

**Глава V**  
**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**  
Логическая схема главы



### Развитие представлений о валентности химической связи

Учение о химической связи составляет основу теоретической химии. Благодаря химической связи из атомов образуются более сложные частицы: молекулы, ионы, радикалы, кристаллы и т.д. Химическая связь возникает при взаимодействии двух или более атомов. Образование связи сопровождается выделением энергии.

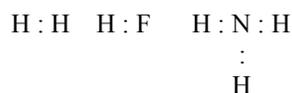
Взаимодействие атомов осуществляется согласно валентности. Термин «валентность» ввел в 1852 г. Э. Франкланд как способность атома к насыщению, т.е. способность его присоединить определенное число других атомов или групп атомов. Так, атом водорода может присоединить только один атом, а атом кислорода может присоединить два атома другого типа. Отсюда валентность атома водорода равна единице, а валентность атома кислорода – двум. В настоящее время, с учетом наших знаний квантовой химии и строения атома, валентность определяют как число химических связей, которое может образовать элемент. Но и это определение не охватывает всего многообразия связей, которые сопровождают взаимодействие атомов. В наше время под теорией валентности понимают теорию химической связи, а валентность определяет всю совокупность взаимодействий между атомами в веществах. Эти взаимодействия различны по природе и по энергии: электростатические взаимодействия, существующие между заряженными частицами, ковалентные взаимодействия, происходящие при образовании электронных пар, а также перераспределение существующих электронных пар между взаимодействующими атомами или группами атомов. При определении валентности необходимо учитывать образование различных типов химических связей: локализованных и делокализованных, направленных и ненаправленных. В реальных веществах и соединениях не существует какое-либо одно взаимодействие, например, ионное или ковалентное. Каждое взаимодействие вносит определенный вклад в образовавшуюся химическую связь.

Валентность дает количественную характеристику химической связи. Одни элементы образуют одну химическую связь – одновалентные, другие – две или три связи – двухвалентные или трехвалентные. Некоторые элементы могут образовывать соединения с различной валентностью. Но валентность не дает объяснения устойчивости одних соединений и неустойчивости других. Это объясняет теория химической связи.

## Теории Косселя и Льюиса

Из доквантовых теорий химической связи наибольшее значение имеют теории Косселя и Льюиса. По Косселю (1915 г.), атомы взаимодействующих элементов, теряя или принимая электроны, стремятся приобрести оболочку инертного газа. При этом они превращаются в ионы, которые электростатически притягиваются. Теория Косселя положила начало теории ионной связи.

В 1916 г. Льюис предложил свои представления о химической связи. По Льюису, химическая связь возникает как результат образования электронной пары между двумя атомами. С этой теории начинается теория ковалентной связи. Рассмотрим схемы образования химической связи в молекулах  $H_2$ ,  $HF$ ,  $NH_3$ . Электроны, принадлежащие различным атомам, обозначены разными символами:



В результате образования химических связей каждый из атомов в молекуле имеет двух- или восьмиелектронную структуру. Представления Льюиса объяснили многие факты и просуществовали около десяти лет. Но Льюис не рассматривал причины образования химической связи. Уже в первые годы существования теории появились данные, которые теория Льюиса объяснить не могла. Основой теории было то, что атомы стремятся образовать восьмиелектронные оболочки (правило октета), но были известны примеры, когда это правило не соблюдалось ( $PCl_5$ ,  $SF_6$ ). Необходимость, при возникновении химической связи, образования электронных пар не всегда выполняется. Известны соединения, в которых связь образуется одним электроном ( $H_2^+$ ) или нечетным количеством электронов, например,  $NO$ .

В молекуле  $N_2$ , по теории Льюиса, все связи равноценны, но на самом деле этого не наблюдается.

С развитием квантово-механических представлений стала ясной причина образования химической связи.

Если электроны в атоме рассматривать как электронные облака, то образование общих электронных пар можно представить как результат перекрывания электронных облаков, когда на оси, соединяющей ядра, имеется избыток электронной плотности, который обеспечивает притягивание ядер друг к другу. Впервые сущность химической связи показали Гайтлер и Лондон, которые в 1927 г. провели квантово-механический

расчет для молекулы  $H_2$ . Они рассчитали изменение потенциальной энергии взаимодействия атомов водорода от расстояния между ними. Согласно квантово-механическим представлениям, ядро свободного атома водорода окружает электронное облако шаровой симметрии, соответствующее s-электрону. При сближении атомов  $H_a$  и  $H_b$  между ними возникают электростатические силы двух типов:

1. Силы притяжения между ядром одного атома ( $H_a$  или  $H_b$ ) и электроном другого ( $1s_b$  или  $1s_a$ );
2. Силы отталкивания между ядрами и электронами.

Сначала силы притяжения преобладают. С увеличением сил притяжения  $E_{\text{пот}}$  уменьшается до тех пор, пока  $F_{\text{пр}}$  не станет равно  $F_{\text{отт}}$ . По расчетам Гайтлера и Лондона, это расстояние  $r_0 = 0.869 \text{ \AA}$ . Затем силы отталкивания становятся выше сил притяжения и  $E_{\text{пот}}$  увеличивается. Зависимость  $E_{\text{пот}}$  от  $r$  можно продемонстрировать рисунком (см. рис.5.1).

Минимум на энергетической кривой показывает выигрыш энергии  $E$  при образовании молекул из свободных атомов и отвечает устойчивому межъядерному расстоянию в молекуле  $H_2$ : по Лондону и Гайтлеру,  $r_0 = 0.869 \text{ \AA}$ . Такая зависимость изменения  $E_{\text{пот}}$  от расстояния между ядрами имеет место для атомов водорода с антипараллельными спинами. При сближении атомов водорода с параллельными спинами электронов наблюдается только отталкивание.

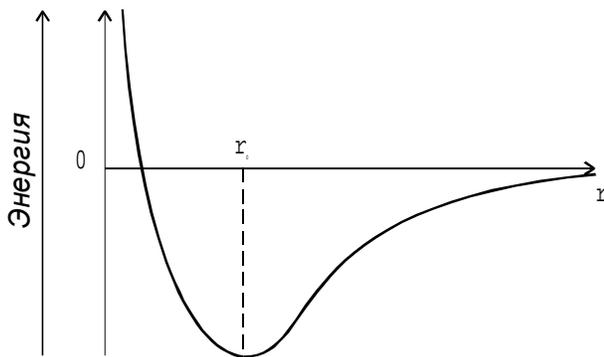


Рис. 5.1. Изменение потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода

Возникновение молекул  $H_2$  обязано перекрыванию атомных электронных облаков с образованием двухэлектронного облака, которое окружает два положительно заряженных ядра. В месте перекрывания облаков, т.е. в пространстве между ядрами, электронная плотность ока-

зывается максимальной. Увеличение плотности отрицательного заряда в области между ядрами соответствует значительному возрастанию сил притяжения между положительными и отрицательными зарядами по сравнению с таковыми в отдельных атомах, а это приводит к образованию молекул (рис. 5.2).

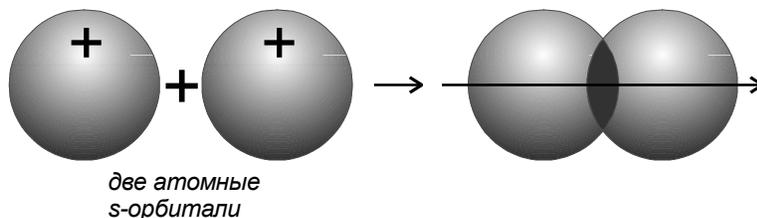


Рис. 5.2. Схема перекрывания электронных облаков

Если атомы водорода просто поднести друг к другу, то расстояние между ними равно  $1.06 \text{ \AA}$ . По Гайтлеру, за счет возникновения дополнительного заряда между ядрами расстояние равно  $0.869 \text{ \AA}$ . Экспериментальное значение  $r_0 = 0.74 \text{ \AA}$ . Довольно близкое совпадение эксперимента и расчета. Энергия же связи в молекуле водорода по расчету оказалась равной  $3,14 \text{ эВ}$ , что значительно ниже экспериментальной величины, равной  $4,747 \text{ эВ}$ . Только в 1969 г. расчеты, выполненные немецким физиком Герцбергом, показали превосходное совпадение с экспериментальными данными. За эти работы Г. Герцберг в 1971 г. получил Нобелевскую премию по химии.

Таким образом, расчеты Гайтлера и Лондона впервые показали сущность ковалентной связи. Согласно им ковалентная связь образуется при перекрывании электронных облаков с антипараллельными спинами.

### Метод валентных связей

Основу метода ВС составляет положение о том, что при образовании молекулы из атомов последние в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию, а связи между атомами в молекуле осуществляются электронной парой, т.е. двумя электронами с антипа-

параллельными спинами, находящимися на атомных орбиталях. Это означает, что молекулярную волновую функцию (молекулярную орбиталь) необходимо строить из волновых функций (атомных орбиталей) отдельных атомов. Вблизи ядер молекулярная орбиталь должна быть близка к атомной орбитали. Связывающая электронная пара принадлежит обоим взаимодействующим атомам, т. е. одна ковалентная связь рассматривается как:

- 1) локализованная;
- 2) двухцентровая;
- 3) двухэлектронная.

Если атом образует несколько связей, то совокупность нескольких связей определяет структуру этой молекулы и называется валентной схемой.

Ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания взаимодействующих облаков. Если  $S$  – степень перекрывания электронных облаков, то при  $S > 0$  связь образуется; при  $S \leq 0$  – связь не образуется.

Степень перекрывания зависит от формы электронных облаков (симметрии электронных облаков), способа перекрывания, размеров облака (рис. 5.3).

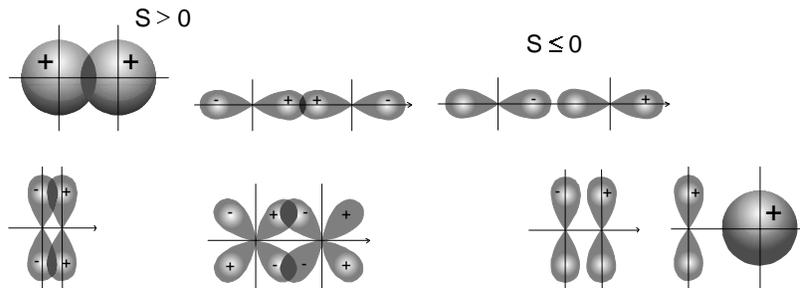


Рис. 5.3. Возможные способы перекрывания электронных облаков увеличением межъядерного расстояния

В ряду  $\text{Li}_2 - \text{Na}_2 - \text{K}_2$  по мере увеличения размеров перекрывающихся облаков (уменьшается их плотность) степень перекрывания уменьшается и плотность связи падает. Об этом же свидетельствует уменьшение энергии диссоциации молекул

$\text{Li}_2$

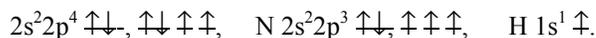
$\text{Na}_2$

$\text{K}_2$

$r_0, \text{Å}$	2.67	3.08	3.40
$E_{\text{диссоц}}, \text{кДж/моль}$	104.0	71.1	49.6

Число ковалентных связей, которые образует атом, называется ковалентностью. Поскольку пребывание двух электронов с антипараллельными спинами в поле действия двух ядер более выгодно, чем нахождение каждого электрона в поле только своего ядра, в образовании ковалентных связей принимают участие все имеющиеся одноэлектронные облака.

*Пример:* Атомы О и N могут соединиться соответственно с двумя или тремя одноквалентными атомами водорода:



В ряде случаев число неспаренных электронов увеличивается в результате возбуждения атома, при котором двухэлектронные облака распадаются на одноэлектронные. Развивая теорию Гайтлера-Лондона, рассмотрим электронные структуры атомов элементов второго периода в нормальном и возбужденном состояниях (табл. 5.1).

Энергия, требуемая для возбуждения атома, называется **энергией промотирования**. Энергия промотирования составляет в среднем 260 кДж/моль. При образовании связи выделяется 41-500 кДж/моль. Так, для атома углерода возбуждение электрона из  $2s^2 2p^2$  в  $2s 2p^3$  состояние требует 401,7 кДж/моль (91 ккал/моль), но при этом образуется 4 ковалентные связи. При образовании одной связи С-Н выделяется 355,6 кДж/моль (85 ккал/моль).

Таблица 5.1  
Структуры атомов элементов II периода и их ковалентность

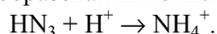
Атом	Электронная структура	Нормальное состояние	Число связей	Возбужденное состояние	Число связей	Максимальная ковалентность
Li	$2s^1$	$\uparrow, \text{--- ---}$	1	$\uparrow, \text{--- ---}$	1	4

Be	2s <sup>2</sup>	↑↓, — — —	0	↑, ↑ — —	2	4
B	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	↑↓, ↑ — —	1	↑, ↑ ↑ ↑	3	4
C	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	↑↓, ↑↑ —	2	↑, ↑ ↑ ↑	4	4
N	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	↑↓, ↑ ↑ ↑	3	↑↓, ↑ ↑ ↑	3	4
O	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	↑↓, ↑↓ ↑ ↑	2	↑↓, ↑↓ ↑ ↑	2	4
F	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	↑↓, ↑↓ ↑↓ ↑	1	↑↓, ↑↓ ↑↓ ↑	1	4
Ne	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	↑↓, ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	↑↓, ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	4

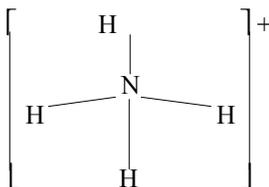
**Механизм образования связи за счет электронных облаков с антипараллельными спинами называется обменным.**

Распаривание электронов происходит в том случае, если энергия промотирования компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Если же затраты на промотирование электронов на более высоколежащий подуровень или орбиталь не компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химических связей, распаривания электронов не происходит.

Кроме обменного известен еще **донорно-акцепторный** механизм образования ковалентных связей. В этом случае ковалентная связь может образовываться не только за счет перекрывания одноэлектронных облаков, но и за счет двухэлектронного облака одного атома (**донора**) и свободной орбитали другого (**акцептора**). По такому механизму возникает связь, например, при образовании комплексного иона аммония:



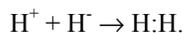
В молекуле NH<sub>3</sub> атом азота имеет неподеленную пару электронов (двухэлектронное облако). У иона водорода же орбиталь свободна. При достаточном сближении молекулы NH<sub>3</sub> и иона H<sup>+</sup> двухэлектронное облако азота попадает в сферу притяжения иона водорода. Иначе говоря, двухэлектронное атомное облако превращается в двухэлектронное молекулярное облако, т.е. возникает четвертая ковалентная связь.



В образовавшемся ионе  $\text{NH}_4^+$  все четыре связи N — H равноценны и неразличимы независимо от первоначального происхождения. Это означает, что заряд присоединившегося иона  $\text{H}^+$  делокализован между всеми атомами. Комплексный ион  $\text{NH}_4^+$  можно рассматривать также как производное четырехквалентного иона  $\text{N}^+$ , связанного с четырьмя атомами водорода.

Ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму часто возникает при взаимодействии противоположно заряженных ионов.

*Пример:* Молекула водорода  $\text{H}_2$  может образоваться не только из двух атомов водорода, но также из протона (акцептора) и гидрида (донора)

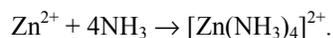


Аналогично из протона и фторид-иона образуется молекула фторида водорода:



По донорно-акцепторному механизму ковалентная связь образуется также при взаимодействии катионов с молекулами, имеющими неподеленные электронные пары.

*Пример:* Ион цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , у которого свободна одна 4s- и три 4p-орбитали, может быть акцептором электронных пар четырех молекул  $\text{NH}_3$ :



Аналогично образуются и другие комплексные ионы.

Атом или ион, вокруг которого координируются заряженные или нейтральные частицы, называется **центральной частицей**, а частицы, которые координируются вокруг центрального атома, называются **лигандами** или аддендами.

Число лигандов, непосредственно связанных с центральной частицей, называется **координационным числом (КЧ)**, которое часто совпадает со значением максимальной ковалентности.

### Максимальная ковалентность

Способность атома образовывать ковалентные связи обуславливается не только числом одноэлектронных облаков. Ковалентность эле-

мента в общем случае характеризуется числом валентных орбиталей, принимающих участие в образовании ковалентной связи.

В соответствии с особенностями строения электронных оболочек атомов у элементов проявляется свое максимальное значение ковалентности. Так, элементы II периода имеют четыре валентных орбитали (одну s и три p) и образуют четыре ковалентные связи. Максимальное значение ковалентности у элементов 3 периода равно 6, что соответствует участию в образовании связей одной s-, трех p- и двух d-орбиталей.

В четвертом, пятом и шестом периодах максимальная ковалентность достигает 9 и даже выше. По мере движения по группе сверху вниз максимальная ковалентность увеличивается.

Максимальная ковалентность у d-элементов осуществляется за счет одной s-, трех p- и пяти d-орбиталей. Максимальная ковалентность f-элементов еще выше.

### **Основные характеристики химической связи:**

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

1. Насыщаемость.
2. Энергия связи.
3. Длина связи.
4. Полярность связи.
5. Кратность связи.
6. Направленность связи.

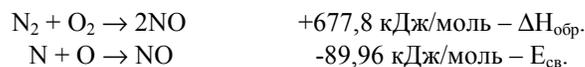
### **Насыщаемость ковалентной связи**

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

### **Энергия связи**

**Энергия связи – это энергия, которая выделяется при образовании молекулы из одиночных атомов.**

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



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

Для многоатомных молекул с одним типом связи, например, для молекул  $\text{AB}_n$  средняя энергия связи равна  $1/n$  части полной энергии образования соединения из атомов. Так, энергия образования  $\text{CH}_4 = -1661,1$  кДж/моль. Так как в молекуле  $\text{CH}_4$  четыре связи, то энергия одной связи C – H равна 415,3 кДж/моль.

Аналогично, в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  энергия связи O – H равна 420,2 кДж/моль. Исследование большого числа известных в настоящее время данных по энергиям связи показывает, что энергия связи между конкретной парой атомов часто оказывается величиной постоянной при условии, что остальная часть молекулы изменяется незначительно.

Так, в насыщенных углеводородах  $E_{\text{св}(\text{C}-\text{H})} = 415,3$  кДж/моль,  $E_{\text{св}(\text{C}-\text{C})} = 331,8$  кДж/моль.

Энергии связей в молекулах, состоящих из одинаковых атомов, уменьшаются по группам сверху вниз (табл. 5.2).

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

	$\text{Na}_2$	$\text{Si}_2$	$\text{P}_2$	$\text{S}_2$	$\text{Cl}_2$
$E_{\text{в}}$ , ккал/моль	17	35	39	42	57
$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	71.1	146.4	163.2	175.7	238.5

Таблица 5.2

Энергии связей некоторых двухатомных молекул

Молекула	$E_{\text{св}}$ , ккал/моль	$E_{\text{св}}$ , кДж/моль
$\text{H}_2$	103	430.95
$\text{Li}_2$	25	104.6
$\text{Na}_2$	17	71.1
$\text{K}_2$	12	50.2
$\text{Rb}_2$	11	46.0

CS <sub>2</sub>	10	41.8
F <sub>2</sub>	36	150.6
Cl <sub>2</sub>	57	238.5
Br <sub>2</sub>	46	192.5
I <sub>2</sub>	36	150.6

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

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

Энергия связи уменьшается с увеличением длины связи:

Связь	$d, \text{Å}$	$E_{св}, \text{ккал/моль}$	$E_{св}, \text{кДж/моль}$
C – F	1.381	116.3	486.6
C – Cl	1.767	75.8	317.2
C – Br	1.94	63.2	264.4

#### Длина связи

Длина связи – это расстояние между ядрами взаимодействующих атомов. Ориентировочно оценить длину связи можно, исходя из атомных или ионных радиусов или из результатов определения размеров молекул с помощью числа Авогадро. Так, объем, приходящийся на одну молекулу воды,

$$V_{\text{воды}} = \frac{22,4 \cdot 1000}{6,023 \cdot 10^{23}} 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

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

С помощью различных методов физико-химических исследований (например, электронографии) определяют  $d$  более точно. Так, для H<sub>2</sub> найдено  $d = 0.74 \text{ Å}$ , для N<sub>2</sub>  $d = 1.09 \text{ Å}$ , для O<sub>2</sub>  $d = 1.21 \text{ Å}$ . Исследование

длин связей показали, что для данной пары атомов в различных (сходных) соединениях длина связи остается величиной постоянной:

Таблица 5.3

Длины связей некоторых соединений

Молекула	$d_{(C-H)}$ , Å	$d_{(C-Cl)}$ , Å
CCl <sub>2</sub> F	-	1.78
CH <sub>3</sub> Cl	1.0959	1.781
CH <sub>3</sub> I	1.0958	-
CH <sub>3</sub> Br	1.0954	-

Длины связей C – O не являются постоянными, но в ряде случаев группируются вокруг значения 1.23 Å, а в других – вокруг 1.43 Å. Более короткие связи C – O встречаются в тех случаях, когда кислород связан только с одним атомом углерода (CO, CO<sub>2</sub>) и не связан с каким-либо другим атомом. Более длинные связи встречаются в тех случаях, когда кислород связан еще с каким-либо третьим атомом.

