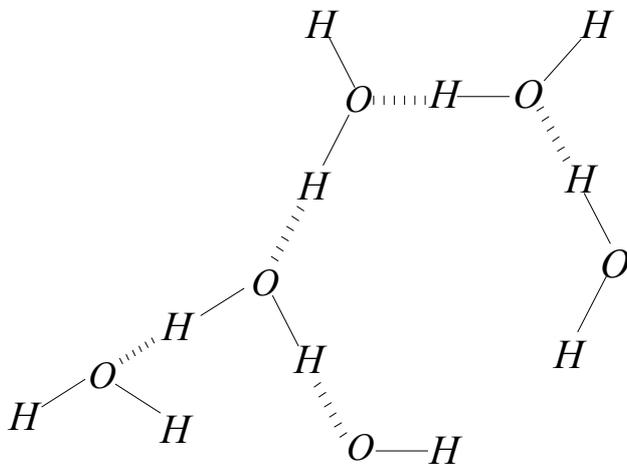
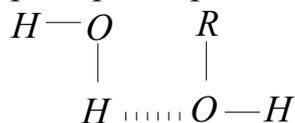


Рис.42

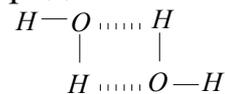
Водородные связи в воде

Водородная связь может возникнуть между молекулами двух различных веществ, например, спирта и воды:



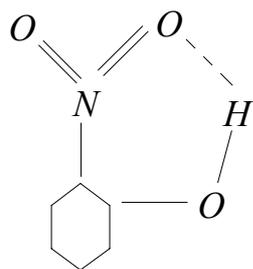
тырьмя другими атомами кислорода; между ними располагаются атомы водорода. Два атома водорода соединены с данным атомом кислорода полярной ковалентной связью (длина связи $0,99 \text{ \AA}$), а два других, входящих в состав двух соседних молекул воды, - водородной связью (длина связи $1,76 \text{ \AA}$). Такая ажурная структура (рис.41) обуславливает небольшую плотность льда. При плавлении льда часть водородных связей разрушается, пустота в структуре льда заполняется молекулами воды, что приводит к повышению плотности вещества.

В жидкой воде водородная связь образуется между атомом водорода одной молекулы воды и атомом кислорода другой молекулы (рис.42). Возможно образование и более сложных частиц. Наибольшей устойчивостью обладает частицы $(\text{H}_2\text{O})_2$, образование которых, по видимому, сопровождается возникновением двух водородных связей:

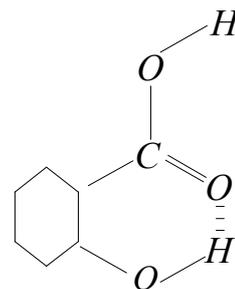


Поэтому процесс растворения спиртов в воде сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, т.е. признаками, свидетельствующими об образовании соединений.

Рассмотренные примеры относились к случаю межмолекулярной водородной связи. Возможно образование и внутримолекулярной водородной связи, если в молекуле расстояние между атомом водорода и атомом кислорода (или другого электроотрицательного элемента) невелико. Например, установлено наличие водородной связи в молекулах ортонитрофенола и салициловой кислоты:

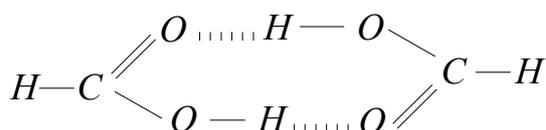


орто-нитрофенол



салициловая кислота

Энергия водородной связи невелика поэтому при плавлении и особенно при кипении веществ водородные связи в большинстве случаев разрываются. Однако есть вещества, молекулы которых и в парах ассоциированы за счёт водородных связей. Например, пары муравьиной кислоты состоят из частиц $(\text{HCOOH})_2$:



Образование межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей изменяет физические и химические свойства веществ. Для веществ со сходной структурой с ростом молекулярного веса возрастает энергия вандерваальсова взаимодействия, поэтому следует ожидать увеличения их температур плавления и кипения и теплот парообразования; однако из табл. II видно, что при переходе от HF к HCl и от H_2O к H_2S происходят резкое падение этих физических констант. Это объясняется существованием прочных водородных связей между молекулами в жидком фтористом водороде и в воде.

Построив график функции перечисленных в таблице величин от молекулярного веса веществ, легко установить, что если бы вода не была ассоциированной жидкостью, то она имела бы температуру плавления около -100°C и температуру кипения около -80°C (рис.43).

Температура плавления, температура кипения и теплота парообразования (в точке кипения) некоторых водородных соединений

Вещество	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	ΔH_n , ккал/моль
H_2O	0,0	100,0	9,75
H_2S	-85,5	-60,7	4,5
H_2Se	-64,8	-41,5	5,1
H_2Te	-49,0	-2,0	5,8
HF	-83,1	19,5	7,2
HCl	-112,0	-84,9	3,6
HBr	-87,0	-66,8	3,9
HI	-50,9	-39,4	4,2

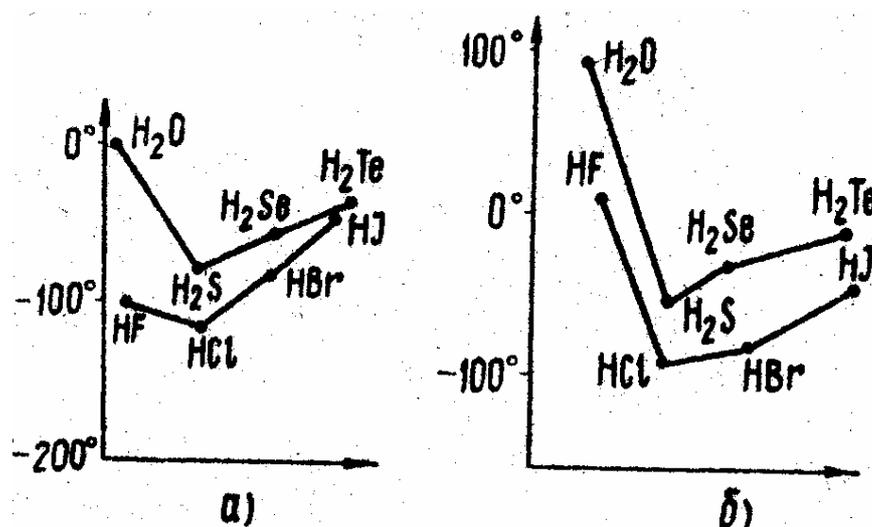


Рис.43

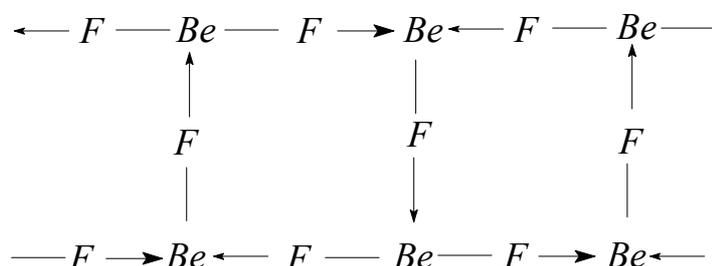
Аномалии в температурах плавления (а) и кипения (б) соединений с водородной связью