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

В молекуле H<sub>2</sub> межъядерное расстояние равно 0.74 Å и ковалентный радиус равен 0.37 Å. Тогда из длины связи C – H, равной 1,10 Å, можно определить ковалентный радиус углерода:

$$1.10 - 0.37 = 0.73 \text{ Å.}$$

### Кратность связи

Кратность связи определяется количеством электронных пар, участвующих в связи между атомами.

Химическая связь обусловлена перекрыванием электронных облаков. Если это перекрывание происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов (вдоль межъядерной оси), то такая связь называется  $\sigma$ -связью. Она может быть образована за счет s – s электронов, p – p электронов, s – p электронов.

Химическая связь, осуществляемая одной электронной парой, называется **одинарной**. Одинарные связи – это всегда  $\sigma$ -связи. Орбитали типа s образуют только  $\sigma$ -связи. Но известно большое количество соединений, в которых есть двойные и даже тройные связи (N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и т.д.).

В  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  – двойная связь. Одна из них –  $\sigma$ -связь. Вторая называется  $\pi$ -связью. При образовании  $\pi$ -связи перекрывание электронных облаков возникает в двух областях пространства, симметричных между ядерной осью.

$\sigma$ -связь возникает при перекрывании  $p_x$  облаков р-электронов.  $\pi$ -связь образуется при перекрывании р-облаков по оси Z или Y, т.е.  $p_z$ - или  $p_y$ -облаков (рис 5.4).

В случае тройной связи:  $\sigma$ -связь образуется при перекрывании  $p_x$ -облаков, а  $\pi$ -связи образуются при перекрывании  $p_y$  – и  $p_z$ -облаков.

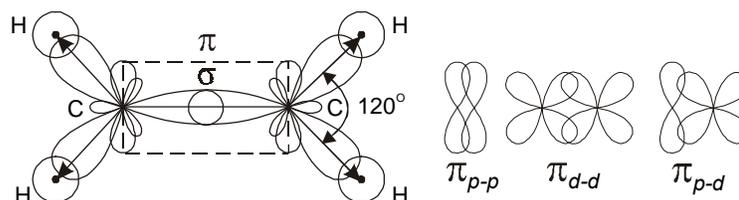


Рис. 5.4. Схемы образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей

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

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

Образование дополнительных  $\pi$ -связей при недостатке взаимодействующих атомов энергетически более выгодно, чем просто существование отдельных неперекрывающихся облаков. При образовании  $\pi$ -связи выделяется энергия. Но так как при образовании  $\pi$ -связи степень перекрывания меньше, чем при образовании  $\sigma$ -связи, то  $\pi$ -связи, как правило, менее прочны, чем  $\sigma$ -связи.

*Пример:*

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	$E_{\text{св}} = 263.6$ кДж/моль
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	$E_{\text{св}} = 422.6$ кДж/моль
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	$E_{\text{св}} = 535.0$ кДж/моль

Поскольку р-орбитали строго ориентированы в пространстве, то они могут перекрываться только в том случае, если перпендикулярные

межъядерной оси p-орбитали каждого атома будут параллельны друг другу. Это означает, что в молекулах с кратной связью отсутствует вращение вокруг связи.

Кроме  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей известны еще и  $\delta$ -связи, образующиеся при перекрывании d-облаков всеми четырьмя лепестками (рис. 5.5).

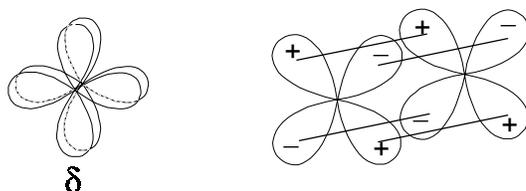


Рис. 5.5. Схема образования  $\delta$ -связей

### Полярность связи

Полярность связи обуславливается смещением электронной пары к одному из атомов.

Если электронная пара принадлежит обоим элементам в двухатомной молекуле в равной степени, то в такой молекуле полярность связи равна нулю, и молекула является неполярной. Чаще всего это молекулы простых веществ ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ). Если же электронная пара смещена к одному из атомов, то полярность связи не равна нулю. Такие молекулы являются полярными. Полярность молекул определяется природой атомов, составляющих молекулу, и симметрией молекулы.

Рассмотрим двухатомные молекулы. В двухатомных молекулах полярность связи зависит от электроотрицательности атомов. Электроотрицательность – это способность атома притягивать к себе электронную пару. Чем более электроотрицателен атом, тем сильнее он оттягивает электронную пару, тем более полярна связь ( $HCl$ ,  $HF$ ). В полярных молекулах центры тяжести электрических зарядов не совпадают. Такие молекулы представляют собой диполи. Полярность связи характеризуется дипольным моментом  $\mu$ :

$$\mu = ql,$$

где  $q$  – величина заряда;  $l$  – расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов.

Оценим величину дипольного момента. Величины  $q$  и  $l$  имеют порядок  $q = 4.8 \cdot 10^{-10}$  эл.ст.ед. и  $l = 10^{-8}$  см соответственно. Отсюда  $\mu$  имеет величину порядка  $1 \cdot 10^{-18}$  эл.ст.ед.см. Величина дипольного момента,

равная  $1 \cdot 10^{-18}$ , называется **дебаяем (D)** (названа в честь физика Дебая). Зная эффективный заряд атома и межъядерное расстояние, можно определить  $\mu$  и, наоборот, зная величину дипольного момента и  $d$ , можно найти  $q_{\text{эфф}}$ .

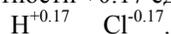
$$q_{\text{эфф}} = \mu/d$$

Так, в HCl  $\mu = 1,07 \text{ D}$ ,  $d = 1,274 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ;  
 $q_{\text{эфф}} = 1,07 \cdot 10^{-18} / 1,274 \cdot 10^{-8} = 0,84 \cdot 10^{-10} \text{ эл.ст.ед.заряда}$ .

Выразим  $q_{\text{эфф}}$  через заряд электрона:

$$0,84 \cdot 10^{-10} / 4,8 \cdot 10^{-10} = 0,17 \text{ заряда электрона.}$$

Это означает, что в полярной молекуле HCl электронная пара смещена в сторону атома хлора, и на атоме хлора избыток электронной плотности, равный  $-0.17$  единицы заряда электрона, а на атоме водорода недостаток электронной плотности  $+0.17$  единицы заряда электрона:



Дипольный момент двухатомных молекул уменьшается по группе сверху вниз:

Таблица 5.4  
Дипольные моменты двухатомных молекул

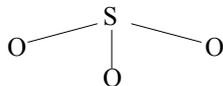
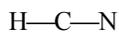
Молекула	$\mu, \text{ D}$
HF	1.91
HCl	1.07
HBr	0.79
HI	0.4

Дипольный момент многоатомных молекул зависит не только от электроотрицательности атомов в составе молекулы, но и от геометрии молекулы. Дипольный момент многоатомной молекулы считают равным векторной сумме дипольных моментов всех связей (пренебрегая их взаимным влиянием).

Дипольный момент молекул определяют экспериментально, через измерение диэлектрической проницаемости веществ при различных температурах.

Атом при образовании химической связи изменяет свою электронную плотность. Это изменение электронной плотности учитывают, приписывая атому какой-нибудь эффективный заряд  $\delta$  ( $q_{\text{эфф}}$  измеряется в единицах заряда электрона).

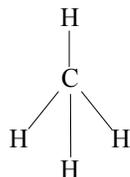
Для неполярных молекул  $\delta = 0$ ; для ионных молекул эффективный заряд равен заряду иона. Для полярных молекул  $0 < \delta <$  заряда иона. Эффективный заряд можно рассматривать как меру поляризации ковалентной связи. Его определяют экспериментально и приводят в справочниках.



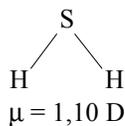
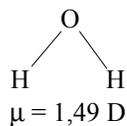
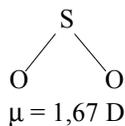
Если в молекуле имеются полярные связи, но векторы дипольных моментов равны по абсолютной величине и противоположны по направлению, то  $\mu_{\text{мол}} = 0$ .

*Пример:* В молекуле  $\text{CO}_2$  каждая связь  $\text{C}=\text{O}$  полярна. Но вследствие того, что эта молекула имеет линейную структуру, дипольные моменты связей направлены в противоположные стороны. Векторная сумма дипольных моментов связей равна нулю. Отсюда и дипольный момент молекулы  $\mu = 0$ .

Аналогично, в молекуле метана  $\text{CH}_4$  структура тетраэдрическая,  $\mu = 0$



В то же время в молекулах  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   $\mu \neq 0$ , т.е. эти молекулы нелинейны:



Дипольные моменты и поляризации имеют очень большое значение для химии. Благодаря дипольным моментам проявляются сильные межмолекулярные взаимодействия, от которых зависят такие свойства,

как температуры кипения, плавления, кристаллическая структура, растворимость и др. (табл. 5.5):

Таблица 5.5

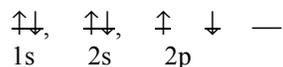
Дипольные моменты и энтальпии испарения галогеноводородов

Вещество	Т <sub>пл</sub> , °К	$\Delta H_{\text{исп}}$ , ккал/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$ , кДж/моль	$\mu$ , D
HF	190	1.85	7.74	1.91
HCl	158	3.85	16.11	1.07
HBr	186	4.21	17.62	0.79
HI	222	4.72	19.75	0.4

### Гибридизация

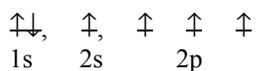
Возбужденный атом бериллия имеет электронную конфигурацию  $2s^1 2p^1$ , возбужденный атом бора –  $2s^1 2p^2$ , углерода –  $2s^1 2p^3$ . Поэтому можно считать, что в образовании химических связей могут участвовать не одинаковые, а различные атомные орбитали. Например, в таких соединениях, как  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  должны быть неравноценные по прочности и направлению связи, причем  $\delta$ -связи у p-орбиталей должны быть более прочными, чем связи из s-орбиталей, так как для p-орбиталей имеются более благоприятные условия для перекрывания. Однако опыт показывает, что в молекулах, содержащих центральные атомы с различными валентными орбиталями (s-, p-, d-), все связи равноценны.

Точно так же объяснение, основанное на перекрывании s- и p-орбиталей неприменимо для соединений углерода. В атоме углерода заселенность атомных орбиталей такова:



На основании такой конфигурации можно ожидать образование молекулы, подобной воде, в которой атом углерода имел бы валентность 2 с взаимно перпендикулярными связями. Это не наблюдается у атома углерода, четырехвалентность которого и тетраэдрическая структура его соединений хорошо известны. Четырехвалентность углерода

можно объяснить тем, что один 2s-электрон при возбуждении переходит на вакантную 2p<sub>z</sub>-орбиталь с образованием конфигурации:



Согласно теории ВС, такие конфигурации предсказывают, что в молекуле CH<sub>4</sub> три атома водорода энергетически эквивалентны, и связи, образованные ими, взаимно перпендикулярны, а четвертый атом водорода удерживается более слабой связью, которая располагается под углом 125° по отношению к остальным связям. Однако в действительности все четыре связи углерода эквивалентны.

Объяснение этому явлению дали Слейтер и Полинг. Они пришли к выводу, что различные орбитали, не сильно отличающиеся по энергиям, образуют соответствующее число гибридных орбиталей.

По Слейтеру и Полингу, гибридные орбитали образуются из орбиталей различной симметрии, но не сильно отличающихся по энергии. Число гибридных орбиталей равно числу атомных орбиталей, участвующих в связи. Гибридные орбитали одинаковы по форме электронного облака и по энергии. По сравнению с атомными орбиталями они более вытянуты в направлении образования химических связей и поэтому обуславливают лучшее перекрывание электронных облаков. Гибридизация атомных орбиталей требует затраты энергии, поэтому гибридные орбитали в изолированном атоме неустойчивы. При образовании химической связи гибридные орбитали стабилизируются. Вследствие более прочных связей, образованных гибридными орбиталями, выделяется энергия, и молекула становится более стабильной. Таким образом, гибридизация энергетически выгодна за счет образования более прочных связей и более симметричного распределения электронной плотности в молекуле. Рассмотрим образование гибридных атомных орбиталей из атомных орбиталей. Так, комбинация одного s- и одного p-электронных облаков приводит к возникновению двух гибридных облаков, расположенных относительно друг друга под углом 180°. При этом образуется **sp-гибридное состояние** (рис. 5.6).

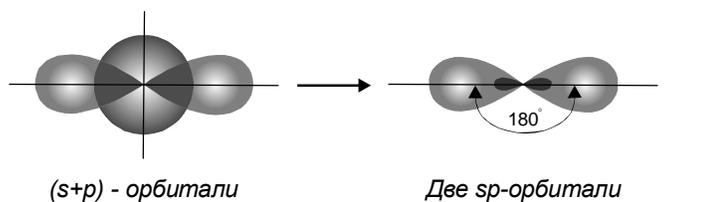


Рис. 5.6. Схема образования  $sp$ -гибридных облаков

Связи, образованные с участием  $sp$ -гибридных облаков, также располагаются под углом  $180^\circ$ .

*Пример:*  $sp$ -гибридизация атома  $Be$  проявляется в молекуле  $BeCl_2$ , которая вследствие этого имеет линейную геометрию



Комбинации  $1s$ - и двух  $2p$ -орбиталей приводят к образованию трех гибридных облаков, расположенных под углом  $120^\circ$ . Под такими же углами располагаются связи, образованные с их участием.

*Пример:*  $sp^2$ -гибридизация атома бора приводит к тому, что  $BCl_3$  имеет треугольную форму (рис. 5.7):

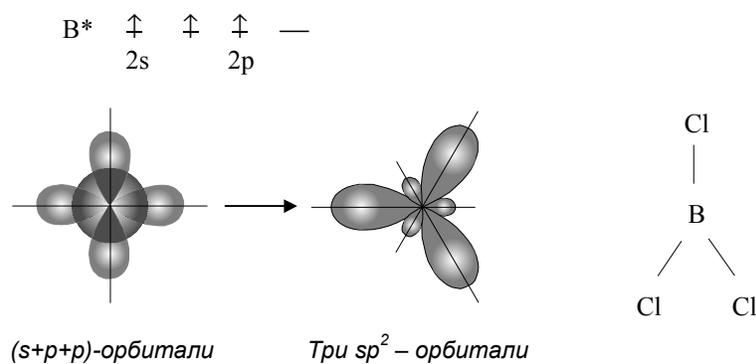


Рис. 5.7.  $sp^2$ -гибридные облака и геометрия  $BCl_3$

Комбинация облаков одного  $s$ - и трех  $p$ -электронов приводит к  $sp^3$ -гибридизации, при которой четыре гибридных облака симметрично

ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т.е. под углом  $109,28^\circ$ . Тетраэдрическое расположение связей характерно для многих соединений четырехвалентного углерода ( $\text{CH}_4$ ). Вследствие  $sp^3$ -гибридизации орбиталей атома азота аналогичную структуру имеет и комплексный ион  $\text{NH}_4^+$ .  $sp^3$ -гибридизация может осуществляться и в тех случаях, когда центральный атом молекулы образует менее четырех связей, но имеет неподеленные электронные пары. Так, если считать, что ковалентные связи в молекуле  $\text{NH}_3$  образованы за счет участия трех электронов атома азота, то валентный угол должен быть равным  $90^\circ$ , однако валентный угол равен  $107^\circ$ , что гораздо ближе к тетраэдрическому углу  $109^\circ$ , чем к  $90^\circ$ . Это означает, что связи N—H в  $\text{NH}_3$  образованы не за счет чистых p-орбиталей азота, а за счет орбиталей, претерпевающих частичную  $sp^3$ -гибридизацию. Это приводит к пространственной ориентации неподеленной пары атома азота.

Аналогичная картина  $sp^3$ -гибридизации наблюдается в молекуле воды, в которой валентный угол составляет  $105^\circ$ , а не  $90^\circ$ .

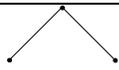
В молекуле  $\text{HCl}$  также имеется некоторая  $sp^3$ -гибридизация атома хлора, и поэтому три неподеленные электронные пары в атоме хлора оказываются равноценными.

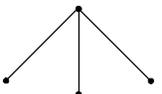
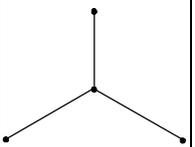
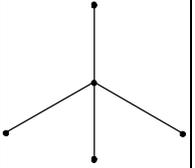
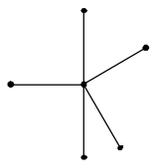
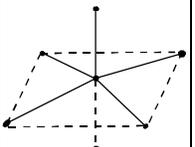
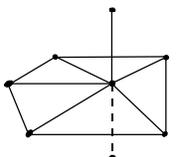
В гибридизацию могут включаться не только s- и p-, но и d- и f-электроны.

В таблице 5.6 приведены различные формы молекул и ионов, образованные чистыми и гибридными орбиталями. Из данных таблицы можно сделать вывод: если известно, что молекула или ион  $\text{AB}_2$  обладают линейной структурой, то атом А имеет sp-гибридные орбитали; если в молекуле  $\text{AB}_3$  угол между связями составляет  $120^\circ$ , то атом А имеет  $sp^2$ -гибридные орбитали. Если молекула или ион построены в виде тетраэдров, то центральный атом имеет  $sp^3$ -гибридные орбитали.

Таблица 5.6

Тип гибридизации и пространственная конфигурация молекул

Тип молекулы, иона	Валентные орбитали	Пространственная конфигурация	Пространственное изображение	Примеры	Число гибридных орбиталей
$\text{AB}_2$	$p^2$ чистые	угловая		$\text{H}_2\text{S}$	

AB <sub>3</sub>	sp	линейная		BeF <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2
	p <sup>3</sup> чистые	пирамидальная		PH <sub>3</sub>	
AB <sub>4</sub>	sp <sup>2</sup>	треугольная		BF <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3
	sp <sup>3</sup>	тетраэдр		CH <sub>4</sub> CCl <sub>4</sub>	
AB <sub>5</sub>	dsp <sup>2</sup>	квадратная		[PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	4
	sp <sup>3</sup> d	тригональная бипирамида		PCl <sub>5</sub> PF <sub>5</sub>	
AB <sub>6</sub>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	октаэдр		SF <sub>6</sub>	5
AB <sub>7</sub>	sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>	пентагональная бипирамида		IF <sub>7</sub>	6
					7

$AB_8$	$sp^3d^4$	куб		$[PbF_8]^{4-}$	8
--------	-----------	-----	--	----------------	---

### Влияние гибридизации орбиталей на прочность связи

Гибридизация s- и p-орбиталей приводит к смещению электронного облака в направлении образования связи с другими атомами. В результате области перекрывания s-, p-гибридных орбиталей оказываются больше, чем для чистых s- и p-орбиталей, и прочность связей увеличивается.