Образование водородных связей играет большую роль в неорганической и органической химии и в биологии. Достаточно сказать, что структура многих неорганических кристаллогидратов и органических кристаллов обусловлена водородной связью. Водородная связь определяет структуру белков. Быстро развивавшиеся области применения представления о водородной связи охватывает явления адсорбции

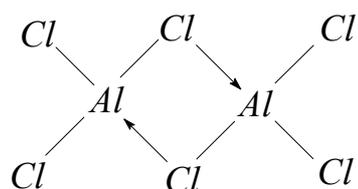
кинетики и катализа, активности ферментов, крашения и др. Наша пища и одежда изготовлены из веществ с водородной связью. Более того, организм человека состоит из веществ с водородной связью. Всеобъемлющий характер взаимодействия посредством водородной связи в окружающем нас мире объясняется тем, что самым распространенным веществом на Земле является вода, каждая молекула которой способна образовать четыре водородных связи.

§ 4. Донорно-акцепторное взаимодействие

Часто переход вещества из газообразного в жидкое и твёрдое состояние обуславливается донорно-акцепторным взаимодействием между молекулами. Например, фторид бериллия в газообразном состоянии существует в виде простых линейных молекул BeF_2 . За счёт свободных валентных орбиталей атомов бериллия и неподелённых электронных пар атомов фтора между молекулами BeF_2 возможно донорно-акцепторное взаимодействие. Эта возможность реализуется при понижении температуры: молекулы BeF_2 ассоциируются с образованием полимерной молекулы $(BeF_2)_n$. Процесс сопровождается переходом атомов бериллия в sp^3 , а атомов фтора в sp -гибридное состояние:



Хлорид алюминия в газообразном состоянии и в растворе в органических растворителях существует в виде димера $(AlCl_3)_2$, где каждый атом алюминия связан с четырьмя атомами хлора (с тремя по обычному, а с четвертым - по донорно-акцепторному механизму):



В приведённых схемах связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, обозначены стрелками.

§ 5. Металлическая связь

Все металлы характеризуются рядом общих свойств. Они отличаются от других веществ высокой теплопроводностью и электропроводностью, что свидетельствует о способности электронов свободно перемещаться по всему куску металла и под действием небольшого электрического поля двигаться в определенном направлении. Характерный блеск, непрозрачность даже очень тонкой металлической плёнки обусловлены высокой отражательной способностью и кристаллической структурой с плотной упаковкой. Высокая тягучесть и ковкость свидетельствуют о способности плоскостей кристаллической решётки металла легко сдвигаться одна относительно другой.

В металле мало вероятно существование ионных связей, так как ионная связь не может возникнуть при взаимодействии атомов одного типа. Силы сцепления между атомами слишком велики, чтобы их можно было считать силами Ван-дер-Ваальса. В кристалле каждый атом металла имеет восемь или двенадцать ближайших соседей. Это свидетельствует о том, что связи в металлах не могут быть локализованными ковалентными связями (двухэлектронными двухцентровыми), ибо число валентных электронов атома оказывается недостаточным для образования таких связей. Например, литий кристаллизуется в кубической объёмно-центрированной решетке и каждый его атом имеет в кристалле по восемь ближайших соседей. Для образования двухэлектронных связей в подобной структуре атомы лития должны были бы предоставить по восемь электронов, что невозможно, так как атомы лития имеют лишь по одному валентному электрону.

Из всего сказанного следует, что в металлах осуществляется особый вид сил сцепления— металлическая связь. В кристаллах металлов связь между атомами осуществляется путём взаимодействия обобществлённых валентных электронов с ионами металла, находящимися в узлах кристаллической решётки. Иначе говоря, в металлах имеет место сильно нелокализованная химическая связь.

Упрощённо металл можно рассматривать как плотную кристаллическую упаковку из катионов, связанных друг с другом коллективизированными электронами (электронным газом).

Металлическая связь не обладает ни насыщенностью, ни направленностью. Отсутствие направленности связи придает металлам пластичность, подвижность электронов объясняет наиболее типичное свойство металлов - их высокую электропроводность.

Способность электронов к делокализации, хотя и в меньшей степени, чем у металлов, встречается у некоторых неорганических и органических соединений. Особенно легко проявляют способность к объединению электроны, образующие π -связи в ароматических соедине-

ниях и в веществах с сопряжёнными связями. В результате такие соединения приобретают "металлоподобность". Они характеризуются электро- и теплопроводностью, металлическим блеском и другими присущими металлам свойствами. К таким веществам относятся графит, некоторые красители и др.

На основе теории нелокализованной химической связи разработаны методы получения синтетических высокополимерных веществ с характерными для металлов электрическими и магнитными свойствами.

Глава VI. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

§ I. Электростатические представления

Первая теория образования комплексных соединений была создана в 1916-1922 г. Косселем и Магнусом (Германия). В её основу были положены электростатические представления: ион - комплексообразователь притягивает к себе лиганды (ионы противоположного знака или полярные молекулы). Лиганды в то же время отталкиваются друг от друга, и тем значительнее, чем больше их координируется вокруг центрального иона. Комплексообразователь и лиганды рассматриваются как недеформированные заряженные сферы.

По закону Кулона может быть подсчитана энергия связи лигандов с комплексообразователем. Вычисления дают правильный порядок величины энергии связи в комплексах с линейной, тетраэдрической и октаэдрической структурой.

Расчет Коссея и Мангуса показали, что при значительном увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними настолько возрастают, что комплексы становятся непрочными. В случае одновалентных комплексообразователей достаточно прочные комплексы должны иметь координационные числа 2 и 3, в случае двухвалентных - 4, для трёхвалентных - 4, 5 и 6. Это результаты довольно близки к тому, что наблюдается в действительности.