Наименее прочные связи образованы s-электронами. Примерами молекул с такими связями являются молекулы щелочных металлов. Две одинаковые s-орбитали не могут сильно перекрываться ввиду сферического (ненаправленного) распределения заряда. Исключение составляет молекула водорода. Ввиду малого радиуса кайносимметричная 1s-орбиталь атома водорода характеризуется высокой электронной плотностью. Направленный характер p-орбиталей способствует гораздо лучшему перекрыванию. Экспериментально установлено, что для гибридных орбиталей, образованных из s- и p-орбиталей, наибольшее перекрывание наблюдается при гибридизации типа sp (табл. 5.7).

Таблица 5.7

Тип гибридизации и энергия связи в молекулах

Гибридизация	Молекула	Длина связей, нм	Энергия связей кДж/моль
sp	ацетилен	0.106	505
$sp^2$	этилен	0.1069	443
$sp^3$	метан	0.1090	430
p	радикал $CH_4$	0.1120	334

### Сtereoхимия молекул

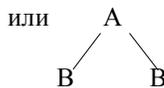
Мы уже говорили, что химическая связь обладает свойством направленности. А это приводит к тому, что молекулы имеют различную геометрическую структуру.

Валентные углы или углы между связями имеют различную величину, которая зависит от природы атомов и от характера связи.

Если двухатомные молекулы имеют линейное строение (тип АВ)



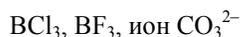
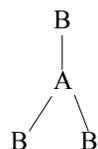
то более сложные молекулы – трех-, четырех- и более атомные – имеют более сложное строение. Так, трехатомные молекулы АВ<sub>2</sub> могут иметь линейное строение, т.е. угол между связями 180°, или угловое строение.



Например, СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О. Мы уже видели, что в ряду сходных молекул валентный угол закономерно изменяется:

Молекула	Угол
Н <sub>2</sub> О	104.5°
Н <sub>2</sub> S	92°
Н <sub>2</sub> Se	91°
Н <sub>2</sub> Te	89°30'

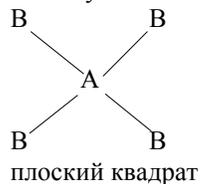
Четырехатомные молекулы могут иметь плоское или пирамидальное строение (тип АВ<sub>3</sub>).



И здесь тоже наблюдается закономерное изменение углов:

Молекула	Угол	Молекула	Угол
NH <sub>3</sub>	107°20'	PCl <sub>3</sub>	101°
PH <sub>3</sub>	93°20'	AsCl <sub>3</sub>	97°
AsH <sub>3</sub>	91°50'	SbCl <sub>3</sub>	96°
SbH <sub>3</sub>	91°20'	BiCl <sub>3</sub>	94°

Молекулы типа АВ<sub>4</sub> могут также принимать различные формы:



или



тетраэдр

Но это просто констатация фактов. А вот какая именно будет структура молекулы, ее стереохимия, можно решить на основе простых **правил Джиллеспи**. В основе правил лежит положение, что геометрическая структура молекулы определяется взаимным расталкиванием валентных электронных пар. Причем они стремятся расталкиваться на максимальный угол. Две валентные пары – структура линейная, т.е. угол  $180^\circ$ . Три валентные пары – угол  $120^\circ$  – структура – плоский треугольник. Четыре валентные пары –  $109.5^\circ$  – тетраэдр. Пять валентных пар – тригональная бипирамида. Шесть валентных пар – октаэдр.

Но в молекуле кроме валентных пар могут быть и неподеленные пары, которые тоже влияют на геометрию молекулы. Например, в молекуле  $\text{NH}_3$  три валентных пары и одна неподеленная.

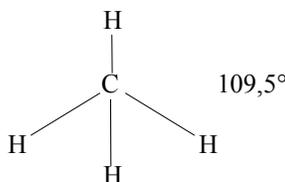
Обозначим валентную пару электронов через X – связывающая пара; E – неподеленная пара электронов.

Правила Джиллеспи формулируются следующим образом:

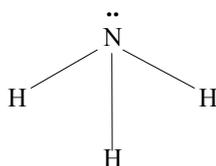
1. Неподеленная электронная пара E сильнее отталкивает соседнюю электронную пару по сравнению со связывающей (валентной парой) X. Отталкивание увеличивается в следующем порядке:



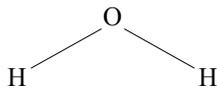
*Пример:* Рассмотрим молекулу  $\text{CH}_4$ . У углерода в молекуле четыре электронных пары и все связывающие, поэтому расталкивание одинаково.



В молекуле  $\text{NH}_3$  четыре валентные орбитали: три связывающие и одна неподеленная. И эта неподеленная пара расталкивает сильнее и угол между оставшимися валентными парами равен  $107,3^\circ$ :



В молекуле воды уже две связывающие электронные пары и две неподеленные, и угол еще меньше  $104,5^\circ$ :



Почему же расталкивание E пар сильнее, чем X пар? Дело в том, что облака неподеленных пар более широко и менее вытянуто и ближе расположены к ядру. Связывающее облако более сжато и вытянуто, так как находится в поле действия двух ядер. И поэтому для них расталкивание меньше.

2. Отталкивание, вызываемое связывающей электронной парой, уменьшается с увеличением электроотрицательности связывающего атома:

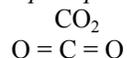
Молекулам	Угол	Э.О.
$\text{PI}_3$	$102^\circ$	2.5
$\text{PBr}_3$	$101.5^\circ$	2.8
$\text{PCl}_3$	$100^\circ$	3.0

Дело в том, что чем больше электроотрицательность, тем сильнее оттягивается электронная плотность, тем больше сжатие электронного облака. А это приводит к уменьшению отталкивания.

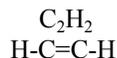
3. Кратность связи практически не влияет на стереохимию молекул.

Геометрическая форма определяется числом  $\sigma$ -связей и числом неподеленных электронных пар.  $\pi$ -связь располагается в той же плоскости, что и  $\sigma$ -связь и, следовательно, не влияет на длину связи.

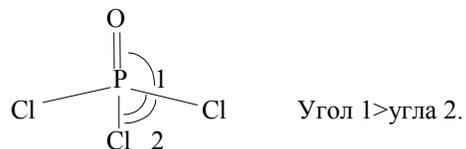
Пример:



линейная структура



Но  $\pi$ -связь искажает структуру:



Структура  $\text{POCl}_3$  – искаженный тетраэдр.

4. Отталкивающее действие неспаренного электрона меньше, чем несвязывающей электронной пары.

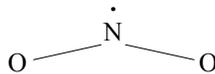


в ионе нитрония  
нет свободных  
электронов



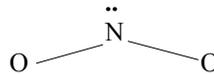
$180^\circ$

в диоксиде азота  
есть неспаренный  
электрон



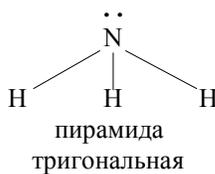
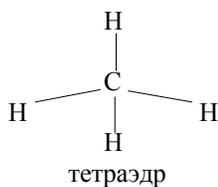
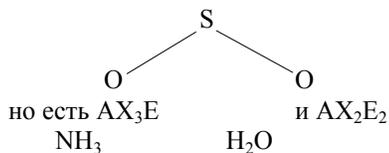
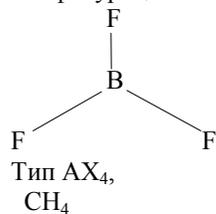
$139^\circ$

в нитрит-ионе свободная  
электронная пара



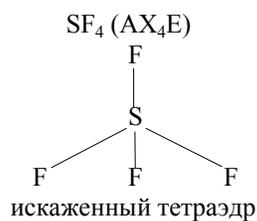
$115^\circ$

Правила Джиллеспи позволяют предсказать геометрическую структуру при образовании многих сложных молекул. Тип  $\text{AX}_2$  – примером такой молекулы является молекула  $\text{BeF}_2$ . Тип  $\text{AX}_3$  – примером такой структуры является  $\text{BF}_3$ . Эта молекула имеет структуру плоского треугольника. Наличие одной неподеленной пары приводит к образованию угловой конфигурации молекулы, например,  $\text{SO}_2$ :

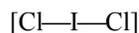
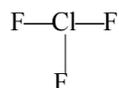


Тип  $\text{AX}_5$ . В этом случае молекула имеет геометрию тригональной бипирамиды. В структуре  $\text{AX}_4\text{E}$ , неподеленная электронная пара займет

то место, где расталкивание меньше, т.е. там, где угол  $120^\circ$ . Молекула приобретает структуру искаженного тетраэдра, например  $SF_4$ .



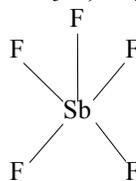
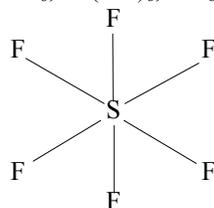
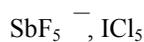
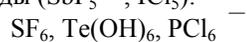
В молекулах типа  $AX_3E_2$  и  $AX_2E_3$  имеются две и три неподеленные пары соответственно, что приводит к образованию Т-образной ( $ClF_3$ ) и линейной структур ( $ICl_2$ ).



Т-образная

линейная

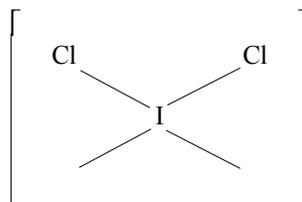
Молекула типа  $AX_6$  имеет октаэдрическое строение, например  $SF_6$ ,  $Te(OH)_6$ ,  $PCl_6^-$ . В молекулах типа  $AX_5E$  неподеленная пара займет место в аксиальном положении, и структура становится типа квадратной пирамиды ( $SbF_5^-$ ,  $ICl_5$ ):

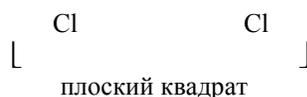


октаэдр

квадратная пирамида

Для молекул типа  $AX_4E_2$  характерна структура плоского квадрата ( $[ICl_4]^-$ ):





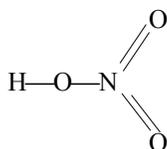
В  $\text{ICl}_4^-$  четыре связи валентные, две неподеленные пары.

### Недостатки метода ВС

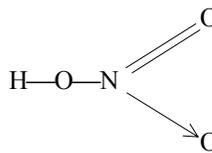
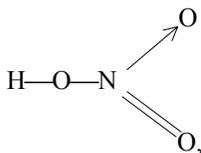
1. Метод ВС хорошо объясняет структуру молекулы воды, но недостаточно точно объясняет молекулы сероводорода и селеноводорода, у которых валентный угол  $\approx 90^\circ$ . В этих молекулах приходится рассматривать строение, исходя из чистых орбиталей, а не через гибридизацию.

2. В неорганической химии метод ВС очень широко используется. Его преимущество в том, что с помощью его легко изображается графически и очень наглядно геометрия молекул. Но не всегда, пользуясь этим методом, можно изобразить строение молекул.

*Пример:* Рассмотрим молекулу  $\text{HNO}_3$ . Ее геометрическое изображение в виде

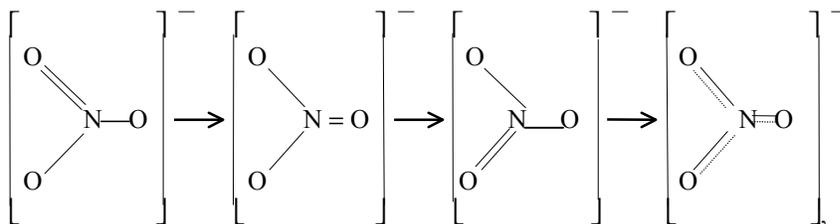


неправильно, так как азот может образовать всего четыре ковалентные связи. Если ее изобразить в виде

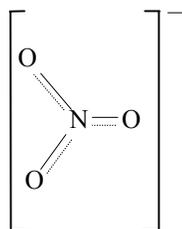


то это тоже не соответствует действительности, так как длина связи  $\text{N}-\text{O}$  равна  $1.36 \text{ \AA}$ , а  $\text{N}=\text{O}$  равна  $1.12 \text{ \AA}$ , а эксперимент показал, что в  $\text{HNO}_3$  все связи  $\text{N}-\text{O}$  одинаковы и составляют  $1.20 \text{ \AA}$  и отличаются от связи  $\text{N}-\text{H}$ , равной  $1.44 \text{ \AA}$ , т. е. длина связи между атомами азота и кислорода в молекуле азотной кислоты одинакова и является промежуточной между  $\text{N}-\text{O}$  и  $\text{N}=\text{O}$ .

Это явление пытались объяснить резонансом. Ион  $\text{NO}_3^-$  является резонансным:



и тогда  $\text{NO}_3$  имеет строение



Очевидно, что ковалентная связь не всегда локализована и двух-центровая, а во многих случаях является многоцентрковой (или делокализованной), т.е. принадлежит многим атомам. Так, в ионе  $\text{NO}_3^-$  связь четырехцентровая, в  $\text{C}_6\text{H}_6$  – шестицентровая.

3. Метод ВС не объясняет связи в молекулах  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  и других. В молекуле  $\text{CO}$  по теории ВС связь должна быть двойная, но согласно экспериментальным данным эта молекула более прочна.

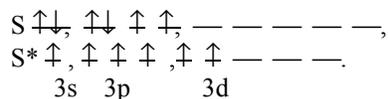
В молекуле кислорода у каждого кислородного атома два неспаренных электрона, и по методу ВС образуется две связи. Молекула  $\text{O}_2$  должна быть диамагнитна, так как все электроны спарены. Эксперимент же показывает, что молекула кислорода парамагнитна, т.е. обладает магнитным моментом, который обуславливается наличием неспаренных электронов.

После второй мировой войны началось ускоренное развитие неорганической химии, и объем синтезированных соединений резко возрос. Большинство синтезированных соединений не укладывалось в рамки метода ВС (например, соединение  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ). Так, метод ВС не объяс-

няет химическую связь в кластерах – комплексных соединениях, которые содержат связи металл-металл:  $Nb_3Cl_{18}$ ,  $Re_3Cl_{12}$ .

4. По методу ВС в образовании химической связи участвуют электронные пары. Но известен ряд случаев, когда в образовании химической связи участвуют не пары электронов, а одиночные электроны, например, в ионе  $H_2^+$ . При образовании этого иона из атома водорода и иона водорода выделяется 255 кДж энергии, т.е. образуется прочная связь.

5. Сильный удар по теории ВС нанесло открытие соединений инертных газов  $XeF_6$ ,  $XeCl_4$ ,  $XeF_4$ . Существование таких соединений сделало похожим Xe на серу.



Сера имеет степени окисления -2, +2, +4, +6, т.е. чётные степени окисления. Аналогичные степени окисления образует и ксенон.

Для расщепления пары электронов требуется энергия 167 – 402 кДж. Примерно такое же количество энергии выделяется при образовании химической связи. Для инертных газов это не подходит, так как их электронная конфигурация  $ns^2np^6$  очень устойчива, и для перехода в состояние  $ns^2np^5(n+1)s^1$  надо затратить очень большую энергию. Величины энергий промотирования атомов инертных газов приведены в таблице 5.8. Это очень высокие энергии, и по методу ВС невозможно объяснить, почему ксенон образует связи с некоторыми галогенами и кислородом.

Таблица 5.8

Энергии промотирования электронов для атомов инертных газов

Атом	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$E_{\text{возб.}}$ , кДж/моль	2015.7	1184.1	1112.9	958	803.3	625.7

Метод ВС можно использовать и для расчёта многоатомных молекул, но такие расчёты не получили широкого распространения. Многие

проблемы, трудно решаемые с помощью метода ВС, удалось разрешить с использованием метода молекулярных орбиталей.

### Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей разрабатывался и развивался Малликоном, Хундом, Леннард-Джонсом, Хюккелем и др.

В своих приближениях и метод ВС, и метод МО приводят почти к одинаковым результатам. В более простом приближении каждый из них обладает преимуществами в описании одних явлений и недостатками в описании других. В методе МО молекулярная волновая орбиталь строится исходя из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами, которые образуют атомный остов, т.е. молекула рассматривается как единое целое, в котором все электроны являются общими для молекулы.

В ММО подход к рассмотрению электронной структуры близок к тому, которым пользуются для изучения строения атомов. Природа электронов в атомах и молекулах одинакова, взаимодействие их с ядрами, в принципе, аналогичное тому, что и в атоме. Поэтому пользуются для молекулы той же моделью, что и для многоэлектронного атома. Разница заключается в том, что молекулярные орбитали, в отличие от атомных, являются многоцентровыми.

Подобно тому, как каждому электрону в атоме соответствует атомная орбиталь (АО), в молекуле ему соответствует молекулярная орбиталь (МО). По аналогии с атомными s-, p-, d-, f-орбиталями МО обозначаются  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -,  $\phi$ -.

В основе метода МО лежат следующие положения:

1. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохраняющих некоторую индивидуальность атомов. Каждый электрон принадлежит молекуле и движется в поле действия всех ее ядер и электронов.

2. Состояние электрона описывается одноэлектронной волновой функцией  $\Psi_i$ , характеризуемой определенным набором квантовых чисел  $n, l, m, s$ . Функция эта называется молекулярной орбиталью. В отличие от одноцентральной АО, молекулярная орбиталь в общем случае многоцентровая. Как и для электрона в атоме, квадрат волновой функции  $\Psi^2$  определяет плотность вероятности нахождения электрона или плотность электронного облака.

3. Каждой МО соответствует определенная энергия  $E_i$ , приближенно характеризуемая потенциалом ионизации с данной орбитали.

4. Совокупность МО молекулы, занятых электронами, называется ее электронной конфигурацией. Электронная конфигурация строится так же, как и для атома, на основе следующих положений:

а) Молекулярные орбитали заполняются в соответствии с их энергиями (от низшей энергии к высшей).

б) Заполнение МО идет в соответствии с принципом Паули (на одной МО не может находиться больше двух электронов с антипараллельными спинами).

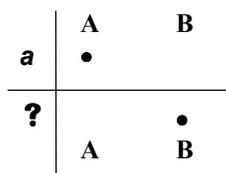
в) Заполнение МО идет согласно правилу Хунда.

5. При переходе хотя бы одного электрона молекулы на более высокую молекулярную орбиталь молекула в целом переходит из основного состояния ( $\Psi_{\text{мол}}$ ) в возбужденное ( $\Psi^*_{\text{мол}}$ ). Для молекулы существует строго определенный набор дозволённых состояний  $\Psi_{\text{мол.1}}$ ,  $\Psi_{\text{мол.2}}$ ,  $\Psi_{\text{мол.3}}$  ..., которым отвечают строго определенные значения энергии. Переходы между этими состояниями, с поглощением или излучением квантов энергии, дают электронный спектр молекулы и подчиняются правилу частот Бора.

### Метод МО ЛКАО

Одним из широко используемых способов приближенного описания волновой функции электрона является выражение МО как линейной комбинации атомных орбиталей (сокращенно МО ЛКАО).

Рассмотрим электрон в поле действия ядер А и В:



В положении **a** на него действует поле, создаваемое обоими ядрами, но основной вклад вносит ядро А, поэтому состояние электрона близко к тому, которое существует в атоме А. Его можно приближенно описать атомной орбиталью  $\chi_1$  атома А. Аналогично, в положении **?** состояние электрона приближенно описывает  $\chi_2$  атома В. Каждая из

этих атомных функций может рассматриваться как очень приближенное частное решение уравнения Шредингера для электрона в молекуле АВ. Более общим решением должна быть МО, являющаяся линейной комбинацией частных уравнений:

$$\chi = \Psi_a \pm \Psi_b.$$

При построении МО по методу ЛКАО должны соблюдаться следующие условия:

1. Атомные орбитали, образующие МО, должны быть близкими по энергии.

Это положение легко объясняется. Если АО атома А много ниже по энергии АО атома В, то, попав в поле атома А, электрон не выйдет из него, так как это энергетически не выгодно, и МО не образуется.

2. АО, образующие МО, должны перекрываться, причем это перекрывание должно быть максимальным.

Это положение тоже очевидно. Если атомы А и В расположены так, что АО их не перекрываются, то электрон на АО атома А не будет испытывать действие атома В, и, значит, будет двигаться только в поле ядра А.

Чем полнее перекрываются АО, тем прочнее связь, образующаяся в молекуле.

3. АО, образующие МО, должны иметь близкую симметрию. Для молекулы водорода волновая функция, описывающая состояние электрона в молекуле, имеет две линейные комбинации: одну при сложении, а другую – при вычитании:

$$\chi_1 = \Psi_{(1sa)} + \Psi_{(1sb)}$$

$$\chi_2 = \Psi_{(1sa)} - \Psi_{(1sb)}.$$

При сложении волновых функций в области перекрывания плотность электронного облака, пропорциональная  $\Psi^2$ , становится больше, между ядрами создается избыточная электронная плотность и возникает химическая связь.

Графически волновые функции и их линейные комбинации имеют вид:

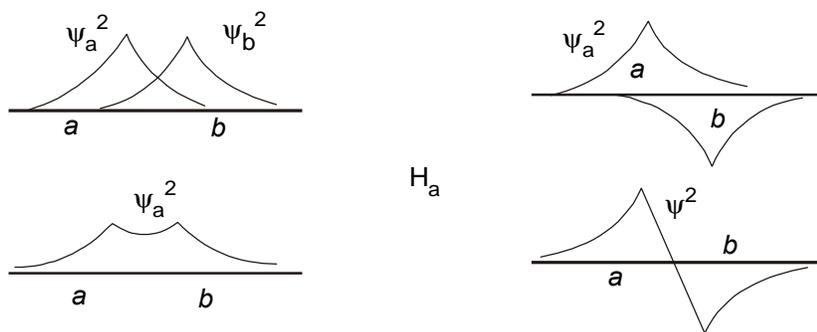


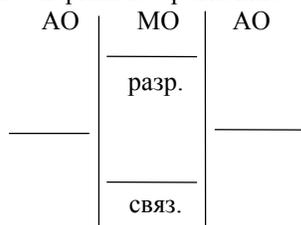
Рис. 5.8. Волновые функции и их линейные комбинации

МО, полученная сложением волновых функций атомов, называется **связывающей**.

Если волновые функции вычитаются, то в области между ядрами атомов плотность электронного облака становится равной нулю. Электронное облако «выталкивается» из области, находящейся между атомами. Образующаяся при этом МО не может связывать атомы и называется **разрыхляющей** МО.

При переходе электрона на связывающую МО выделяется энергия, и она лежит на более глубоком уровне, чем исходные атомные орбитали.

«Разрыхляющие» МО – это орбитали, при переходе на которые электронами затрачивается энергия, т.е. разрыхляющие орбитали являются более высокими по энергии по сравнению с исходными АО.



Количественно охарактеризовать увеличение или уменьшение электронной плотности можно так:

$$\chi^2 = (\Psi_a + \Psi_b)^2 = \Psi_a^2 + \Psi_b^2 + 2\Psi_a\Psi_b$$

для связывающей орбитали и

$$\chi^2 = (\Psi_a - \Psi_b)^2 = \Psi_a^2 + \Psi_b^2 - 2\Psi_a\Psi_b$$

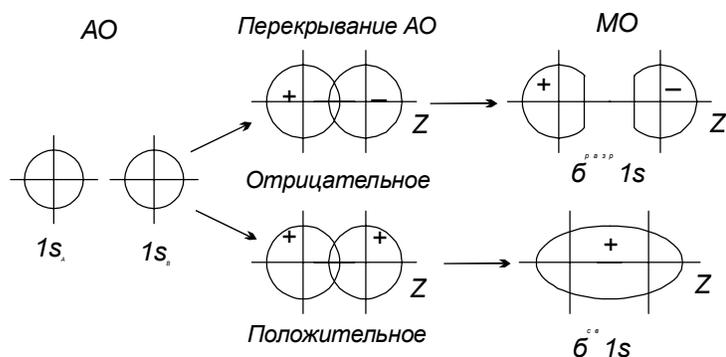
для разрыхляющей орбитали.

$\Psi_a^2$  показывает распределение электронной плотности в одном атоме,  $\Psi_b^2$  показывает распределение электронной плотности в другом атоме,  $\pm 2\Psi_a\Psi_b$  показывает увеличение или уменьшение электронной плотности в пространстве между ядрами.

В молекулах, кроме связывающих и разрыхляющих, есть ещё и **несвязывающие** орбитали – это такие орбитали, энергии которых не изменяются при образовании молекулы.

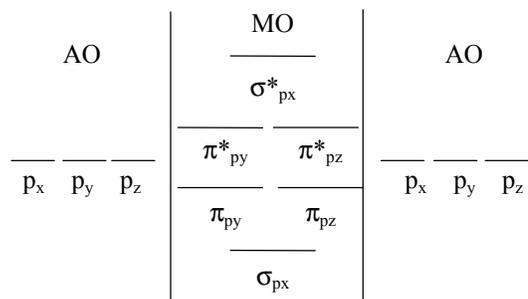
В отличие от метода ВС в методе МО каждая химическая связь является многоцентровой. Считается, что внутренние электроны не принимают участия в образовании связей. Поэтому в методе МО, при построении схем молекулярных орбиталей рассматривают только валентные АО, так как считается, что  $MO_{св}$  и  $MO^*_{разр}$  внутренних слоев полностью заняты и вносят нулевой вклад в образование связи.

Количество образующихся МО равно числу взаимодействующих атомных орбиталей. Так, при взаимодействии двух s-орбиталей образуются две МО:  $\sigma_s$  – связывающая и  $\sigma_s^*$  – разрыхляющая.

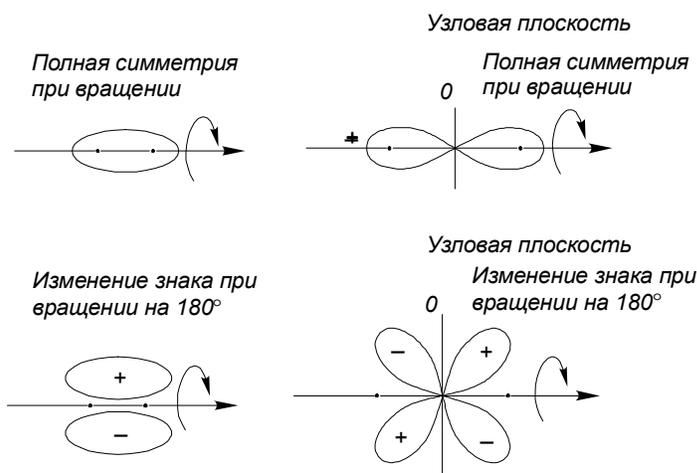


Сигмы( $\sigma$ )-орбитали являются симметричными относительно вращения вокруг межъядерной оси.

При взаимодействии шести p-орбиталей (у двух атомов) образуется шесть МО и т.д.



Пи( $\pi$ )-орбитали – это молекулярные волновые функции, изменяющие знак при вращении на  $180^\circ$  вокруг межъядерной оси. Как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -орбитали могут быть связывающими и разрыхляющими ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ):



Энергия связывающей МО зависит от степени перекрытия АО. Широкое перекрытие (максимальное) вызывает большое различие между энергиями исходных АО и образующихся МО, т.е. более прочную связь. Малое перекрытие вызывает малое различие в энергиях исходных АО и образующихся МО, а следовательно, и менее прочную связь.

*Пример.* В ряду  $H_2 - K_2$  по мере увеличения размеров перекрывающихся АО (s- орбиталей) прочность связи уменьшается.

$H_2$	$[(\sigma_{св} 1s)^2]$	431.4 кДж/моль
$Li_2$	$[(\sigma_{св} 2s)^2]$	104.6 кДж/моль
$Na_2$	$[(\sigma_{св} 3s)^2]$	71.1 кДж/моль
$K_2$	$[(\sigma_{св} 4s)^2]$	49.6 кДж/моль.

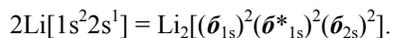
Энергия связи в молекуле зависит также от характера распределения электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях.

*Пример.* Рассмотрим следующие молекулы и ионы:

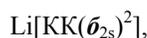
$H_2^+$			$H_2$		
АО Н	МО	АОН <sup>+</sup>	АО Н	МО	АО Н
$\uparrow$	$\sigma^* \text{---}$	$\text{---}$	$\uparrow$	$\sigma^* \text{---}$	$\uparrow$
1s	$\sigma \uparrow$	1s	1s	$\sigma \uparrow\downarrow$	1s
n	0.5			1.0	
d, Å	1.06			0.74	
$E_{св.}$	255			431	
кДж/моль					

$He_2^+$ He <sub>2</sub>			$He_2$		
АО He	МО	АОН <sup>+</sup>	АОHe	МО	АОHe
$\uparrow\downarrow$	$\sigma^* \uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma^* \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
1s	$\sigma \uparrow\downarrow$	1s	1s	$\sigma \uparrow\downarrow$	1s
n	0,5		0		
d, Å	1,08		0		
$E_{св.}$	322		0		
кДж/моль					

Так же как и для атома, так и для молекулы можно написать электронную формулу. Электронная формула (конфигурация) включает заполненные молекулярные орбитали. Так, электронную формулу молекулы лития, образованной из двух атомов, можно записать так:



Так как обычно в электронных формулах и схемах учитывают только электроны внешних слоев, то электронная формула Li 42 будет иметь вид:



где КК – заполненные электронные слои.

Молекулярный ион  $\text{He}_2^+[(\sigma_{\text{св}1s})^2(\sigma_{1s}^*)]$  содержит три электрона, два из которых находятся на  $\sigma_{\text{св}1s}$  МО и один на  $\sigma_{1s}^*$  МО. Поскольку  $\sigma^*$  МО соответствует более высокая энергия, чем АО исходных атомов, то ион  $\text{He}_2^+$  должен быть менее устойчив, чем молекула  $\text{H}_2$ , что и подтверждается экспериментом (см. энергии связи).

Гипотетическая молекула  $\text{He}_2^2$  содержит уже четыре электрона: два на связывающих орбиталах и два на разрыхляющих, а такая молекула нестабильна. Измеренные энергии связей и длины связей согласуются с количеством связывающих электронов в молекуле. Чем больше связывающих электронов, тем прочнее связь между атомами и меньше длина связи.

*Пример:* Напишите электронную формулу иона  $\text{H}_2^-$ . Сколько в нём связывающих и разрыхляющих электронов? Каков порядок связи? Сравните длину связи в данном ионе и в молекуле  $\text{H}_2$ .

*Решение:* Молекулярный ион  $\text{H}_2^-$  содержит три электрона.

Отсюда его электронная формула  $(\sigma_{\text{св}})^2(\sigma^*)^1$ . Два электрона находятся на связывающей орбитали и один – на разрыхляющей. Длина связи в нём должна быть больше, чем в молекуле водорода, так как кратность связи равна 0,5.

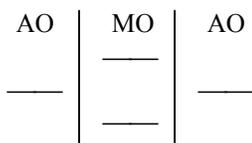
Рассматривая МО вышеприведённых молекул, мы рассчитывали кратность связи или порядок связи (число связей между атомами в молекуле).

Порядок связи рассчитывается по формуле:

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

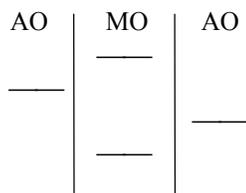
Молекулярные орбитали изображаются следующим образом относительно расположения исходных АО:

1. При взаимодействии одинаковых атомов: атомные орбитали располагаются на одном уровне, и МО располагаются симметрично относительно их.

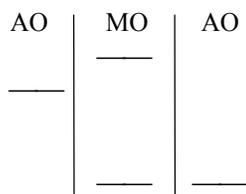


2. Если взаимодействующие атомы отличаются по электроотрицательности, то возникает полярная химическая связь. В этом случае МО располагаются ближе к АО наиболее электроотрицательного атома, а АО исходных атомов лежат не на одном уровне.

АО более электроотрицательного атома лежит ниже.



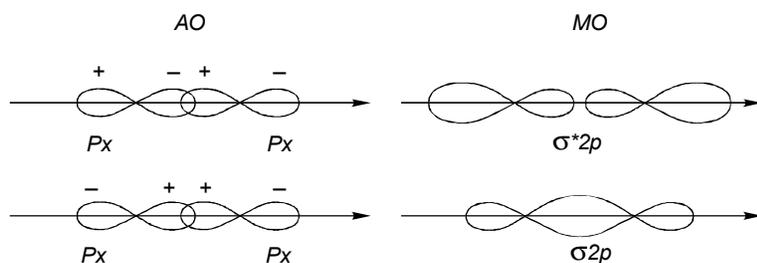
3. Если исходные атомы резко отличаются по электроотрицательности, то в этом случае связывающая МО практически лежит на одном уровне с АО наиболее электроотрицательного атома. В этом случае считается, что образуется ионная связь.



### Двухатомные молекулы элементов второго периода

У элементов второго периода кроме 1s-орбиталей в образовании МО принимают участие 2s– 2p<sub>x</sub>–, 2p<sub>y</sub>–, 2p<sub>z</sub>– орбитали. Как и в случае 1s-электронов, комбинации 2s АО соответствуют образованию двух  $\sigma$  МО:  $\sigma_{\text{св}2s}$  и  $\sigma^*_{2s}$ . При взаимодействии 2p-орбиталей могут возникать МО двух типов:  $\sigma_{2p}$  и  $\pi_{2p}$ .

$\sigma_{2p}$ -орбитали образуются при взаимодействии двух 2p<sub>x</sub> АО, которые вытянуты вдоль оси, соединяющей атомные центры.



Существенно иное распределение электронной плотности наблюдается для  $\pi_{2p}$  – МО. Последние образуются при комбинации двух  $2p_y$ – или  $2p_z$ – орбиталей, расположенных перпендикулярно оси, соединяющей атомные ядра.

Распределение электронной плотности в  $\pi_{2pz}$  – МО соответствует двум вытянутым вдоль оси бананообразным областям (следует иметь в виду, что бананообразные области неотделимы одна от другой и составляют единое целое).

Если взять вместо  $\pi_{2pz}^*$  АО две  $2p_y$  АО, то получается аналогичная МО, но повернутая на  $90^\circ$  вокруг оси молекулы.

В случае  $\pi_{2pz}^*$  и  $\pi_{2py}^*$  МО увеличения электронной плотности между ядрами не наблюдается.

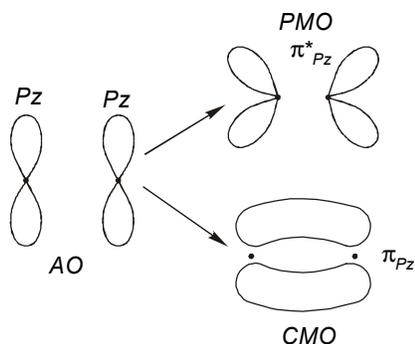
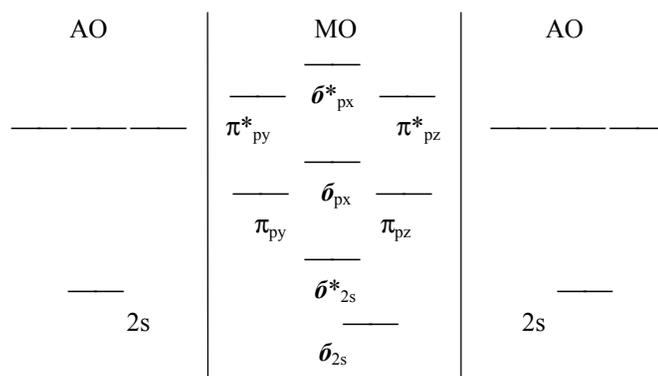
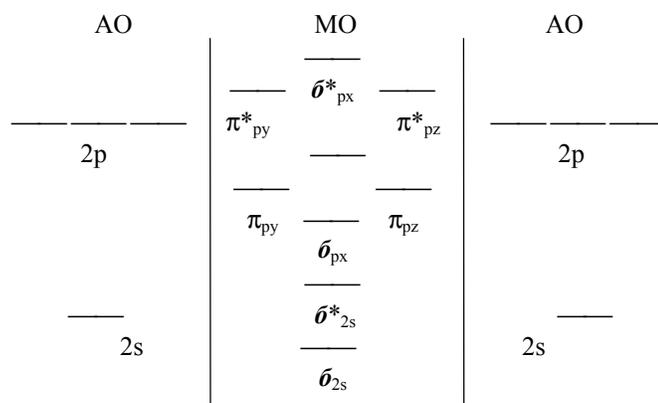


Схема расположения молекулярных орбиталей, образующихся в молекулах из атомов элементов второго периода, имеет различный вид в зависимости от энергий  $2s$ – и  $2p$ –орбиталей. Если различие в энергиях

2s и 2p MO незначительно (B, C, N), разность энергий 2s и 2p около 410 кДж, то схема молекулярных орбиталей имеет следующий вид:



Если же различие в энергиях 2s и 2p АО значительно (Li, Be, O, F, Ne), порядка 1500 кДж, то схема молекулярных орбиталей имеет вид:

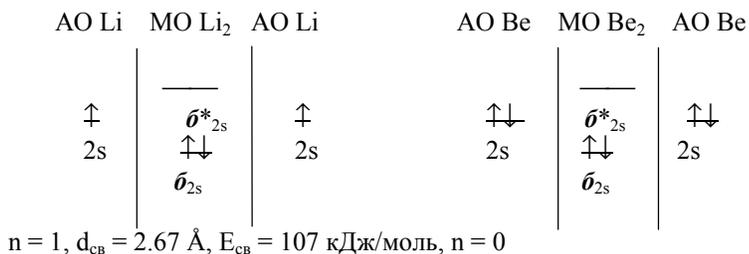


В соответствии со спектроскопическими данными MO двухатомных молекул по уровню энергии располагаются в следующем порядке:

$$\bar{\sigma}_{\text{св}1s} < \bar{\sigma}^*_{1s} < \bar{\sigma}_{\text{св}2s} < \bar{\sigma}^*_{2s} < \bar{\sigma}_{\text{св}2\text{рх}} < \pi_{2\text{рy}} \approx \pi_{2\text{рz}} < \pi^*_{2\text{рy}} \approx \pi_{2\text{рz}} < \bar{\sigma}^*_{2\text{рх}}$$

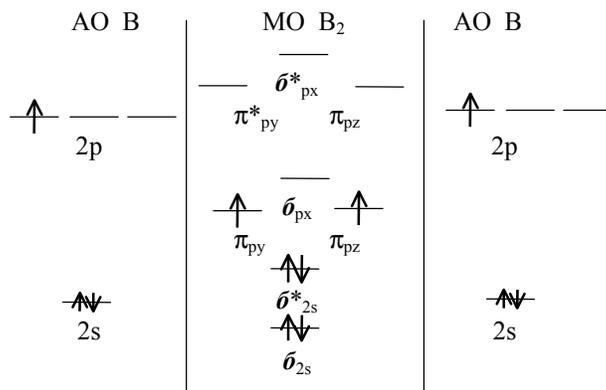
т.е. разрыхляющие орбитали сильнее разрыхляют, чем связывающие орбитали связывают. Разрыхляющие электроны дестабилизируют связь. На разрыхляющие орбитали электроны попадают при возбуждении или отсутствии свободных вакансий на связывающих орбиталях.

Рассмотрим схемы молекулярных орбиталей двухатомных молекул, состоящих из атомов одного элемента второго периода.



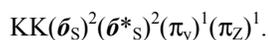
Длина связи в молекуле Li<sub>2</sub> выше длины связи в молекуле водорода. Это связано с тем, что связь образуется не кайносимметричной 1s-орбиталью, а более протяжённой 2s-орбиталью. Следовательно и энергия связи ниже, чем в молекуле водорода. Ядра атомов лития расположены дальше друг от друга, электронное облако имеет меньшую плотность, и силы притяжения слабее.

В молекуле бериллия Be<sub>2</sub> четыре электрона, которые располагаются попарно на связывающей и разрыхляющей орбиталях. Кратность связи равна нулю, и такая молекула не существует.