Однако представления о комплексах как о системах, состоящих из недеформируемых заряженных сфер, является очень примитивным и поэтому не может объяснить многих свойств комплексов (их геометрическую структуру, магнитные, оптические свойства и т.п.). Поэтому современные теории наряду с электростатическим учитывают квантово-механическое взаимодействие частиц.

В настоящее время для объяснения и расчета химической связи в комплексах используется метод валентных связей, теория кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей.

§ 2. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля является дальнейшим развитием электростатической теории. Она основывается на предположении, что между комплексообразователем и лигандами осуществляется электростатическое взаимодействие и связи между ними являются ионными или ионно-дипольными. Лиганды при этом рассматриваются только как источники электростатического поля, т.е. как точечные заряды, не имеющие определенного строения, а комплексообразователь - как квантовомеханическая система, состоящая из ядра и электронов. Комплексообразование связано с изменениями в электронных состояниях свободного иона комплексообразователя в электростатическом поле лигандов. Своё название этот метод получил благодаря сходству в положении иона комплексообразователя в комплексе с положением ионов в кристаллических решётках.

Для расчётов по теории кристаллического поля необходимо знать строение данного комплексного иона, которое может быть определено с помощью рентгеноструктурного анализа. Математические вычисления, как и во всех квантовомеханических методах, здесь весьма сложны. Наибольшего успеха и самого широкого распространения эта теория достигла в описании комплексов d -элементов.

Рассмотрим применение этого метода к самым типичным комплексообразователям - d -элементам.

Чтобы понять все излагаемое ниже, необходимо ясно представлять пространственную ориентацию d -орбиталей (рис.8). В свободном атоме или ионе энергии всех d -электронов одного и того же подуровня одинаковы. Лиганды, присоединяющиеся к центральному иону, являются или отрицательными ионами, или полярными молекулами, ориентированными к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между d -электронами и отрицательными лигандами возникает взаимодействие (отталкивание), в результате которого энергия электронов на d -орбиталях возрастает. Однако воздействие лигандов на различные d -орбитали неодинаково. Энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d -орбиталях, удалённых от лигандов, меньше. Таким образом, под действием лигандов происходит расщепление энергетического уровня d -орбиталей. Характер этого расщепления зависит от расположения лигандов около центрального иона.

В октаэдрическом окружении орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ (их обозначают

d_{xy} подвергается сильному воздействию поля лигандов (рис.44).

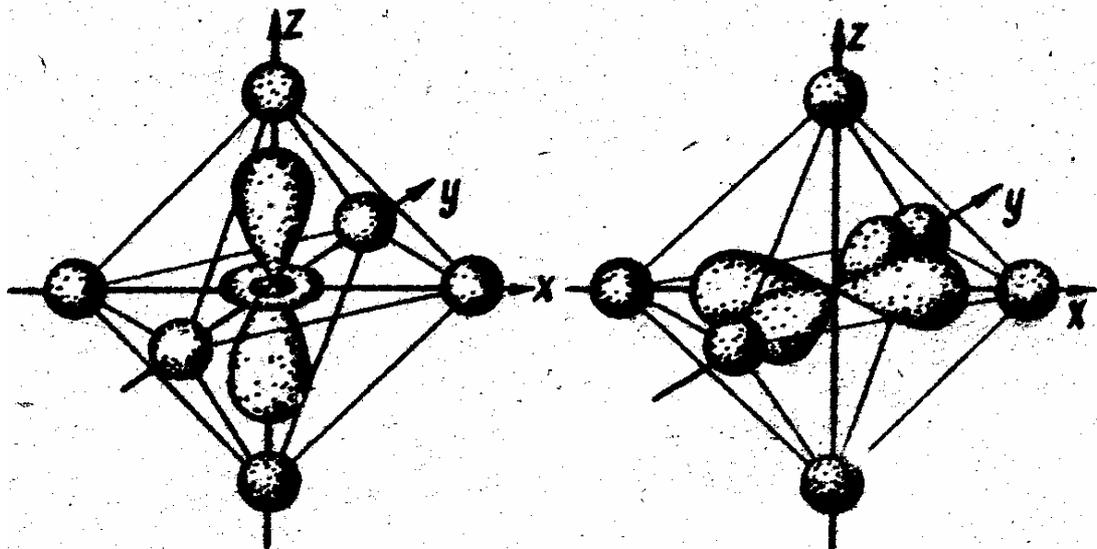


Рис.44

d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ орбитали в октаэдрическом поле лигандов

Электроны на этих орбиталях в октаэдрическом поле имеют большую энергию, а на d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбиталях (их обозначают d_e) — меньшую энергию (рис.45).

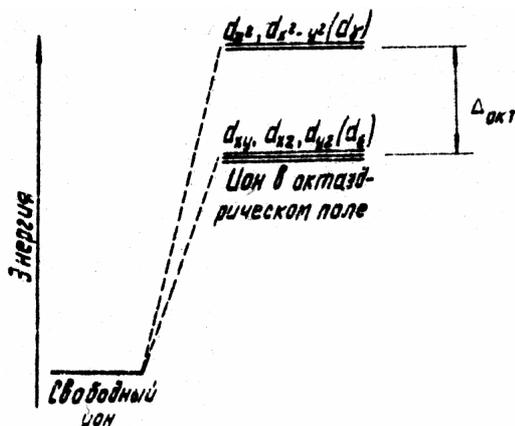


Рис.45. Расщепление энергетических уровней d -электронов октаэдрическом поле

В тетраэдрическом окружении лигандами взаимодействие лигандов с d_e -орбиталями больше, чем с d_g -орбиталями; d_e -орбитали обладают более высокой энергией, а d_g более низкой (рис.46 и 47).

Расщепление d - подуровня в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов количественно характеризуется энергией расщепления

Δ , которая представляет собой разность в энергиях d_ϵ и d_γ орбиталей. Значение Δ может быть вычислено теоретически, и может быть получено экспериментально при изучении спектров поглощения комплексных соединений и исходя из теплот их образования.