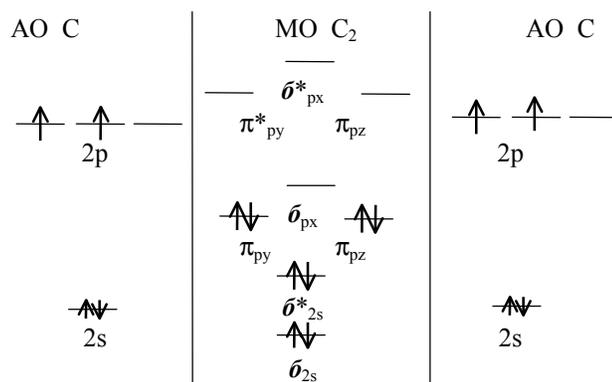
$n = 1, d = 1.595 \text{ \AA}, E = 274 \text{ кДж/моль}$

Электронная конфигурация молекулы  $B_2$  имеет вид:



Символ КК указывает на наличие двух внутренних оболочек с  $n = 1$ , которые вносят нулевой вклад в химическую связь в молекуле. Расположение двух неспаренных электронов на связывающих  $\pi$ -орбиталях указывают на парамагнитные свойства молекулы и на небольшую разницу в энергиях  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей.

В молекуле  $C_2$  кратность связи равна двум, молекула диамагнитна. Энергия связи более, чем вдвое, больше энергии связи в молекуле  $B_2$ . Молекула  $C_2$  является электронодефицитной:

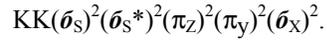


$n = 2, d = 1.24 \text{ \AA}, E = 603 \text{ кДж/моль}$

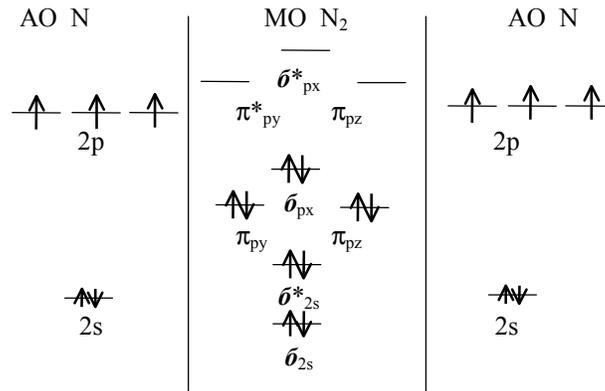
В каждом атоме углерода есть четыре валентные орбитали и только четыре валентных электрона. Это приводит к тому, что молекула  $C_2$  может выступать как в качестве донора, так и в качестве акцептора электронных пар. Молекула  $C_2$  существует только при высоких температурах. При низких температурах каждый из атомов молекулы  $C_2$  принимает электроны от другой молекулы и сам отдает электроны, как донор, ещё одному атому углерода. В результате образуются структуры, в которых каждый атом углерода становится связанным или тремя кова-

лентными связями (графит), или четырьмя ковалентными связями (алмаз) с другими атомами углерода.

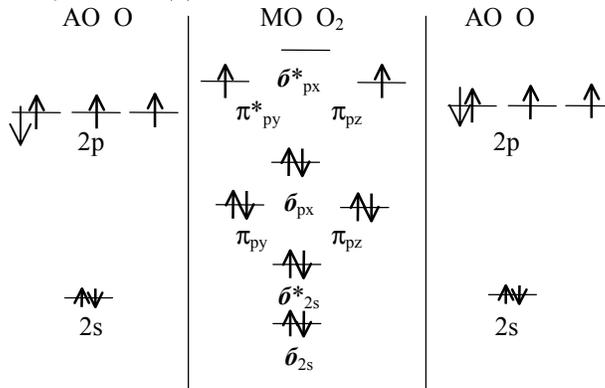
Электронная формула молекулы азота имеет вид:



На связывающих МО находятся шесть электронов. Отсюда кратность связи равна трём, что указывает на высокую прочность молекулы азота.

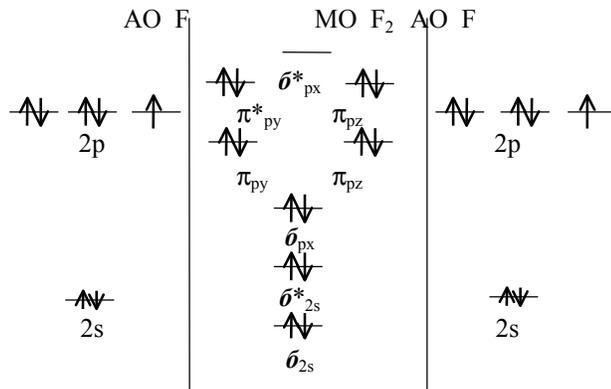


$n = 3, d = 1.1 \text{ \AA}, E = 940 \text{ кДж/моль}$



$n = 2, d = 1.21 \text{ \AA}, E = 494 \text{ кДж/моль}$

В молекуле кислорода два электрона вынуждены размещаться на разрыхляющих  $\pi_y^*$ - и  $\pi_z^*$ -орбиталях, что и обеспечивает парамагнетизм кислорода. Появление электронов на разрыхляющих орбиталях увеличивает длину связи и уменьшает энергию связи.



$$n = 1, d = 1.42 \text{ \AA}, E = 156 \text{ кДж/моль}$$

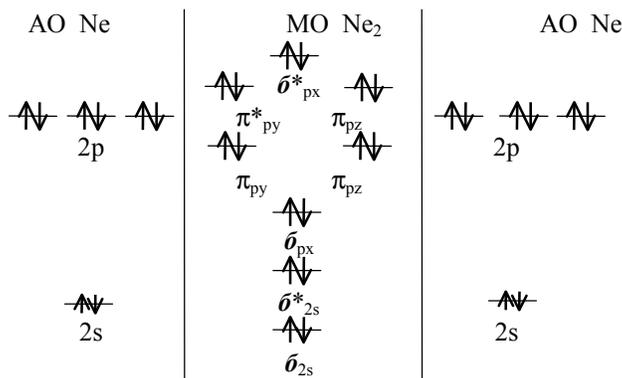
В молекуле  $F_2$ , как и следовало ожидать, увеличение числа электронов на разрыхляющих орбиталях привело к снижению как порядка связи, так и энергии связи. Снижение энергии связи в молекуле фтора даже больше по сравнению с энергиями связей в молекулах других галогенов. Это связано с небольшим размером атомов фтора, что приводит к более сильному отталкиванию неподелённых электронных пар в молекуле фтора.

В молекуле  $Ne_2$  заняты электронами все разрыхляющие орбитали. Кратность связи между атомами неона равна нулю. Такая молекула при нормальных условиях не существует.

Мы рассмотрели МО молекул элементов второго периода. Как видно из этих схем, в ряду  $B_2 - C_2 - N_2$  по мере заполнения связывающих орбиталей уменьшается межъядерное расстояние и увеличивается энергия диссоциации.

При переходе от  $N_2$  к  $O_2$  и  $F_2$  по мере заполнения разрыхляющих МО, наоборот, межъядерное расстояние возрастает, а энергия диссоциации уменьшается. Молекула же  $Ne_2$  вообще нестабильна, так как у

нее число связывающих и разрыхляющих орбиталей одинаково. Характеристика связи в некоторых гомоядерных молекулах приведена в табл. 5.9.



$$n = 0, d = 0, E = 0$$

Приведенные схемы объясняют магнитные свойства молекул. Так, молекулы  $B_2$  и  $O_2$ , имеющие неспаренные электроны, парамагнитны, а молекулы  $C_2$ ,  $N_2$  и  $F_2$ , все электроны которых спарены, диамагнитны. Аналогично распределяют электроны и на МО в двухатомных молекулах, образованных разными элементами второго периода, изоэлектронных  $N_2$  (т.е. содержащих по 10 валентных электронов). В приведенных молекулах и ионах имеется избыток связывающих электронов, по сравнению с разрыхляющими, и поэтому такие молекулы характеризуются малым межъядерным расстоянием и высокой энергией диссоциации.

*Пример:* Приведите схему молекулярных орбиталей иона  $O_2^-$ , электронную формулу его. Какова кратность связи в этом ионе?

*Решение:* Ион  $O_2^-$  имеет двенадцать валентных электронов от двух атомов кислорода и ещё один электрон, создающий заряд. Схема молекулярных орбиталей иона аналогична схеме МО молекулы кислорода с размещением дополнительного электрона на разрыхляющих  $\pi$ -орбиталях. Это приводит к снижению кратности связи до 1,5. Электронная формула иона имеет вид:

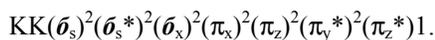


Таблица 5.9

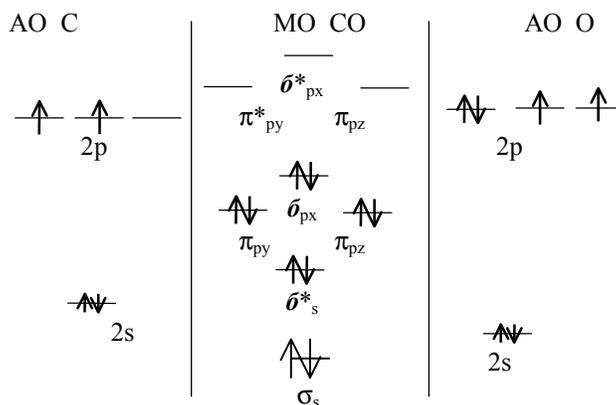
Характеристики химической связи в некоторых гомоядерных молекулах и ионах

Молекула	Длина связи, Å	Энергия связи, кДж/моль
As <sub>2</sub>	2,288	161,9
B <sub>2</sub>	1,589	274,0
Bi <sub>2</sub>	–	195,0
Br <sub>2</sub>	2,2809	190,1
C <sub>2</sub>	1,2425	602,5
Cl <sub>2</sub>	1,988	239,2
Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,8917	415,0
Cs <sub>2</sub>	–	43,5
Cu <sub>2</sub>	2,2195	197,9
F <sub>2</sub>	1,417	138,9
Ge <sub>2</sub>	–	272
H <sub>2</sub>	0,74116	432,0
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,06	255,5
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,080	322,2
I <sub>2</sub>	2,6666	148,7
K <sub>2</sub>	3,923	49,4
Li <sub>2</sub>	2,672	110,0
N <sub>2</sub>	1,0976	941,7
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,116	842,2
Na <sub>2</sub>	3,078	72,4
O <sub>2</sub>	1,20741	493,5
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,1227	–
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,26	392,9
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1,49	–
P <sub>2</sub>	1,8937	477,2
Pb <sub>2</sub>	–	96,2
Rb <sub>2</sub>	–	47,3
S <sub>2</sub>	1,889	421,3
Sb <sub>2</sub>	2,21	298,3
Se <sub>2</sub>	2,1663	324,7
Si <sub>2</sub>	2,246	314
Sn <sub>2</sub> <sup>-</sup>	–	192
Te <sub>2</sub>	2,5574	260,7

Рассмотрим МО двухатомных гетеронуклеарных молекул, составленных из элементов второго периода. Одной из таких молекул является молекула CO. Данная молекула изоэлектронна молекуле N<sub>2</sub>. Но в этом случае атомные орбитали различаются по энергии, и коэффициенты в волновом уравнении различны:

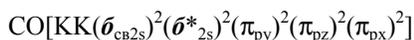
$$\chi_1 = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \dots \quad C_1 \neq C_2$$

У кислорода орбитали лежат ниже, чем у углерода, так как потенциал ионизации у него выше, чем у углерода (для атома кислорода E<sub>1</sub> = 13.61 эВ, а для углерода E<sub>1</sub> = 11.26 эВ). В молекуле CO кратность связи равна 3, а по методу ВС кратность связи должна быть равной 2. Таким образом,

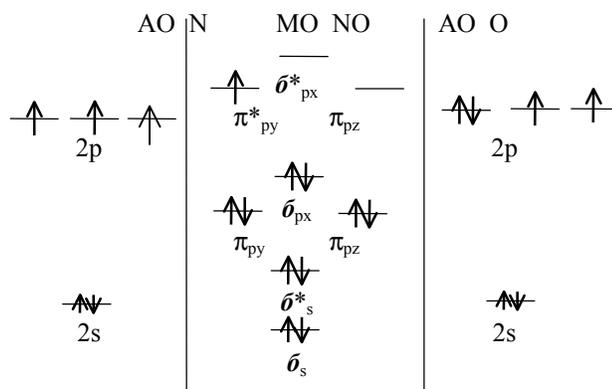


$$n = 3, r = 1,28 \text{ \AA}, E = 1069 \text{ кДж/моль}$$

метод МО объяснил существование еще одной связи в молекуле CO.



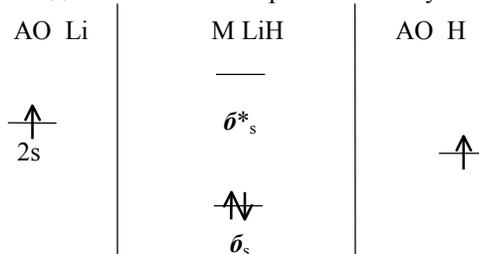
В молекуле NO на МО располагаются уже 11 электронов, а это приводит к уменьшению кратности и энергии связи:



$$n = 2,5 \quad E_{св} = 623 \text{ кДж/моль}$$

Из схемы МО молекулы NO видно, что если удалить один электрон, то образуется ион  $\text{NO}^+$ , который должен быть прочнее. Действительно,  $E_{св(\text{NO}^+)} = 1050.2 \text{ кДж/моль}$ . А в ионе же  $\text{NO}^-$  энергия связи будет меньше, так как на разрыхляющих орбиталях добавляется ещё один электрон.

Рассмотрим образование МО в молекулах различных элементов разных периодов. Одной из наиболее простых молекул такого

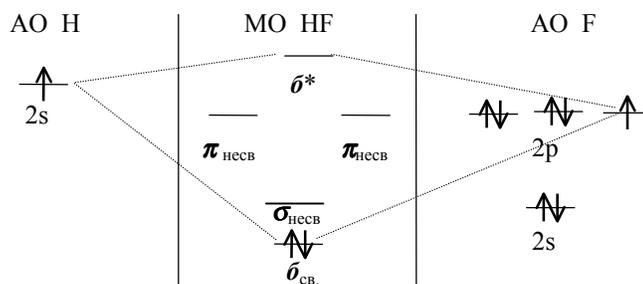


$$n = 1 \quad E_{св} = 242,7 \text{ кДж/моль}$$

состава является молекула гидроксида лития LiH. Схема молекулярных орбиталей этой молекулы имеет вид, приведённый выше.

Орбитали водорода лежат ниже, чем у атома лития. 1s-орбиталь лития не принимает участия в связи, так как ее энергия составляет 75 эВ, а у водорода энергия 1s-орбитали равна 13.6 эВ. МО  $\sigma_s$  располагается ближе к АО водорода.

Несколько сложнее дело с построением схемы молекулярных орбиталей молекулы фтористого водорода HF.



Потенциалы ионизации водорода и фтора значительно отличаются: 13,6 эВ у водорода и 17,4 эВ у фтора. Кроме того, одноэлектронные энергии орбиталей 2s и 1s атома фтора равны 40 и 700 эВ соответственно. Поэтому 1s и 2s-орбитали атома фтора не участвуют в образовании связи с 1s-орбиталью атома водорода.

Орбитали  $2p_y$  и  $2p_z$  атома фтора сильно отличаются по симметрии относительно оси молекулы от 1s-орбитали водорода, и поэтому не перекрываются и остаются в виде несвязывающих МО.

Остается орбиталь  $2p_x$  атома фтора и 1s-орбиталь атома водорода. Их энергии равны 15,7 эВ и 15,43 эВ соответственно. Поэтому они перекрываются и образуют  $\sigma_{\text{св}}$  и  $\sigma^*$ -орбитали.

Так как потенциал ионизации атома фтора выше соответствующего потенциала атома водорода, связывающая  $\sigma$ -орбиталь располагается ближе к 2p-орбитали фтора. Это означает, что данная молекулярная орбиталь более похожа на 2p-орбиталь фтора, чем на 1s-орбиталь водорода. Образовавшаяся связь H–F характеризуется частично ионным характером. Частично ионный характер в связи молекулы фтористого водорода можно изобразить в виде :  $\text{H}^{\text{d}+} \text{F}^{\text{d}-}$ .

Если энергия 1s-орбитали понизится (условно) или разность в энергиях 1s- и p-орбиталей взаимодействующих атомов уменьшится, то различие между молекулярной орбиталью и двумя атомными орбиталями уменьшится. Ионность связи также уменьшится, и связь станет ближе к чисто ковалентной. Примерно такая ситуация наблюдается в молекуле HCl, где степень ионности связи гораздо меньше, чем в HF (см. табл. 5.10).

Если рассматривать величины потенциалов ионизации атомов водорода (13,6 эВ) и хлора (12,97 эВ), то может создаться впечатление о том, что электроны должны переходить от хлора к водороду. Но этого не происходит, так как на образование химической связи влияет не только потенциал ионизации, но и сродство к электрону. А сродство к

электрону у атома хлора (356 кДж/моль) намного больше сродства к электрону у атома водорода (67 кДж/моль).

Теперь представим себе, что разница в энергиях 1s-орбитали и 2p-орбитали растёт. В этом случае ионная составляющая химической связи увеличивается, связывающая молекулярная орбиталь становится всё более похожей на 2p-орбиталь фтора. В пределе связывающая молекулярная орбиталь может превратиться в чистую 2p-орбиталь фтора. Подобный случай реализуется в молекуле KF. Первый потенциал ионизации атома калия составляет всего 4,34 эВ.

Как видно из таблицы 5.10, не существует чисто ионных соединений. Также не существует чисто ковалентных соединений. Просто эти два типа связей являются предельными случаями полярной связи.

Таблица 5.10

Степень ионности связи, рассчитанной по дипольному моменту молекулы

Молекула	Длина связи, Å	Рассчитанный дипольный момент, $\mu_{\text{теор.}}$	Экспериментальный дипольный момент $\mu_{\text{эксп.}}$	Степень ионности
				$\frac{\mu_{\text{эксп.}}}{\mu_{\text{теор.}}} \cdot 100, \%$
H <sub>2</sub>	0,74	3,6	0,00	0
F <sub>2</sub>	1,42	6,82	0,00	0
HI	1,60	7,68	0,38	5
BrCl	2,14	10,03	0,57	5
ICl	2,32	11,10	0,65	6
FCI	1,63	7,82	0,88	11
HBr	1,41	6,77	0,79	12
FBr	1,76	8,45	1,29	15
HCl	1,27	6,10	1,07	17
HF	0,92	4,40	1,82	41
KI	3,05	14,6	9,24	63
LiH	1,60	7,68	5,88	77
KF	2,17	10,4	8,60	83

*Пример:* Дипольный момент молекулы KBr равен 10,41 D, а дипольный момент молекулы KCl 10,27 D. Какая из данных молекул имеет большую ионность связи?

*Решение:* Длина связи в KBr равна 2,82 Å, а в KCl 2,67 Å.

Тогда в предположении о чисто ионной связи в этих молекулах их дипольный момент должен иметь следующие значения:

$$\mu_{\text{теор.}}(\text{KBr}) = q r = 4,80 \cdot 2,82 = 13,5 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{теор.}}(\text{KCl}) = q r = 4,80 \cdot 2,67 = 12,8 \text{ D.}$$

Используя соотношение ( $\mu_{\text{эксп.}} / \mu_{\text{теор.}}$ ) 100%, получим величины степени ионности для данных молекул:

для KBr (10,41/13,5) 100% = 77%,

для KCl (10,27/12,8) 100% = 80%.

Таким образом, степень ионности в молекуле хлорида калия больше, чем в молекуле бромида калия, что хорошо согласуется с большей величиной электроотрицательности хлора по сравнению с бромом.