Чем сильнее влияние поля лигандов, тем больше энергия расщепления. В случае октаэдрических комплексов энергия расщепления

$\Delta_{\text{окт}}$ больше, чем в случае тетраэдрических $\Delta_{\text{тетр}}$, содержащих те же самые лиганды (на одинаковом расстоянии от комплексобразователя), так как в первом случае электростатическое поле создается шестью лигандами, а во втором – четырьмя:

$$\Delta_{\text{тетр}} = 4/9 \Delta_{\text{окт}}$$

Особенно сильно на величину энергии расщепления влияет природа (заряд и радиус) лигандов, создающих кристаллическое поле. Наибольшее расщепление вызывают лиганды с большим отрицательным зарядом и лиганды малые по объему, способные близко подойти к комплексобразователю. Например, ионы F^- вызывают более значительное расщепление, чем большие по размерам ионы Cl^- , Br^- и I^- .

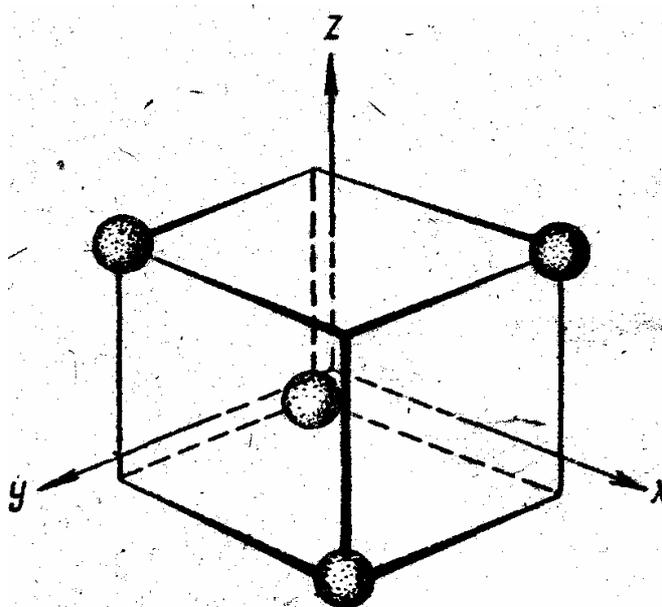


Рис 46

Расположение координатных осей в тетраэдрическом комплексе

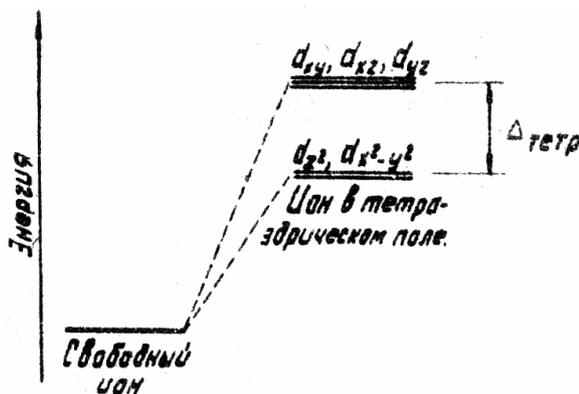


Рис.47

Расщепление энергетических уровней d -электронов в тетраэдрическом поле

Достижению большего расщепления способствует такое положение лиганда в комплексе, когда его отрицательный заряд направлен непосредственно на d -орбиталь центрального иона. Лиганд с одной неподелённой электродной парой (например, NH_3), располагается в комплексе таким образом, что неподелённая пара, направлена на d -орбиталь. Поэтому нейтральные молекулы NH_3 вызывают большее расщепление и d -подуровня, чем молекулы H_2O или отрицательные ионы галогенов. Однако при помощи электростатических представлений трудно объяснить наблюдаемую способность различных лигандов вызывать большее или меньшее расщепление.

Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения Δ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Этот ряд составлен для октаэдрических комплексов, но приблизительно та же последовательность сохраняется и для комплексов с другой структурой.

На величину Δ влияет также степень окисления комплексообразователя: более высокой степени окисления соответствует большее расщепление.

Расщепление кристаллическим полем возрастает с увеличением номера энергетического уровня d -электронов. Например, для комплексообразователей, содержащих $5d$ -электроны, Δ больше, чем в случае $3d$ -электронов. Это объясняется тем, что $5d$ -орбитали имеют большие размеры и сильнее взаимодействуют с лигандами.

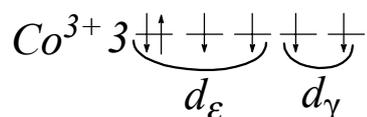
Распределение d -электронов по орбиталям в свободном атоме или ионе определяется их взаимодействием друг с другом и соответствует правилу Гунда (электроны стремятся остаться неспаренными). В кристаллическом поле лигандов d -электроны стремятся избежать, насколько это возможно, отталкивающего действия лигандов, т.е. занять орбитали с низкими значениями энергии.

При наличии в ионе комплексообразователя, находящегося в поле лигандов, большего количества электронов, чем d -орбиталей с низкой энергией, возможны два случая распределения d -электронов по орбиталям в зависимости от соотношения величин энергии расщепления Δ и энергии спаривания P . (Энергией спаривания называется энергия, которая затрачивается на перевод двух электронов одного и того же подуровня с одинаковыми спинами на одну орбиталь в состоянии с противоположными спинами).

Если поле лигандов является сравнительно слабым и $\Delta < P$, то, как и в свободном ионе, преобладает межэлектронное взаимодействие и распределение d -электронов не изменяется. Этот случай называется случаем слабого поля, а соответствующие комплексы высокоспиновыми или спин-свободными (так как суммарный спин, зависящий от числа неспаренных электронов, при комплексообразовании не уменьшается).

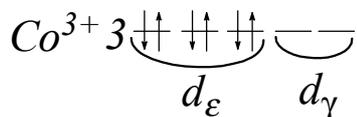
Если же поле лигандов сильно влияет на комплексообразователь и $\Delta > P$, то кристаллическое поле вызывает переход электронов на уже занятые орбитали с более низкой, энергией. Происходит спаривание электронов, что приводит к уменьшению суммарного спина. Правило Гунда в этом случае к d -подуровню в целом не применимо, но применимо отдельно к d_γ и d_ϵ -орбиталям, которые, становятся как бы самостоятельным подуровнем. Этот случай называется случаем сильного поля, а соответствующие комплексы - низкоспиновыми или спин-спаренными.

Рассмотрим, например, как распределяются d -электроны иона Co^{3+} в октаэдрических комплексах $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. В свободном ионе Co^{3+} шесть $3d$ -электронов располагаются следующим образом:



В слабом поле ионов F^- энергия расщепления незначительна и распределение d -электронов в ионе $[CoF_6]^{3-}$ отличается от распределения в свободном ионе Co^{3+} . Ион $[CoF_6]^{3-}$ является высокоспиновым (четыре неспаренных электрона).