Таблица 5.11

Некоторые характеристики химической связи в двухатомных гетероядерных молекулах

Молекула	Длина связи, Å	Энергия связи, кДж/моль
AsH	1,620	481
AsO	1,623	473
BF	1,262	548
BH	1,2325	293
BN	1,281	385
BO	1,2043	800,0
BaO	1,940	545,6
BeF	1,3614	568,6
BeH	1,297	222
BeO	1,3308	443,9

продолжение таблицы 5.11

BrCl	2,138	218
BrF	1,7555	230
CF	1,2718	443
CH	1,1202	335
CN	1,1719	787
CN+	1,1727	–
CN–	1,14	–
CO	1,1283	1070,3
CO+	1,1152	805,0

CP	1,5583	510,9
CS	1,5349	726,3
CSe	1,66	577
CaO	1,822	382,1
ClF	1,6281	252,3
CsBr	3,072	382,8
CsCl	2,9062	425,5
CsF	2,345	510
CsH	2,494	176
CsI	3,315	315,5
GeO	1,650	657
HBr	1,4145	361,9
HBr+	1,459	–
HCl	1,2744	427,6
HCl+	1,3153	453,1
HF	0,91680	565,3
HI	1,6090	295,0
HS	1,3503	340,6
IBr	2,485	175,3
ICl	2,32070	207,6
IF	1,908	191,2
KBr	2,8207	382,4
KCl	2,6666	421,8
KF	2,1715	497,5
KH	2,244	180
KI	3,0478	323,0
LiBr	2,1704	423
LiCl	2,018	473,8
LiF	1,5639	568,2
LiH	1,5953	234
LiI	2,3919	339
MgO	1,749	339
NH	1,045	356
NO	1,1508	678
NO+	1,0619	–
NP	1,4910	–
NS	1,495	481
NaBr	2,502	368
NaCl	2,3606	412
NaF	1,9260	476,6

NaH	1,8873	197
NaI	2,7115	289
NaK	–	59,8
NaRb	–	57,7
OH	0,9706	424,7
OH+	1,0289	422,6
PH	1,4328	–
PN	1,4869	730,5
PO	1,473	519
RbBr	2,9448	380,3
RbCl	2,7868	430,1
RbF	2,2704	500,0
RbH	2,367	163
RbI	3,1769	325,1
SO	1,4810	517,4
SbO	1,848	310
SiF	1,6008	541,8
SiH	1,5201	310
SiN	1,575	435
SiO	1,5097	764,8
SiS	1,929	619
SnH	1,785	310
SnO	1,838	529,3
SnS	2,209	461,5
SrO	1,9199	415,0

#### Многоатомные молекулы

Рассмотрим схемы построения молекулярных орбиталей трехатомных молекул. Примером такой молекулы может служить молекула  $\text{BeH}_2$ . Орбитали этой молекулы образуются за счет перекрывания АО, расположенных вдоль оси, соединяющей атом Be и два атома водорода. Химические связи в  $\text{BeH}_2$  возникают за счет 2s- орбитали Be и 1s- орбитали атома водорода

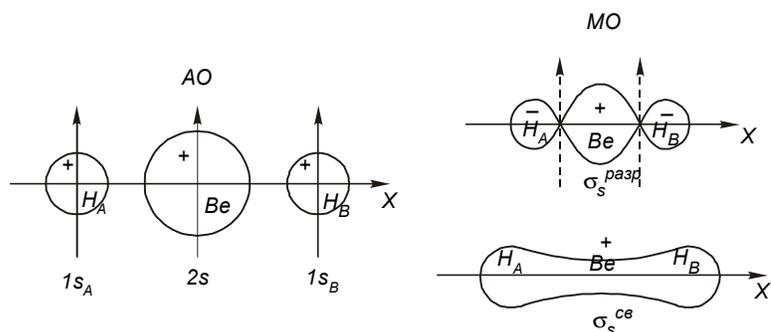


Рис. 5.9. Вид молекулярных орбиталей молекулы  $\text{BeH}_2$ , образующихся при перекрывании  $1s$ - и  $2s$ -АО орбиталей водорода и бериллия и  $2p_x$ -орбиталей атома бериллия и  $1s$ -орбиталей атомов водорода

Перекрывание  $1s$ -орбиталей атомов водорода с  $2s$ -орбиталью атома бериллия приводит к образованию трехцентровых  $\bar{b}_{\text{св}}$  и  $\bar{b}_{\text{s}}^*$  МО (рис. 5.9).

Комбинация из  $1s$ -орбиталей двух атомов с  $2p_x$ -орбиталью атома Be приводит к образованию трехцентровых орбиталей  $\bar{b}_{\text{рхсв}}$  и  $\bar{b}_{\text{рх}}^*$  (рис. 5.10).

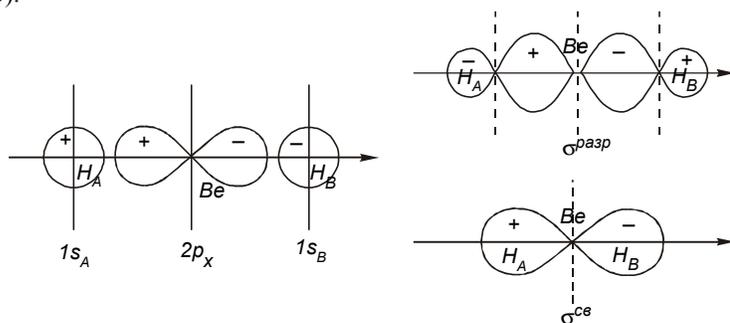
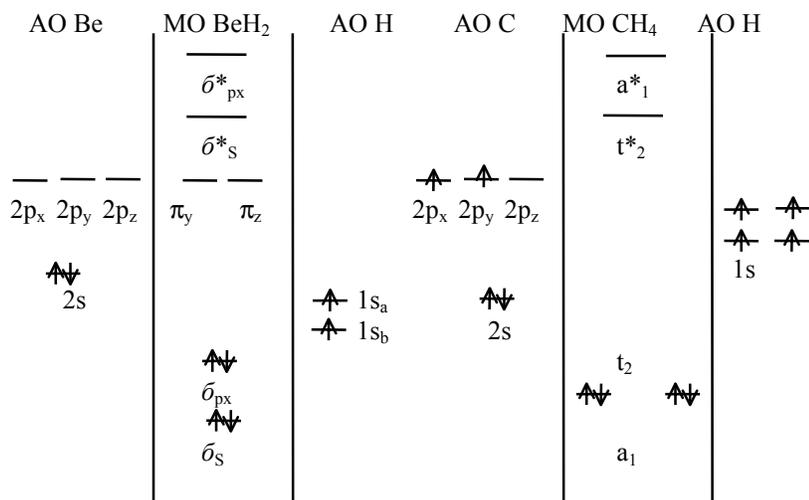


Рис. 5.10. Вид МО молекулы  $\text{BeH}_2$ , образующихся при перекрывании  $1s$ -АО водорода с  $2p_x$ -АО бериллия

В атоме водорода нет орбиталей, способных к  $\pi$ -связыванию, поэтому  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали атома Be в образовании связи участия не принимают и переходят в молекулу  $\text{BeH}_2$  в качестве несвязывающих МО. Энергия электронов на несвязывающих МО такая же, как и на АО, т.е. такие орбитали не связывают, и не разрыхляют. Схема молекулярных орбиталей  $\text{BeH}_2$  имеет вид, приведенный выше.



Особенность схемы МО в том, что 1s-орбитали водорода энергетически ( $\approx 400$  кДж/моль) ниже, чем p-орбитали бериллия. Порядок связи равен двум. Поскольку обе связи эквивалентны, то можно сказать, что в молекуле BeH<sub>2</sub> образовались две связи Be–H.

Таким образом, принципы построения молекулярных орбиталей многоатомных молекул такие же, как и для двухатомных, лишь более сложными становятся формы связывающих и разрыхляющих орбиталей. Выше приведена схема МО молекулы CH<sub>4</sub>. В ее электронной структуре полностью заняты электронами все четыре связывающие  $\sigma$ -орбитали ( $a_1, t_2$ ) и свободны все разрыхляющие орбитали ( $a_1^*, t_2^*$ ). Молекула CH<sub>4</sub> стабильна, суммарная энергия связей равна 1661,6 кДж/моль. В методе валентных связей молекула CH<sub>4</sub> описывается четырьмя двухэлектронными двухцентровыми связями ( $sp^3$ -гибридизация).

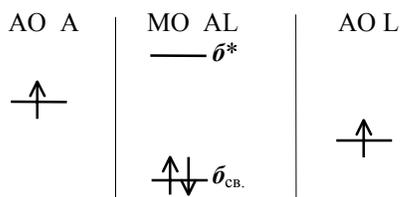
Согласно методу МО, восемь связывающих электронов молекулы CH<sub>4</sub> не одинаковы по энергии: два электрона  $a_1$  имеют более низкую орбитальную энергию (22,4 эВ), чем остальные шесть электронов  $t_2$  (13,2 эВ). Вместе с тем все четыре связи C–H в молекуле равноценны. Это можно объяснить следующим: каждая связывающая электронная пара (одна на  $a_1$ -МО и три на  $t_2$ -МО) вносит одинаковый вклад в каждую из четырех двухцентровых связей C–H, поэтому все четыре связи совершенно одинаковы, несмотря на то, что связывающие электроны имеют различную орбитальную энергию. Валентная 2s-орбиталь атома углерода вносит равные вклады (по 1/4 s-состояния в каждую из четы-

рех двухцентровых связей С-Н). Три валентные 2р-орбитали атома углерода также вносят равные вклады (по 3/4 р-состояния) в эти же связи. Данное положение близко к положению метода ВС о  $sp^3$ -гибридизации. Тогда  $sp^2$ -гибридное состояние означает, что в каждую из трех связей Э – Х s- орбиталь центрального атома вносит по 1/3 вклада, а р-орбитали вносят по 2/3 вклада. Соответственно, в  $sp$ -гибридную орбиталь s- и р-орбитали центрального атома вносят по 1/2 электронного состояния. Отсюда следует, что в общем случае в многоатомных молекулах связи являются многоцентровыми и носят делокализованный характер. И лишь в определенных условиях занятая двумя электронами валентная орбиталь может быть локализованной в пределах двухцентрового фрагмента. Чаще всего это наблюдается при взаимодействии атомов с большим различием в электроотрицательностях. Такие связи чаще всего наблюдаются в химии непереходных элементов.

В химии непереходных элементов большинство электронных взаимодействий можно свести к двух- и трехцентровым. Для атомов, использующих при образовании химических связей только s- и р-электроны различают следующие взаимодействия.

### 1. Ковалентные двухэлектронные двухцентровые связи (CV).

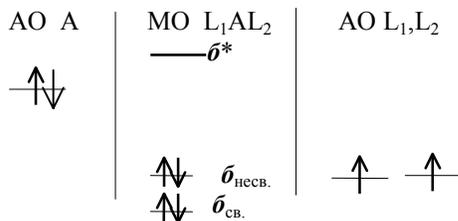
При образовании такой связи занятая неспаренным электроном валентная р-орбиталь центрального атома взаимодействует с занятой неспаренным электроном валентной орбиталью атома лиганда. Молекулярная орбиталь такого взаимодействия в двухцентровом фрагменте AL включает в себя одну связывающую орбиталь, занятую двумя электронами и одну вакантную разрыхляющую орбиталь. Кратность такой связи равна единице. Такие связи имеют большую энергию. Примером таких связей являются химические связи в молекулах  $SF_2$ ,  $PF_3$ .



### 2. Гипервалентные связи (HV).

При таких взаимодействиях образуются четырехэлектронные трехцентровые связи. При этом занятая неподеленной электронной парой валентная s-орбиталь центрального атома взаимодействует одновременно с двумя валентными орбиталями, занятыми каждая одним электроном, двух атомов лигандов  $L_1$  и  $L_2$ . Мо-

лекулярная орбиталь такого трехцентрового фрагмента содержит одну занятую парой электронов – связывающую орбиталь, одну занятую – несвязывающую орбиталь и одну вакантную – разрыхляющую орбиталь. Так как в трехцентровом фрагменте  $L_1 - A - L_2$  четыре валентных электрона размещаются на  $\sigma_{св.}$  и  $\sigma_{несв.}$ , а разрыхляющая орбиталь остается вакантной, связи HV остаются достаточно прочными, но они менее прочны, чем связи CV.



В зависимости от того, участвуют ли в образовании связей HV р-орбиталь атома А или его s-орбитали, различают соответственно **гипервалентные-1** (HV-1) и **гипервалентные-2** связи (HV-2). Примером соединений с связями HV-1 являются  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{ClF}_2^-$ ,  $\text{BrF}_4^-$ ,  $\text{IF}_6^-$ . Гипервалентные связи 2 характерны для соединений непереходных элементов, где центральный атом находится в высшей степени окисления ( $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_7$ ).

Центральный атом отдает на образование химической связи не только свои валентные р-орбитали, но и занятую неподеленной электронной парой валентную s-орбиталь. Особенностью гипервалентных связей является то, что для них характерно заселение электронами не только  $\sigma$ -связывающих орбиталей, но и соответствующих  $\sigma$ -несвязывающих орбиталей, причем в образовании этой орбитали валентные орбитали центрального атома участия не принимают. Электронный заряд этой орбитали остается локализованным на лигандах.  $\sigma$ -связывающая орбиталь занята другой электронной парой, которая является делокализованной между тремя атомами фрагмента  $L_1 - A - L_2$ . В исходном состоянии эта электронная пара принадлежит центральному атому. Отсюда при заполнении электронами молекулярных орбиталей  $\sigma_{св.}$  и  $\sigma_{несв.}$  в линейном фрагменте  $L_1 - A - L_2$  происходит перетекание электронной плотности от центрального атома А на лиганды. Иначе говоря, образуются гипервалентные связи по механизму дативного взаимодействия  $L_1 \leftarrow A \rightarrow L_2$ , где донором является неподеленная пара центрального атома, а акцептором – валентная групповая орбиталь ли-

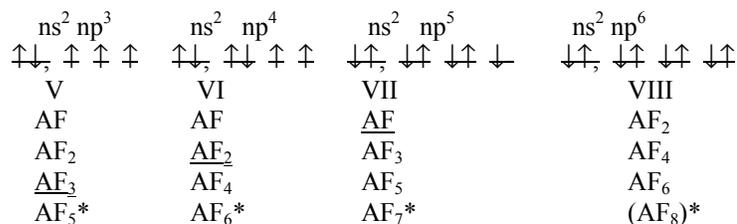
гандов. Поэтому лигандами могут быть только сильно электроотрицательные атомы: F, O, N и др. Так как центральный атом выступает в качестве донора электронов, то прочность гипервалентных связей должна уменьшаться по мере увеличения потенциала ионизации центрального атома. Этим объясняется тот факт, что ксенон образует много достаточно устойчивых соединений (более 200), а криптон имеет всего несколько малоустойчивых фторидов. Для аргона, неона и гелия до сих пор не получено устойчивых химических соединений.

Гипервалентные связи являются орбитально-дефицитными. Электроны вынуждены занимать более высоко лежащие несвязывающие орбитали, локализованные на лигандах. Поэтому энергия гипервалентных связей меньше, чем связей CV.

Для образования гипервалентных связей необходимо выполнение следующих условий:

1. Центральный атом должен взаимодействовать одновременно с двумя лигандами в трехцентровом линейном фрагменте.
2. Лиганды должны иметь высокое значение электроотрицательности, а s- и p-орбитали центрального атома должны иметь небольшие значения орбитальных энергий.

Рассмотрим фториды p-элементов V – VIII групп периодической системы. Валентные конфигурации атомов этих элементов и возможные фториды можно представить в следующем виде:



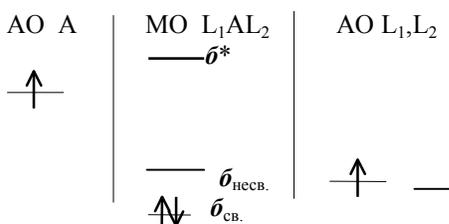
В схеме до горизонтальной черты в каждой группе располагаются фториды, в молекулярных структурах которых существуют только обычные двухцентровые двухэлектронные связи. Ниже черты – фториды с гипервалентными связями. Звездочками обозначены высшие фториды с HV-2 связями, т.е. связями, образованными с участием валентных ns-орбиталей. В круглых скобках соединение AF<sub>8</sub>, еще не полученное. Во всех фторидах инертных газов все связи с лигандами являются гипервалентными.

В нейтральных молекулах фторидов галогенов  $AF_3$  и  $AF_5$  одна связь  $A-F$  является двухэлектронной двухцентрковой, а остальные – трехцентровые четырехцентровые HV-1 связи ( $ClF_3$  и  $ClF_5$ ). Аналогично построены изоэлектронные им фторанионы  $SF_3^-$ ,  $SeF_3^-$ ,  $TeF_3^-$ ,  $SF_5^-$ ,  $TeF_5^-$  и др.

В молекулах тетрагалогенидов р-элементов шестой группы  $SF_4$ ,  $SeF_4$ ,  $TeF_4$  и в изоэлектронных им фторидных ионов  $ClF_4^+$ ,  $BrF_4^+$ ,  $IF_4^+$ ,  $PF_4^-$ ,  $AsF_4^-$ ,  $SbF_4^-$  – две связи являются двухэлектронными, двухцентровыми, а остальные являются гипервалентными.

### 3. Орбитально-избыточные связи

Орбитально-избыточные связи образуются при взаимодействии занятой неспаренным электроном валентной орбитали атома А с двумя валентными орбиталями двух атомов лигандов, занятыми одним электроном. При этом образуется двухэлектронные трехцентровые связи. Схема молекулярных орбиталей для таких связей содержит одну связывающую орбиталь, занятую двумя электронами, одну вакантную несвязывающую орбиталь и одну вакантную разрыхляющую орбиталь. Орбитально-избыточные связи обладают меньшей энергией, чем ковалентные связи. Классическим примером таких связей является химическая связь в бороводородах. В отличие от гипервалентных связей орбитальноизбыточные связи реализуются в угловом фрагменте  $L_1 - A - L_2$ .



### Ионная связь

При взаимодействии атомов с различной электроотрицательностью образуются молекулы с полярной химической связью.

По методу ВС электронная плотность смещается к более электроотрицательному атому, и молекула приобретает дипольный момент. Чем больше разность электроотрицательностей, тем более величина дипольного момента, тем более ионной становится химическая связь. Но в молекулах не бывает чисто ионной связи даже при взаимодействии

щелочных металлов с галогенами. Так, в NaCl ионность связи составляет около 80%. Но в кристаллах, в твердом состоянии существует много ионных соединений, в узлах кристаллических решеток которых находятся ионы. Такие явления, как электролитическая диссоциация, протекание электрического тока через расплавы ионных веществ, доказывают существование ионной связи и ионов. В кристаллах существование ионов энергетически выгодно, так как при образовании ионного кристалла выделяется энергия за счет образования более устойчивой кристаллической структуры. Затраты на дополнительную ионизацию и образование ионов компенсируются энергией, выделяющейся при образовании кристаллической решетки.

Природу ионной связи, а следовательно, структуру и свойства ионных соединений можно объяснить с помощью электростатической теории химической связи. Согласно этой теории, химическое взаимодействие трактуется как процесс образования ионов и последующего их электростатического взаимодействия. Способность элементов образовывать простые ионы обуславливается электронной структурой их атомов. Её можно оценить величиной потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону. Катионы легче всего образуют элементы с меньшими потенциалами ионизации (щелочные и щелочноземельные элементы). Образование же катионов других элементов в условиях обычных химических превращений маловероятно, так как это связано с затратой большой энергии на ионизацию атомов.

Вследствие высокого сродства к электрону простые отрицательные ионы легче всего образуют р-элементы седьмой группы. Выделением энергии сопровождается присоединение электронов к атомам O, S, C, некоторым другим элементам. Присоединение же последующих электронов с образованием многозарядных атомов вследствие отталкивания электронов энергетически невыгодно и требует уже затраты энергии.

*Пример:* Присоединение одного электрона к атому кислорода сопровождается выделением 1.47 эВ энергии, а присоединение второго электрона уже требует затраты 8.3 эВ.

Тем не менее такой подход оказался удачным для галогенидов щелочных металлов.

При образовании молекулы положительно и отрицательно заряженные ионы сближаются. По законам электростатики между ними действуют силы притяжения, описываемые законом Кулона. В то же время ионы не могут приблизиться друг к другу настолько, чтобы произошло слияние, вследствие сил отталкивания. На каком-то равновесном расстоянии  $r_0$  силы притяжения и отталкивания уравниваются,

и потенциальная энергия взаимодействия может быть выражена как сумма двух членов, один из которых обусловлен силами притяжения в соответствии с законом Кулона, а второй – силами отталкивания. Силы отталкивания действуют на близких расстояниях. Борн предположил, что силы отталкивания можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{отт.}} = \frac{B}{r_{ij}^n},$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами,  $n$  – показатель степени, обычно близкий к 9,  $B$  – коэффициент.

Отсюда

$$E_{\text{полн.}} = E_{\text{прит.}} + E_{\text{отт.}} = -\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}.$$

Если  $Z_i = Z_j = 1$ , то это выражение упростится и примет вид:

$$E_{\text{полн.}} = -\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}.$$

Коэффициент  $B$  можно оценить, если допустить, что при равновесном расстоянии  $r_0$  потенциальная энергия системы минимальна. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{полн.}}}{dr} &= \frac{e^2}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} \quad \text{или} \\ \frac{e^2}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} &= 0. \quad \text{Отсюда } B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}. \end{aligned}$$

Затем, подставив значение  $B$  в выражение для полной энергии, получим:

$$\begin{aligned} E_{\text{полн.}} &= -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2 r_0^{n-1}}{r_{ij}^n} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2}{nr_0} \quad \text{или} \\ E_{\text{полн.}} &= -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \end{aligned}$$

Данное выражение справедливо для одной молекулы. Чтобы получить выражение для всего кристалла, надо данное выражение умножить на

общее число ионов. Кроме того, надо учесть еще слагаемые, возникающие от сил притяжения и отталкивания более высокого порядка в результате действия второго, третьего и других соседних ионов в кристалле. Первый фактор легко учесть, если взять кристалл, содержащий по одному моллю ионов каждого типа. Второй фактор зависит от структуры кристалла. Его рассчитали для многих кристаллических решеток. Часто этот фактор или параметр называют **константой Маделунга**:

Кристалл	NaCl	CsCl	ZnS
Константа Маделунга	1,74756	1,76267	1,63806

С учетом вышесказанного выражение для энергии кристаллической решетки примет вид:

$$E_{\text{реш.}} = \frac{Z_i Z_j A N_A e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right),$$

где  $A$  – константа Маделунга,  $N_A$  – число Авогадро.

Величина  $n$  получается из уравнения для сжимаемости кристалла:

$$K = \frac{18r_0^2}{Ae^2(n-1)},$$

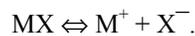
где  $K$  – сжимаемость.

Вычисленные с учетом сжимаемости энергии решеток можно улучшить, если учесть межэлектронное взаимодействие и нулевую энергию ионов:

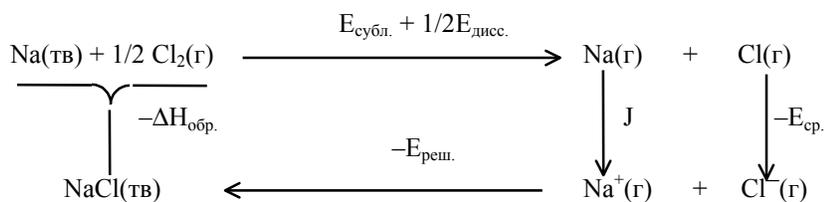
$$E_{\text{реш.}} = \frac{Z_i Z_j A N_A e^2}{r} + N_A B e^{-kr} - \frac{N_A C}{r^6} + N_A E_0,$$

где  $K$  и  $C$  – константы,  $E_0$  – нулевая энергия ионов.

Экспериментальная проверка электростатической модели может быть сделана непосредственно исследованием равновесия в парах вместе с определением энергии сублимации  $\text{MX}$ :



Можно провести проверку и косвенным путем, используя круговой процесс, называемый **циклом Борна – Габера**. Для хлорида натрия цикл Борна – Габера выглядит следующим образом:



Отсюда

$$E_{\text{реш.}} = \Delta H + E_{\text{субл.}} - 1/2 E_{\text{дисс.}} + J - E_{\text{ср.}}$$

где  $\Delta H_{\text{обр.}}$  – энтальпия образования,  $E_{\text{субл.}}$  – теплота сублимации,  $E_{\text{дисс.}}$  – теплота диссоциации,  $E_{\text{ср.}}$  – энергия сродства к электрону,  $J$  – потенциал ионизации.

Некоторые расчетные и экспериментальные результаты по определению энергий кристаллических решеток для галогенидов щелочных металлов приведены в таблице 5.12.

Как видно из таблицы 5.12, результаты эксперимента хорошо совпадают с расчетными.

Таблица 5.12

Расчетные и экспериментальные энергии кристаллических решеток для некоторых галогенидов

Соединение	$E_{\text{р}}$ , вычисленная, кДж/моль	$E_{\text{р}}$ , вычисленная по циклу Борна – Габера, кДж/моль	Экспериментальные данные, кДж/моль
LiF	1004,58	1015,88	
NaF	892,87	906,75	
LiCl	833,45	842,91	
NaCl	771,11	769,41	758,56
NaBr	730,53	734,29	736,38
NaI	685,76	689,52	694,54

### Направленность и ненасыщенность ионной связи

Электрические заряды ионов обуславливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав соединений. Ионы можно представить себе как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределены во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака по любому направлению. Иначе говоря, ионная связь, в отличие от ковалентной, характеризуется ненаправленностью.

Понятно, что взаимодействие друг с другом двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации силовых полей. В силу этого у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Следовательно, в отличие от ковалентной, ионная связь характеризуется еще и ненасыщаемостью.

### Структура ионных соединений

Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одинаковых ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов.

В отличие от ковалентных соединений, КЧ в чисто ионных соединениях не зависит от специфики электронной структуры элементов, а определяется соотношением размеров ионов. Так, при соотношении ионных радиусов в пределах 0.41-0.73 имеет место октаэдрическая координация ионов; при соотношении 0.73-1.37 – кубическая и т.д.

*Пример:* При взаимодействии  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{K}} = 0.98 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Cl}^-$  ( $r_{\text{A}} = 1.81 \text{ \AA}$ ) соотношение  $r_{\text{K}}/r_{\text{A}} = 0.54$ , возникает октаэдрическая координация. Соответственно, при взаимодействии  $\text{Cs}^+$  ( $r = 1.65 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Cl}^-$  соотношение  $r_{\text{K}}/r_{\text{A}} = 0.91$ , что соответствует кубической координации.

Подобная взаимная координация ионов достигается в соответствующих кристаллических решетках: простой куб  $\text{NaCl}$  и  $\text{CsCl}$  – объемно-центрированный куб. Таким образом, в обычных условиях ионные соединения представляют собой кристаллические вещества, и тогда для ионных соединений понятие молекул типа  $\text{NaCl}$  или  $\text{CsCl}$  теряет смысл, а весь кристалл можно рассмотреть как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов.

В реальных молекулах нет двух ионов с автономными (т.е. принадлежащими только им) электронными оболочками. В них электронная плотность не полностью смещена к наиболее электроотрицательному атому. Но картина распределения электронного облака близка к той, которая могла бы быть у идеальной ионной молекулы (рис. 5.11). Молекулы галогенидов щелочных металлов служат классическим примером ионных соединений.

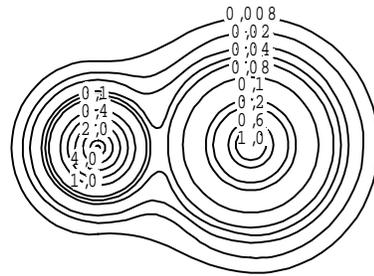


Рис. 5.11. Контурная диаграмма распределения электронной плотности в LiF

На основе представления об ионах в молекуле можно построить модель для расчета свойств такой молекулы. Наиболее простую модель мы рассмотрели – это модель сферических ионов. Исходя из такой модели, можно найти зависимость энергии взаимодействия ионов от расстояния между их центрами и построить потенциальную кривую.

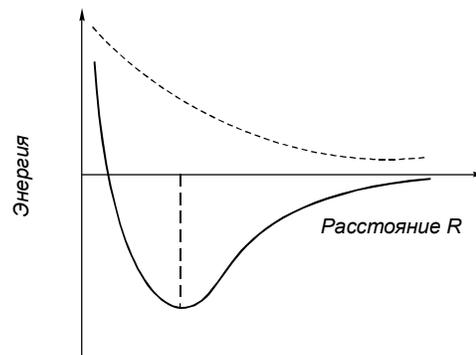


Рис. 5.12. Кривая зависимости энергии взаимодействия ионов от расстояния

Штриховая кривая – это зависимость энергии от расстояния взаимодействующих ионов (рис. 5.12).

Из модели сферических ионов мы часто используем понятие «ионный радиус». Но надо четко представлять себе, что скрывается за этим понятием. Как и в любом атоме, плотность электронного облака иона спадает до нуля только на бесконечности. Но уже на расстоянии 3-5 Å она практически равна нулю. Поэтому строго определенного радиуса у иона нет, и физическими опытами он не может быть установлен. Радиус иона – это понятие условное, но удобное. На практике измеряется межъядерное расстояние.

Можно условно разделить это расстояние  $r_e$  на две части и назвать одну из них радиусом катиона  $r^+$ , а другую – радиусом аниона  $r^-$ .

$$r_e = r^+ + r^-.$$

Но это деление не пополам, а исходя из определенных пропорций.

*Пример:* В молекуле KCl два иона:  $K^+$  и  $Cl^-$ . Предполагая, что чем больше эффективный заряд ядра, тем концентрированнее вокруг него электронное облако, тем меньше его радиус, т.е.  $r^+/r^- = z_{эфф}^-/z_{эфф}^+$ .

Зная, что  $r_{e(KCl)} = 2.667 \text{ Å}$ , и определив, что  $z_{эффK}^+ = 8.20$ , а  $z_{эффCl}^- = 6.06$ , находим  $r^+ = 1.132 \text{ Å}$ ,  $r^- = 1.534 \text{ Å}$ .

Зная радиусы ионов, можно найти межъядерное расстояние.

Модель сферических ионов является грубым приближением. Это видно, например, при расчете с ее помощью дипольных моментов молекулы. Считая точки расположения ядер центрами энергетических зарядов ионов и тем самым полюсами диполя, можно вычислить дипольный момент  $\mu$  для идеальной ионной молекулы MX.

$$\mu = r_e e,$$

где  $r_e$  – межъядерное расстояние;  $e$  – заряд электрона.

Сделав такой расчёт для молекулы NaCl, получим:

$$r_e = 2,3606 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,3606 \cdot 10^{-8} \text{ см}; e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл и } \mu = 11.3 \text{ D}.$$

Экспериментальное значение  $\mu = 9.002 \text{ D}$ . Расхождение объясняется тем, что в действительности не происходит полного переноса заряда от катиона к аниону, т.е. ионы продолжают действовать друг на друга. Влияние друг на друга близко расположенных противоположно заряженных ионов вызывает их **поляризацию**. При сближении ионов происходит смещение электронной плотности по отношению к ядру и возникает индуцированный дипольный момент  $\mu_{инд}$ .

Процесс поляризации является двухсторонним, т.е. поляризуемость ионов сочетается с их **поляризующим** действием. Поляризуемость ионов зависит от типа электронной структуры, заряда ядра и размера иона. Мы будем приближенно считать, что поляризация обусловлена деформацией внешней оболочки иона.

Поляризация минимальна у ионов с конфигурацией инертного газа и максимальна у ионов с 18 внешними электронами. Промежуточное значение поляризуемости – у ионов с незавершенной d-оболочкой.

По подгруппам сверху вниз поляризуемость растет. Это объясняется увеличением радиуса иона и усилением экранирования ядра внутренними слоями электронов.

Ион	$\alpha$	$r^3, \text{Å}^3$
$\text{Li}^+$	0.024	0.32
$\text{Na}^+$	0.187	0.92
$\text{K}^+$	0.888	2.35
$\text{Rb}^+$	1.493	18
$\text{Cs}^+$	2.57	4.67

Если данный элемент образует ионы различного заряда, то его поляризуемость будет тем меньше, чем больше его заряд, так как рост заряда ведет к уменьшению радиуса иона и упрочнению связи электронов с ядром ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ).

Поляризующее действие ионов также зависит от их типа, заряда и радиуса. Оно тем больше, чем больше заряд и меньше его радиус и чем устойчивее его электронная оболочка. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются ( $\text{Li}^+$ ). Поэтому, если данный элемент образует ионы различного заряда, то, чем больше заряд, тем больше их поляризующее действие ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ).

Ионы, имеющие большие размеры, сами сильно поляризуются, но слабо поляризуют.

Поляризация ионов смещает электронную плотность и приводит к уменьшению межъядерного расстояния и уменьшению дипольного момента, а следовательно, превращает ионную связь в ковалентную. Чем меньше поляризация иона, тем ближе соединения данного атома к ионному типу.

Поляризация оказывает большое влияние на свойства веществ. Поляризация ионов в молекуле (т.е. появление в ней доли ковалентной связи) увеличивает прочность молекулы.

Но не всегда молекулы с большой долей ковалентной связи прочнее, чем ионные соединения. Надо различать распад молекул на ионы и

атомы. Так, в молекуле  $\text{HgCl}_2$  содержится сильно поляризующийся ион  $\text{Hg}^{2+}$ , и молекула труднее распадается на ионы, а  $\text{CaCl}_2$  – легко распадается на ионы. В то же время  $I_{\text{Hg}} = 10.4$  эВ, а  $I_{\text{Ca}} = 6.1$  эВ. Поэтому  $\text{HgCl}_2$  легко распадается на атомы, а  $\text{CaCl}_2$  – нет.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллических решеток, т.е. снижает  $T_{\text{пл}}$ , и снижает тем сильнее, чем сильнее деформируется кристаллическая решетка.

*Пример:* Рассмотрим  $\text{RbF}$  и  $\text{TlF}$ . Радиусы ионов  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Rb}^+$  близки, но  $\text{Tl}^+$  сильнее поляризуется, чем ион  $\text{Rb}^+$ , а это приводит к тому, что  $T_{\text{пл}(\text{TlF})} = 327$  °С, а  $T_{\text{пл}(\text{RbF})} = 780$  °С.

Повышение температуры увеличивает поляризацию, так как увеличивается размах колебаний ионов, а тем самым сближение их и воздействие на электронные оболочки.

Чем сильнее поляризация, тем ниже температура диссоциации молекул (разложение молекул).

*Пример:*  $\text{CaI}_2$  разлагается при высоких температурах, а  $\text{AuI}_3$  разлагается при температуре 300-360 °С. Еще более низкая температура диссоциации  $\text{CuI}_2$  – это вещество не существует в обычных условиях.

Деформируемость электронной оболочки сказывается и на оптических свойствах веществ. Ведь поглощение или излучение света связано с возбуждением внешних электронов. У электронного перехода тем меньше энергия, чем более поляризуема молекула. Если молекула устойчива, то возбуждение требует высоких энергий (УФ). Если атом легко поляризуется, то возбуждение возникает при небольших затратах энергии (видимая часть спектра). Вещество окрашивается. Чем больше поляризация и поляризующее действие иона, тем сильнее окраска.

### Силы межмолекулярного взаимодействия

Молекулы, валентно насыщенные в обычном понимании, такие как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др., оказываются, взаимодействуют между собой. Силы притяжения между молекулами называются силами Ван-дер-Ваальса. Они возникают уже на довольно больших расстояниях (несколько ангстрем), о чем свидетельствует сжижение или конденсация газов. С другой стороны, то, что плотность жидкостей имеет вполне определенную величину, указывает на существование отталкивания молекул. Не будь отталкивания, молекулы сближались бы бесконечно в одно целое, и

плотность неограниченно возрастала. В жидкости или кристалле, построенном из молекул, притяжение сближает частицы до некоторого расстояния, на котором  $F_{\text{прит}} = F_{\text{отт}}$ .

Потенциальная кривая взаимодействия молекул имеет вид, приведенный на рис. 5.13.

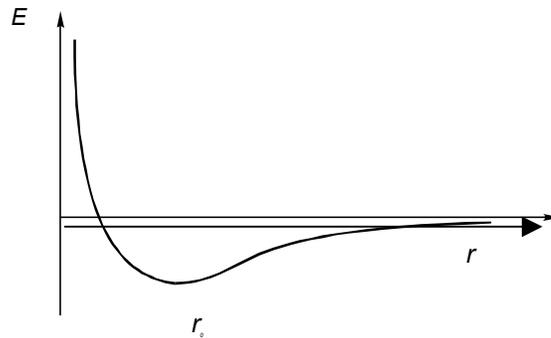


Рис. 5.13. Потенциальная кривая взаимодействия молекул

От потенциальной кривой двухатомной молекулы кривая взаимодействия молекул отличается только количественно. Глубина потенциальной ямы меньше, равновесное расстояние больше расстояния между атомами в молекулах (3-5 Å), энергия взаимодействия примерно в 100 раз меньше энергии химической связи.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить теплота испарения жидкостей или теплота возгонки кристаллов. Это количество энергии, расходуемое на превращение жидкости в пар при преодолении сил межмолекулярного притяжения. Например, для следующих веществ теплоты испарения имеют следующую величину:

Вещество	λ <sub>исп</sub> , кДж/моль
Ar	7.607
Kr	9.029
CH <sub>4</sub>	8.197
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14.63
H <sub>2</sub> O	40.66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	38.58

Если мы рассмотрим различные жидкости и их теплоты испарения, то увидим, что они различаются для различных жидкостей. Особенно

велики теплоты испарения у так называемых ассоциированных жидкостей. Это указывает на существование различных типов связи между молекулами.

Взаимодействие двух молекул на сравнительно больших расстояниях имеет характер возмущения электронного облака одной молекулы облаком другой молекулы. При этом энергия системы понижается на величину энергии возмущения, называемую энергией межмолекулярного взаимодействия. Как показывает квантово-механический расчет, эта энергия состоит из энергии возмущения первого порядка – так называемой электростатической (или **ориентационной**) и энергии возмущения второго порядка – **индукционной**, или **дисперсионной**.

1. Электростатическое или ориентационное взаимодействие (диполь-дипольное). Оно наблюдается при взаимодействии двух полярных молекул.

Электростатические силы аддитивны. В ионном кристалле, благодаря этому, энергия связи на пару ионов выше, чем в молекуле. Но ориентационное взаимодействие, в общем случае, не аддитивно, так как взаимная ориентация двух диполей мешает им ориентироваться относительно третьего.

2. Индукционное взаимодействие. Возникает при взаимодействии полярных молекул с неполярными. Полярная молекула действует на неполярную и вызывает в ней образование так называемого **индуцированного дипольного момента**. Индуцированный дипольный момент ( $\mu_{\text{инд}} = \alpha F$ , где  $F$  – напряженность поля,  $\alpha$  – поляризуемость молекулы) имеет то же направление, что и постоянный диполь. Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы понижает потенциальную энергию системы из двух молекул.

Энергия индукционного взаимодействия, как и ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния ( $u \sim 1/r^6$ ), но не зависит от температуры. Это связано с тем, что ориентация наведенного диполя не может быть хаотичной, она определяется направлением постоянного диполя.

Индукционное взаимодействие наблюдается при реакции инертных газов с водой, в растворах полярных веществ в неполярных растворителях, и оно значительно для молекул с легкой поляризуемостью. Индукционное взаимодействие не аддитивно. Это становится ясным, если рассмотреть неполярную частицу в поле действия симметрично расположенных диполей. Каждый из них, действуя сам, вызвал бы индукционный эффект, но совместное их действие создает два диполя, равных по величине и направленных противоположно.

3. На практике часто наблюдается взаимодействие неполярных молекул. Силы, действующие в этом случае, называются дисперсионными, а взаимодействие – дисперсионным. Дисперсионное взаимодействие можно рассмотреть на примере молекул инертных газов (они одноатомны). Грубо говоря, молекулу инертного газа можно представить в виде положительно заряженного ядра и отрицательно заряженного электрона, т.е. как полюса мгновенного диполя. Направление этого диполя меняется с частотой  $\nu = 10^{15}$  циклов в секунду. Поэтому атом не обладает дипольным моментом постоянного направления. В среднем дипольный момент атома равен нулю. Но при встрече двух атомов диполи ориентируются друг относительно друга, возникают микродиполи, которые и взаимодействуют. Это уменьшает потенциальную энергию системы на величину энергии дисперсионного взаимодействия.