В сильном поле молекул аммиака энергия расщепления велика, и заполненными оказываются только d -орбитали иона Co^{3+}



Ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ является низкоспиновым комплексом (неспаренных электронов нет).

Если количество d -электронов у нейтрального иона не превышает число d -орбиталей с низкой энергией, то электроны всегда располагаются на этих орбиталях. Например, три d -электрона иона Cr^{3+} в октаэдрическом поле занимает $3d_\epsilon$ -орбитали с низкой энергией, поэтому Cr^{3+} образует очень много устойчивых комплексов.

В таблице 12 показаны электронные конфигурации комплексообраз-

Распределение d -электронов комплексообразователя по орбиталям в октаэдрических комплексных соединениях

Число элек- тронов	Слабое поле		Сильное поле	
	Распределение d - электронов по ор- биталям	Сум- марный спин	Распределение d - электронов по ор- биталям	Сум- марный спин
1	\downarrow d_ϵ — d_γ —	1/2	\downarrow — d_ϵ — d_γ —	1/2
2	\downarrow \downarrow — — —	1	\downarrow \downarrow — — —	1
3	\downarrow \downarrow \downarrow — —	3/2	\downarrow \downarrow \downarrow — —	3/2
4	\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow —	2	$\uparrow\downarrow$ \downarrow \downarrow — —	2
5	\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow	5/2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \downarrow — —	0
6	$\uparrow\downarrow$ \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow	2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \downarrow —	2
7	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \downarrow \downarrow \downarrow	3/2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \downarrow —	1/2
8	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \downarrow \downarrow	1	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \downarrow \downarrow	1
9	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \downarrow	1/2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \downarrow	1/2
10	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0

зователей с разным числом d -электронов в слабом и сильном полях. Из таблицы видно, что разница в распределении d -электронов по орбиталям имеет место только при наличии четырёх, пяти, шести и семи d -электронов. Поэтому только таким комплексообразователям соответствует два вида комплексов - высокоспиновые и низкоспиновые. Самым большим достижением теории кристаллического поля является объяснение оптических свойств комплексных соединений d -элементов. Поглощение света комплексным соединением d -элемента объясняется переходом электронов с d_ϵ - на d_γ -орбиталь в октаэдрическом комплексе с переходом с d_γ на d_ϵ -орбиталь в тетраэдрическом комплексе. При этом поглощается квант света, энергия которого равна энергии расщепления Δ , а частота колебаний соответствует видимой области спектра:

$$h\nu = \Delta$$

Таким образом, энергия расщепления оказывается связанной с частотой колебаний света в максимуме поглощения и, следовательно, с длиной волны максимума поглощения λ :

$$\nu = \frac{\Delta}{h}; \quad \lambda = \frac{ch}{\Delta},$$

где c - скорость света.

Если известно расстояние между ядрами комплексообразователя и лигандов (оно обычно определяется рентгенографическим путём), то с помощью теории кристаллического поля можно вычислить значение Δ , что позволит далее найти λ , т.е. предсказать, какой длине волны соответствует максимум поглощения света данным комплексом.

С другой стороны, можно снять спектр поглощения комплексного соединения, измерить длину волны максимума поглощения и по ней вычислить энергию расщепления. Таким образом можно экспериментально проверить правильность значений Δ , вычисленных теоретический путем. Первым комплексным ионом для которого были проведены такие расчёты, был ион $[Ti(H_2O)]^{3+}$, имеющий один d -электрон.

Если комплексообразователь не имеет d -электронов или если в нём все d -орбитали заполнены (d^{10}) и электроны не могут осуществить d_e-d_γ переход, то комплексные ионы света не поглощают цвета не имеют (табл.13).

Таблица 13

Цвет гидратированных ионов элементов IV периода
в водном растворе

Число d -электронов в ионе комплексооб- разователя	Ион комплексообра- зователя	Окраска
0	K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}	бесцветный
1	Ti^{3+}	фиолетовый
2	V^{3+}	зелёный
3	Cr^{3+}	фиолетовый
4	Cr^{2+}	голубой
5	Mn^{2+}	бледно-розовый
6	Fe^{2+}	зелёный
7	Co^{2+}	розовый
8	Ni^{2+}	зелёный
9	Cu^{2+}	голубой
10	Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}	бесцветный

Замена одних лигандов на другие влияет на величину энергии расщепления Δ и, следовательно, на цвет комплексного иона. Например, ион $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ голубой, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ синий, $[CuCl_2]$ зелёный.

Итак, теория кристаллического поля объясняет магнитные, оптические и некоторые другие свойства комплексных соединений d -элементов. Она даёт хорошие количественные результаты для ионных комплексных соединений. Однако, если связи в комплексном соединении имеют ковалентный характер, теория кристаллического поля не может дать даже качественного объяснения явления комплексообразования. Это относится, например, к карбонилам и комплексам с ароматическими лигандами.

§ 3. Метод валентных связей

Метод валентных связей предполагает образование связей между комплексообразователем и лигандами за счёт неподелённых электронных пар лигандов, которые занимают свободные гибридные орбитали комплексообразователя. Например, при образовании комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ две неподелённые электронные пары молекул аммиака занимают две sp -гибридные орбитали иона Ag^+ и комплекс имеет линейную структуру. В комплексе $[BF_4]^-$ четыре электронные пары лигандов занимают sp^3 -гибридные орбитали атома бора; комплекс имеет тетраэдрическое строение.

Образование комплексных соединений элементов второго периода связано с гибридизацией $2s$ - и $2p$ -орбиталей элементов третьего периода – $3s$ - и $3p$ -орбиталей.

Расчёты показывают, что наиболее прочные связи образуются в тех случаях, когда используются d -орбитали комплексообразователя. Поэтому самыми типичными комплексообразователями являются d -элементы. Чаще всего осуществляется sp^2d -гибридизация, которой соответствует высокая структура комплекса (комплексообразователи Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Au^{3+} и др.) и sp^3d^2 -гибридизация, которой соответствует октаэдрическая структура (комплексообразователи Pt^{4+} , Pd^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} и др.).

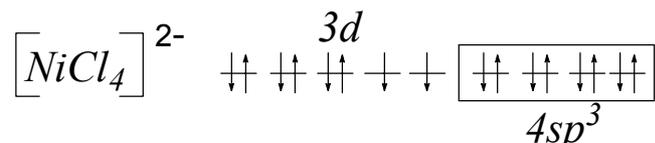
В октаэдрическом комплексе d_{γ} -орбитали (d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$) направлены прямо к лигандам, поэтому именно они принимают участие в sp^3d^2 -гибридизации. В комплексе со структурой плоского квадрата dsp^2 -гибридизация используется только $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь.

Вид гибридизации и структура комплекса определяется в основном электронным строением центрального атома, но зависят также и от природы лигандов. Например, ион Ni^{2+} имеет восемь $3d$ -электронов, которые распределяются по орбиталям в соответствии с правилом

Гунда:

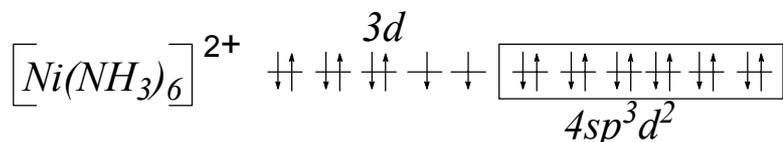


При образовании комплекса с ионами Cl^- , которые имеют сравнительно большой радиус и слабо взаимодействуют с ионом Ni^{2+} , двух-электронные орбитали иона Cl^- перекрываются с $4sp^3$ -гибридными орбиталями иона Ni^{2+} и комплекс имеет тетраэдрическую структуру:

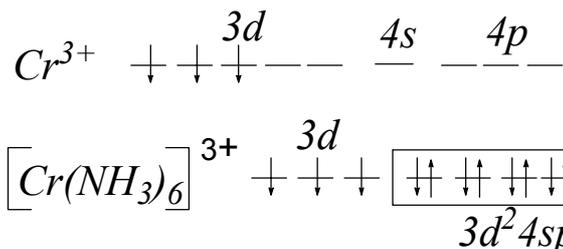


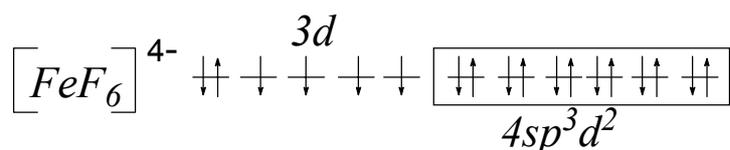
(Выделены гибридные орбитали, участвующие в образовании связей).

С молекулами аммиака ион Ni^{2+} взаимодействует сильнее, чем с ионами Cl^- и образует ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, за счёт $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -орбиталей комплексообразователя. При этом происходит $4sp^3d^2$ гибридизация и комплекс имеет октаэдрическое строение:

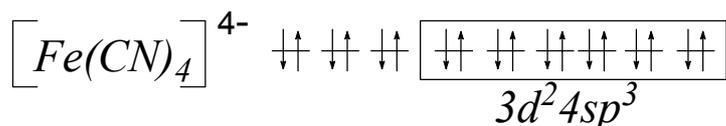


В приведённых примерах в образовании связей с лигандами принимают участие d -орбитали внешнего слоя центрального иона (происходит внешняя гибридизация). Однако часто в образовании связей участвуют внутренние свободные d -орбитали комплексообразователя (происходит внутренняя гибридизация). Это характерно, в первую очередь, для ионов, имеющих на d -орбиталях меньше пяти электронов, например, для ионов Cr^{3+} и V^{3+} .





Гексацианоферрат (II) более устойчив, чем гексафтороферрат (II). При его образовании происходит спаривание электронов на $3d$ -подуровне и становится возможной внутренняя d^2sp^3 -гибридизация. Магнитный момент комплекса равен нулю:



Итак, в комплексах с координационным числом 6 валентным является d^2sp^3 или sp^3d^2 -гибридные орбитали (внутренняя или внешняя гибридизация) и комплексные ионы имеют октаэдрическое строение. Такие комплексы образует, например, ионы Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.

Комплексы с координационным числом 4 имеют плоскую или тетраэдрическую структуру.

Если центральный ион имеет восемь d -электронов (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+}), то в образовании связей может принимать участие только одна d -орбиталь ($d_{x^2-y^2}$), в результате гибридизации образуются dsp^2 -гибридные орбитали направленные от центра, к углам плоского квадрата. Для комплексообразователей с другим числом d -электронов dsp^2 -гибридизация не характерна.

Если центральный ион имеет заполненный d -подуровень (Cu^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}), то единственно возможным является образование sp^3d -гибридизация орбиталей и комплекс имеет тетраэдрическую структуру.

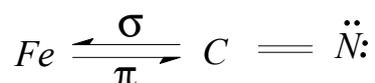
Комплексы с координационным числом 2 имеют линейную структуру (sp -гибридные валентные орбитали) и характерны для Ag^+ , Au^+ , Cu^+ и др.

При образовании нескольких (например, шести в октаэдрических комплексах) донорно-акцепторных связей лиганд → комплексообразователь на последнем возможно возникновение высокого отрицательного заряда за счёт электронных пар лигандов, что энергетически невыгодно и не подтверждается опытом. Это даёт повод считать, что комплексообразование не ограничивается формированием σ -связей. В тех случаях, когда лиганд может принимать электроны на вакантную орбиталь, а комплексообразователь располагает неподелённой

парой электронов на одной из своих d -орбиталей, может образоваться донорно-акцепторная π -связь комплексообразователь—лиганд. Эта связь называется обратной донорно-акцепторной или дативной. Таким образом лиганд связывается с центральным ионом двойной связью. Примером может служить связь центрального иона с лигандами в комплексе $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Ион Fe^{2+} имеет три неподеленных пары на $3d$ -подуровне и с ионами $:C\equiv N:^-$ может образовать ординарную связь



или двойную связь



В ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ три связи $Fe-CN$ являются ординарными, а три другие - двойными.

В настоящее время установлено, что дативные π -связи в комплексах d -элементов могут формироваться двумя путями: во-первых, в результате перенесения d -электронов, которые не могут образовывать связи (это d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} - электроны, т.е. d_e - электроны), на p_π - орбитали лигандов (лиганды-атомы второго периода); во-вторых, перенесением d_e -электронов комплексообразователя на d_π -орбиталь лигандов (лиганды-элементы третьего периода). Такой обратный перенос электронной плотности от комплексообразователя к лигандам за счёт $d_\pi - p_\pi$ или $d_\pi - d_\pi$ взаимодействия обуславливает не только увеличение прочности связи, но и уменьшение чрезмерного отрицательного заряда на центральном атоме.

С помощью метода валентных связей можно предсказать реакционную способность комплексного соединения, которая определяется скоростью обмена лигандов комплекса на другие молекулы или ионы в растворе. Обмену лигандов благоприятствует внешняя гибридизация и наличие у комплексообразователя свободных внутренних d -орбиталей.

В случае внешней гибридизации связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при наличии внутренней гибридизации. Поэтому один из лигандов сравнительно легко может отделиться от комплекса, освободив место для другой частицы из раствора.

Если у комплексообразователя есть свободная внутренняя d -орбиталь, то частица из раствора может использовать её для образования связи и присоединиться к комплексу; после этого происходит отщепление одного из лигандов.

С помощью метода валентных связей было объяснено строение, состав, магнитные свойства и реакционная способность многих комплексных соединений. Этот метод выгодно отличается от других квантовомеханических методов своей наглядностью. Однако основное положение этого метода о том, что химическая связь является двухэлектронной, для таких сложных объектов, как комплексные соединения, не всегда может быть приемлемым. Кроме того метод валентных связей не в состоянии объяснить оптические свойства комплексных соединений (их цвет, спектры поглощения), представляющие большой интерес. Поэтому в последнее время всё чаще применяются другие квантовомеханические методы.

Теория валентных связей применима только в случае ковалентных комплексов, теория кристаллического поля - только в случае ионных комплексов. Квантовомеханической теорией, применение которой не зависит от характера связей, является теория молекулярных орбиталей.

§ 4. Метод молекулярных орбиталей

Согласно методу МО каждая орбиталь комплексообразователя с орбиталью лиганда может дать две молекулярных орбитали комплексного соединения: связывающую Ψ и разрыхляющую Ψ^* . Связь МО комплекса с орбиталью комплексообразователя ψ_k и лиганда ψ_l выражается следующим образом:

$$\begin{aligned}\Psi &= \alpha\psi_k + (1-\alpha^2)^{1/2}\psi_l; \\ \Psi^* &= (1-\alpha^2)^{1/2}\psi_k - \alpha\psi_l.\end{aligned}$$

где α - коэффициент, который может изменяться от нуля до единицы. Значение коэффициента α может быть вычислено в каждом конкретном случае и, судя по нему, можно определить тип связи между комплексообразователем и лигандом. Если $\alpha=0$, то связывающие электроны находятся полностью у лигандов ($\Psi=\psi_l$), а разрыхляющие электроны находятся полностью у комплексообразователя ($\Psi^*=\psi_k$). Следовательно, в этом случае в комплексном соединении осуществляется подлинно ионная связь.

Если $\alpha = \sqrt{0,5}$, то электроны могут с одинаковой вероятностью находиться как у комплексообразователя, так и у лиганда. Связь в этом случае является чисто ковалентной.

Если $\alpha=1$, связывающие электроны находятся полностью у комплексообразователя ($\Psi=\psi_k$), а разрыхляющие - у лигандов ($\Psi^*=\psi_l$); связь ионная. Таким образом, метод молекулярных орбиталей выгод-

но отличается от других теорий образования комплексных соединений тем, что с помощью коэффициента α может количественно охарактеризовать степень ионности связи.

Математический аппарат квантовой механики позволяет выяснить, какие молекулярные орбитали имеются в данном комплексном соединении, какова их энергия и каково распределение электронной плотности. Всё это зависит от природы комплексообразователя и лигандов и от структуры комплексного соединения. Диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей для комплексов с одинаковой структурой имеют много общего.

В октаэдрическом комплексе в образовании σ -связей с лигандами могут принимать участие s -, p_x -, p_y -, p_z -, d_z^2 -, $d_{x^2-y^2}$ -орбитали. В образовании π -связей могут принимать участие p_x -, p_y -, p_z -, d_{xy} -, d_{yz} -, d_{xz} -орбитали.

На рис.48 и 49 даны диаграмма энергии МО для октаэдрических комплексов, $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. С левой стороны диаграммы по-

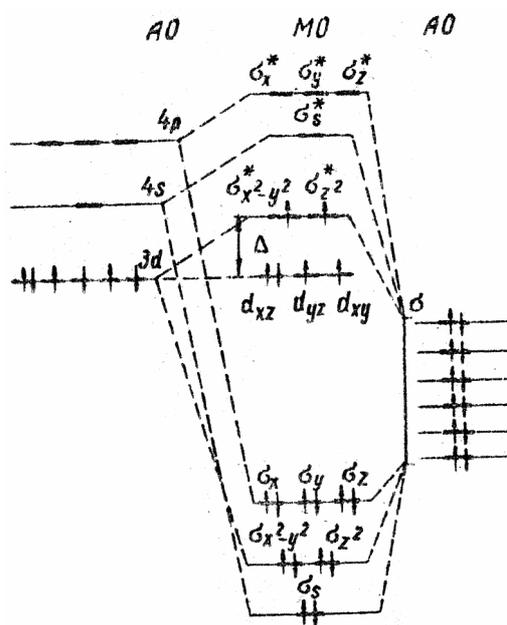


Рис.48. Диаграмма энергетических уровней МО высокоспинового комплекса $[CoF_6]^{3-}$

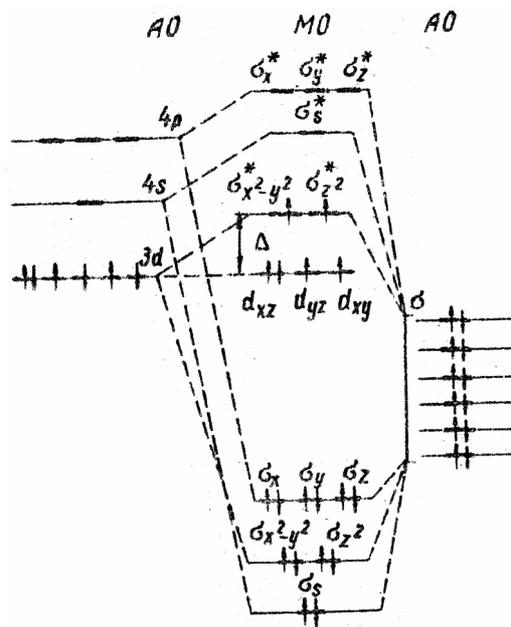


Рис.49. Диаграмма энергетических уровней МО высокоспинового комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

казаны $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -атомные орбитали иона Co^{3+} . В образовании каждого комплекса участвует шесть одинаковых лигандов, поэтому справа все шесть орбиталей расположены на одинаковом уровне. Энергия орбиталей лигандов ниже, чем энергия орбиталей комплексообразователя, поэтому связи имеют до некоторой степени ионный характер; связывавшие МО более сходны с орбиталями лигандов, чем с орбиталями комплексообразователя.

В результате перекрывания орбиталей дона Co^{3+} и лигандов образуется шесть связывающих орбиталей (одна σ_s , три σ_p , две σ_d) и шесть разрыхляющих. Орбитали d_{xy} -, d_{yz} , d_{xz} не участвуют в образовании σ -связей. Их энергетическое состояние не изменяется в результате образования комплекса по сравнению со свободным ионом Co^{3+} . Такие орбитали называются несвязывающими. Таким образом, валентные электроны комплексообразователя и лигандов могут разместиться на шести связывавших, трёх несвязывающих и шести разрыхляющих орбиталях.

В образовании каждого из ионов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ принимают участие шесть (d -электронов иона Co^{3+} и шесть электронных пар лигандов - всего 18 электронов. В первую очередь электронами заполняются шесть связывающих орбиталей, что соответствует образованию шести σ -связей. Остальные шесть электронов должны разместиться или только на несвязывающих орбиталях, или и на несвязывающих и на σ_d^* -орбиталях. Это распределение зависит от соотношения энергии спаривания электронов P и разности в энергиях несвязывающих и σ_d^* -орбиталей, которая (по аналогии с теорией кристаллического поля) называется энергией расщепления и обозначается буквой Δ .

Если спаривание электронов требует большей затраты энергии, чем переход на σ -орбитали ($P > \Delta$), то заполнение несвязывающих и σ_d^* -орбиталей соответствует правилу Гунда (по аналогии с теорией кристаллического поля это случай слабого поля). Если же спаривание электронов требует меньшей затраты энергии, чем перевод на σ_d^* -орбитали ($P < \Delta$), то сначала электронными парами заполняются несвязывающие орбитали и только потом начинается заполнение разрыхляющих σ_d^* -орбиталей (по аналогии с теорией кристаллического поля это случай сильного поля).

В комплексном ионе $[CoF_6]^{3-}$ $\Delta < P$, поэтому четыре электрона распределены на несвязывающих орбиталях и два на σ_d^* -орбиталях. Комплекс парамагнитен. Наличие двух разрыхляющих электронов ослабляет связь комплексообразователя с лигандами. В случае $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $\Delta > P$. Все шесть электронов занимают несвязывающие орбитали. Комплекс диамагнитен. Разрыхляющих электронов в комплексе нет, поэтому комплекс является более прочным, чем $[CoF_6]^{3-}$.

Поглощение света в видимой части спектра, а следовательно, и цвет комплексного соединения, обуславливается переходами электронов с несвязывающих на σ_d^* -орбитали. Таким образом, оптические свойства комплексных соединений качественно и количественно объясняются с помощью величины энергии расщепления Δ .

Величиной Δ пользуются и теория кристаллического поля, и теория молекулярных орбиталей. но причины расщепления энергии в обеих теориях различны. Согласно теории кристаллического поля расщепление является следствием электростатического отталкивания d -электронов от лигандов. Теория молекулярных орбиталей приписывает расщепление образованию ковалентных связей. Чем больше перекрывание d_{γ} -орбиталей комплексообразователя с лигандами, тем выше энергия разрыхляющих d -орбиталей.

Формально результаты теории кристаллического поля и метода молекулярных орбиталей совпадают. При качественном объяснении магнитных и оптических свойств комплексных соединений обычно пользуются теорией кристаллического поля, так как она является более простой. Если же магнитные и оптические свойства необходимо рассмотреть с количественной стороны (например, вычислить длину волны максимума поглощения света), пользуются методом молекулярных орбиталей, который даёт более точные результаты.

В заключение следует подчеркнуть, что все три квантомеханические теории являются приближенными. Они могут качественно объяснить многие особенности комплексов *d*-элементов. Все три находят применение в настоящее время, причём та или иная может быть особенно удобной для данного случая. Наиболее перспективной из них следует признать теорию молекулярных орбиталей, так как возможности её применения не ограничены одним типом связи (ковалентной или ионной). Широкому применению этой теории препятствует сложность математического аппарата (эта причина постепенно устраняется в связи с развитием вычислительной техники) и трудности в наглядном изображении результатов. Поэтому в более простых случаях довольно часто ещё пользуются даже электростатической теорией.

О Г Л А В Л Ё Н И Е

В в е д е н и е

§ 1. Состояние веществ в природе

§ 2. Газообразное состояние вещества

Глава I. Ковалентная связь

§ 1. Природа ковалентной связи

§ 2. Энергия связи

Глава II. Метод валентных связей

§ 1. Основные положения метода ВС

I. Насыщаемость ковалентной связи

§ 1. Квантовомеханическая (спиновая) теория валентности

§ 2. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

II. Направленность ковалентных связей и геометрическая форма молекул

§ 1. Направленность ковалентных связей

§ 2. Гибридизация валентных орбиталей

§ 3. Гибридизация s - и p -орбиталей

§ 4. Гибридизация с участием d -орбиталей

§ 5. Кратные связи

§ 6. Геометрическая форма молекул. Молекулы с ординарными связями

§ 7. Молекулы с кратными связями

§ 8. Отклонения от правильной геометрической форма

§ 9. Длина ковалентной связи

§ 10. Молекулы с нелокализованными связями

§ 11. Молекулы с дефицитом электронов

III. Полярность ковалентной связи

§ 1. Полярность связи

§ 2. Понятие о степени окисления

§ 3. Полярные и неполярные молекулы

§ 4. Поляризация молекул

Глава III. Ионная связь

§ 1. Ионная связь - предельный случай полярной ковалентной связи

§ 2. Поляризация ионов

Глава IV. Метод молекулярных орбиталей

- § 1. Основные положения метода
- § 2. Гомоядерные молекулы и ионы элементов первого периода
- § 3. Гомоядерные двухатомные молекулы элементов второго периода
- § 4. Гетероядерные двухатомные молекулы

Глава V. Межмолекулярное взаимодействие

- § 1. Виды межмолекулярного взаимодействия .
- § 2. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие
- § 3. Водородная связь
- § 4. Донорно-акцепторное взаимодействие
- § 5. Металлическая связь

Глава VI. Химическая связь в комплексных соединениях

- § 1. Электростатические представления
- § 2. Теория кристаллического поля
- § 3. Метод валентных связей
- § 4. Метод молекулярных орбиталей.