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность – во всех молекулах есть движущиеся электроны. Оно – главный и практически единственный источник сил Ван-дер-Ваальса для неполярных молекул. Оно вносит вклад в энергию ионной связи в молекулах и кристаллах, оно аддитивно.

*Пример:* Для трех частиц общая энергия их взаимодействия  $U_{123}$  складывается из энергий попарного взаимодействия  $U_{12}$ ,  $U_{23}$ ,  $U_{13}$ :

$$U_{123} = U_{12} + U_{23} + U_{13}.$$

Силы межмолекулярного взаимодействия увеличиваются с увеличением поляризуемости молекул.

*Пример:*

Молекула	$T_{\text{кип}}, \text{K}$
He	269
Ne	264
Ar	185
Kr	152
Xe	108
Rn	65

С увеличением объема частиц увеличивается их поляризуемость, увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, растет  $T_{\text{кип}}$ .

Вклад различных эффектов в полную Ван-дер-Ваальсову энергию для некоторых веществ приведен в таблице 5.13.

Как видно из таблицы 5.13, наибольший вклад в силы межмолекулярного взаимодействия вносит дисперсионное взаимодействие. И

только в воде явно преобладают силы ориентационного взаимодействия, что указывает на их необычный характер.

Таблица 5.13  
Вклад различных видов взаимодействия в энергию Ван-дер-Ваальса

Вещество	$\mu, D$	$\alpha$	Вклад различных видов взаимодействия, кДж/моль			
			ориентационное	индукционное	дисперсионное	суммарное
Ar	0	1.63	0	0	8.49	8.49
CO	0.12	1.99	9	0	8.75	8.75
HCl	1.03	2.63	3.31	1.00	16.8	21.1
NH <sub>3</sub>	1.50	2.21	13.30	1.55	14.7	29.6
H <sub>2</sub> O	1.84	1.48	36.4	1.93	9.0	47.3

### Водородная связь

Сравнение теплот испарения таких жидкостей, как вода, спирты, карбоновые кислоты и другие, с теплотами испарения углеводородов ряда метана показало, что в воде, спиртах и кислотах межмолекулярное взаимодействие более сильное, чем в углеводородах (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>):

Вещество	$\lambda_{\text{исп}}$ , кДж/моль
CH <sub>4</sub>	8.197
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14.63
H <sub>2</sub> O	40.60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	38.58

Высокие теплоты испарения воды и спирта не могут быть объяснены лишь Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием (для которого  $E \approx 4$  кДж/моль). При исследовании свойств таких жидкостей обнаруживается объединение их молекул в димеры, тримеры и т.д. В этих жидкостях, кроме Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, существует еще специфическое взаимодействие, называемое **водородной связью**. Особенность его в том, что атом водорода, входящий в состав одной молекулы, образует вторую, более слабую связь с атомом в другой молекуле, в результате чего обе молекулы объединяются в комплекс.

Характерной чертой такого комплекса является так называемый **водородный мостик** –А – Н...В–. Расстояние между атомами в мостике больше, чем между атомами в молекуле.

Первоначально водородная связь трактовалась как электростатическое взаимодействие. Связи А–Н и В–R<sub>2</sub> – полярные, и считалось, что в мостике –А – Н...В– взаимодействие ориентационное. Но таким образом нельзя было объяснить высокие величины энергии связи и в некоторых случаях малые дипольные моменты:

$$\text{диоксан – фенол: } \mu = 0.3 \text{ Д, } E_{\text{св}} = 40 - 112 \text{ кДж.}$$

В настоящее время пришли к выводу, что большую роль в водородной связи играет донорно-акцепторное взаимодействие. Разработал эту теорию водородной связи Н.Д. Соколов. Согласно Соколову, при образовании водородной связи, кроме чисто электростатического эффекта, происходит делокализация электронного заряда, т.е. частичный перенос заряда от молекулы донора В–R<sub>2</sub> к молекуле акцептора R<sub>1</sub>–Н. В молекуле R<sub>1</sub>–Н связь полярная; электронная пара смещена к R, и на атоме водорода как бы освобождается s-орбиталь. А в молекуле В–R<sub>2</sub> в атоме В есть неподеленные пары электронов, или в той же молекуле R–Н в атоме А есть свободные электронные пары (H<sub>2</sub>O, HF, NH<sub>3</sub>). Поле действия протона велико, и поэтому неподеленная пара атома В притягивается к 1s-орбитали иона Н<sup>+</sup> и образует связь.

Рассмотренный механизм образования водородной связи требует, чтобы связь А–Н была легко поляризуема, а атом А имел большую электроотрицательность, а у В были неподеленные электронные пары.

Точные квантово-механические расчеты показывают, что при сближении молекул сначала начинается их взаимная поляризация, а затем идет перенос заряда, таким образом, ориентационное и индукционное взаимодействие способствует переносу заряда.

Водородная связь образуется не только между молекулами различных веществ, но и в молекулах одного и того же вещества H<sub>2</sub>O, HF, NH<sub>3</sub> и др. Это объясняет и отличие свойств этих веществ по сравнению с родственными соединениями. Так, для H<sub>2</sub>O температура кипения равна 100 °С, а если сравнить ее с родственными соединениями, то температуры их кипения сильно отличаются:

Вещество	T <sub>кип.</sub> , °С
H <sub>2</sub> O	+ 100
H <sub>2</sub> S	–60.8
H <sub>2</sub> Se	–41.5
H <sub>2</sub> Te	–18.0

HF – слабая кислота, а остальные галогеноводородные кислоты являются сильными.

Известна водородная связь внутри молекул, особенно в органических соединениях. Образованию ее способствует наличие в молекуле акцепторной группы А-Н и донорной группы В-В. В молекуле А-Н в качестве А выступает наиболее электроотрицательный элемент.

Образование водородной связи в полимерах, например, в пептидах, приводит к спиральной структуре. Подобные структуры имеет и ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота – хранитель кода наследственности.

### **Металлическая связь**

Металлы занимают около 83 мест в периодической системе. Металлы обладают теплопроводностью, электропроводностью, пластичностью, блеском. Эти свойства указывают на то, что в металлах тип химической связи отличается от ковалентных и ионных веществ. Одна из моделей, описывающих связь в металлах, была предложена в 1990 г. Лоренцем и Друде. Согласно этой теории металлы имеют ионный остов, а электроны свободно перемещаются по всему объему металла, т.е. ведут себя подобно электронному газу. Эта теория хорошо объяснила ковкость и пластичность металлов. Такая обработка металлов с изменением формы идет без разрушения кристалла, так как атомные плоскости как бы скользят одна по другой, потому что подвижный электронный газ смягчает перемещение положительных ионов, экранируя их друг от друга. Но эта теория не объяснила высокую прочность связи в металлах, высокую электропроводность металлов, температурную зависимость электропроводности, не объяснила теплоемкость металлов, их диамагнитные и парамагнитные свойства.

Метод валентных связей также не мог объяснить образование химической связи в металлах. Атомы в структуре металлов имеют высокие значения координационных чисел. Так, литий имеет кубическую объемноцентрированную кристаллическую решетку с координационным числом 8. По методу ВС для образования химической связи литию надо иметь восемь электронов, а у него всего один валентный электрон. Аналогично и для других металлов.

Наиболее точно описывает образование химической связи в металлах метод молекулярных орбиталей. Так как в кристалле металлов каждый атом окружен большим числом соседей, то, конечно, связи между атомами не могут быть локализованными.

Рассмотрим образование химической связи в кристалле лития. В образовании связи в литии принимают в основном 2s-орбитали, так как

2p-орбитали его лежат достаточно высоко (выше на 164 кДж/моль) и не заполнены электронами. Но 2s- и 2p-орбитали лития частично перекрываются (рис. 5.14).

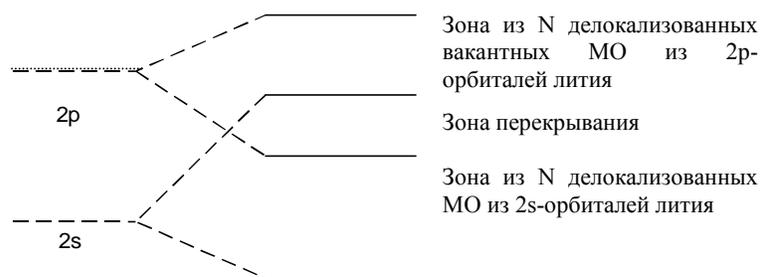


Рис. 5.14. Схема перекрывания зон в кристалле лития

При образовании молекулы  $\text{Li}_2$  возникают  $\bar{b}_{\text{св.}}$  и  $\bar{b}_{\text{разр.}}$  - молекулярные орбитали. Заполняется электронами только одна  $\bar{b}_{\text{св.}}$  орбиталь.

nAO Li MO Li<sub>n</sub> nAO Li

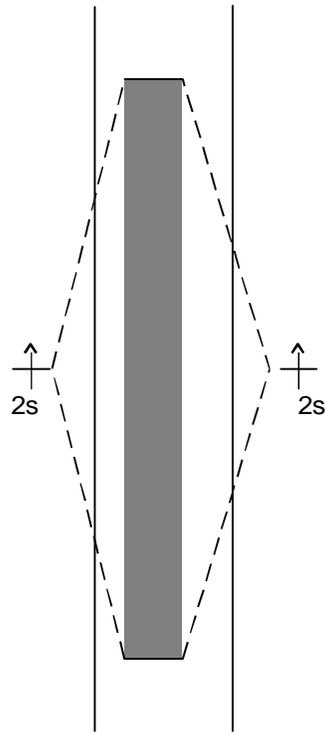


Рис. 5.15 Схема образования молекулярных орбиталей в кристалле лития

нов по всему объему металла.

2. В металлах нет щели между заполненными и незаполненными молекулярными орбиталями. Это приводит к тому, что даже при небольшом изменении энергии электроны могут перемещаться в незанятую зону.

Зона, которую занимают электроны, осуществляющие химическую связь, называется **валентной**. Зона, свободная от электронов, лежит выше валентной и называется зоной **проводимости**. В зависимости от

При образовании линейной группировки Li<sub>3</sub>, что вполне логично следует из кристаллической структуры лития, образуется третья МО. Эта МО является несвязывающей и располагается между МО молекулы Li<sub>2</sub>.  $\bar{b}_{\text{разрыхл.}}$ -орбиталь остается незанятой электронами. В группировке Li<sub>4</sub> имеются  $2\bar{b}_{\text{св.}}$  и  $2\bar{b}_{\text{разр.}}$ -орбитали. Расстояние между орбиталями еще больше уменьшается. И снова электронами заполняется только половина МО. При взаимодействии N атомных уровней лития образуется N молекулярных уровней, которые все больше и больше сближаются. В одном кубическом сантиметре металлического кристалла содержится  $10^{22} - 10^{23}$  атомов и образуется примерно столько же молекулярных энергетических уровней, различие в энергиях между которыми всего лишь  $10^{-22}$  эВ. Поэтому эти уровни образуют энергетическую зону (рис. 5.15). Так как литий имеет только один валентный электрон, то, согласно правилу Паули, заполняется только половина энергетических уровней в зоне.

Зона характеризуется двумя особенностями, которые определяют свойства металлического состояния:

1. Каждая молекулярная орбиталь охватывает весь кристалл, что приводит к возможности передвижения электро-

электронной структуры атомов и типа кристаллической решетки валентная зона и зона проводимости могут перекрываться, а могут и не перекрываться. При отсутствии перекрывания между зонами наблюдается разрыв, который называется **запрещенной зоной**.

В присутствии запрещенной зоны электроны уже не могут свободно перемещаться из валентной в зону проводимости. При ширине запрещенной зоны  $\Delta E = 0,1-3$  эВ вещество проявляет полупроводниковые свойства. В этом случае электроны могут переходить из зоны в зону при приложении определенной энергии. Если же ширина запрещенной зоны больше 3 эВ, электроны не могут перейти из зоны валентной в зону проводимости. Такие вещества называют изоляторами. В литии и других s-металлах первой группы валентная зона и зона проводимости образованы из ns-зоны, заполненной наполовину. Поэтому эти вещества всегда проявляют металлические свойства.

В металлическом бериллии на атомных уровнях находятся  $2s^2$  электроны, а это приводит к тому, что эти электроны займут все N молекулярных уровней валентной зоны. Тем не менее бериллий в свободном состоянии проявляет металлические свойства. В этом случае активную роль играют вакантные 2p-орбитали. 2p-зона перекрывается с 2s-зоной, и электроны могут свободно перемещаться из зоны в зону, обеспечивая металлические свойства бериллия (рис. 5.16).

Способность вещества проявлять металлические или неметаллические свойства определяется несколькими факторами: разностью орбитальных энергий в изолированных атомах, величиной постоянной кристаллической решетки, числом электронов, представляемых атомами.

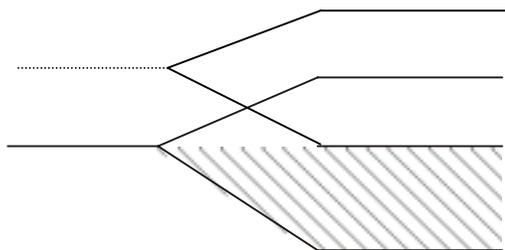


Рис. 5.16. Схема перекрывания зон в кристалле бериллия

Так, литий проявлял бы металлические свойства, даже если 2s- и 2p-орбитали не перекрывались. В кристалле лития p2s-зона заполнена

только наполовину. Переходные металлы проявляют металлические свойства вследствие неполного заполнения зон, возникающих из  $nd$ -орбиталей, а также благодаря перекрыванию  $d$ -зон с  $(n+1)s$ -зонами и  $(n+1)p$ -зонами. Показано, что в переходных металлах обобщена лишь небольшая часть валентных электронов, примерно 1 электрон/атом. Ниобий имеет концентрацию делокализованных электронов всего лишь 1,2 на один атом элемента. Остальные валентные электроны осуществляют направленные ковалентные связи между соседними атомами. Этим и объясняются высокие температуры плавления переходных металлов.

Увеличение давления уменьшает постоянные решетки и расширяет зоны. Можно полагать, что при очень больших давлениях все твердые тела будут обладать металлическими свойствами. Так, твердый водород при давлении несколько мегабар и температуре 4,2 К имеет металлическую проводимость.

Металлическая связь характерна только для конденсированного состояния. В газообразном состоянии все атомы связаны ковалентными связями.

Между ковалентной и металлической связью есть определенная аналогия, которая подтверждается распределением электронной плотности между атомными остовами. Для обоих типов связи в пространстве между ядрами сохраняется значительная электронная плотность. Но в ковалентной связи эти электронные мостики имеют строго определенное направление. В металлах же электронная плотность распределена по всем направлениям. Поэтому в решетке металла все атомы кристаллографически эквивалентны. Так как металлическая связь характеризуется дефицитом электронов, то порядок связи в металлах и интерметаллических соединениях может быть любым дробным числом. Интерметаллические соединения чаще всего не подчиняются правилам классической валентности. Их формульный состав нельзя предсказать из положения металлов в периодической системе.

### **Контрольные вопросы**

1. Каковы принципы, положенные в основу метода валентных связей?
2. Какие электроны принимают участие в образовании молекулярных орбиталей, согласно методу ВС?
3. Какие механизмы образования химической связи существуют согласно методу ВС?

4. Как определяют максимальную ковалентность атома?
5. Что понимают под незамкнутой и замкнутой оболочками? Приведите примеры молекул с замкнутой и незамкнутой оболочками.
6. Почему ковалентная связь является насыщаемой?
7. Чем определяется направленность химической связи?
8. Какая из молекул имеет большую энергию связи:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ ?
9. Какая частица, содержащая бор и водород, изоэлектронна с ионом аммония и метаном?
10. Почему сера может образовать шесть связей со фтором, а кислород – только две?
11. Где выше порядок связи углерод – углерод: в этилене или ацетилене?
12. В чем различие между степенью окисления и валентностью?
13. Как должны располагаться вокруг атома пять электронных пар, чтобы отталкивание было минимальным?
14. Какую геометрию имеют молекулы с  $sp^2$ -гибридным состоянием орбиталей центрального атома?
15. Что называется стерическим числом? Каково стерическое число молекул  $CO_2$ ,  $SF_4$ ,  $PF_5$ ?
16. Почему молекулы с кратной связью обладают «жесткостью» связи?
17. Какое свойство имеют длина и энергия связи для данной пары атомов?
18. В каких случаях атомы образуют кратные связи?
19. Какова геометрия молекулы  $SF_4$ ?
20. Почему связи атомов в молекуле  $HNO_3$  нельзя объяснить достаточно уверенно с помощью метода ВС?
21. Какое явление назвали «кошмаром ксенона»?
22. Какие положения лежат в основе метода молекулярных орбиталей?
23. Что означают символы  $\sigma$  и  $\pi$ , применяемые для обозначения симметрии молекулярных орбиталей?
24. Почему, согласно методу МО, возможно существование иона  $He_2^+$  и невозможно существование молекулы  $He_2$ ?
25. Какое расположение имеют молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул элементов второго периода, в атомах которых небольшая разница в энергиях s- и p-орбиталей?
26. Почему энергия связи в молекуле  $H_2$  значительно больше энергий связей в двухатомных молекулах других s-элементов первой группы?

27. Каждый атом бора имеет три валентных электрона. Почему в молекуле  $B_2$  не образуется тройная связь, как в молекуле азота?
28. Какие молекулы изоэлектронны молекуле азота?
29. Каким образом определяют ионность связи в методе МО?
30. Каким образом рассчитывают порядок или кратность связи в методе МО?
31. Каким образом по дипольному моменту молекулы можно оценить ионность связи?
32. Что понимают под термином «гибридизация» в методе МО?
33. Каким образом строится электронная формула молекулы?
34. Какие три типа ковалентной связи наблюдают для многоатомных молекул?
35. Почему для переходных элементов более характерны делокализованные связи, а для химии непереходных элементов – более или менее локализованные?
36. Какие связи называют гипервалентными? Почему эти связи менее прочны по сравнению с ковалентными связями?
37. Почему  $SnCl_2$  – твердое вещество с ионной кристаллической решеткой, а  $SnCl_4$  – вещество с молекулярной решёткой?
38. Как влияет поляризация на свойства веществ?
39. Какие явления подтверждают наличие ионной связи в веществах?
40. На каких расстояниях действуют силы межмолекулярного взаимодействия?
41. Какое взаимодействие вносит основной вклад в силы Ван-дер-Ваальса?
42. Каково влияние водородной связи на свойства веществ?
43. Почему галогены образуют молекулярные решетки, углерод и кремний – каркасные?
44. Почему ионные кристаллы хорошо растворяются в полярных растворителях?
45. Почему удобнее рассматривать химическую связь в металлах с помощью метода молекулярных орбиталей?
46. Почему алмаз диэлектрик, а свинец металл?
47. В чем заключается различие в строении металлов от строения полупроводников и диэлектриков?
48. На основании каких фактов можно сделать вывод о сохранении водородных связей в жидкой воде?
49. Какое влияние на электропроводность кремния оказывают примеси бора, фосфора?

50. Какое влияние на образование металлической связи оказывают параметры кристаллической решётки?

### Задачи

1. Объясните, почему для фосфора известна молекула  $\text{PF}_5$ , а для азота такая молекула не получена?

2. Предскажите относительную длину связи I – O в оксоани-онах  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_6^-$ .

3. Для каждого из нижеперечисленных случаев приведите пример химического соединения:

а) Двухатомная молекула с одним неспаренным электроном.

б) Трёхатомная молекула с двумя двойными связями.

в) Двухатомная молекула с частично ионной связью.

г) Двухатомная молекула с высоким ионным вкладом.

4. Предскажите геометрическую форму следующих молекул:

а)  $\text{SF}_2$ , б)  $\text{ClO}_2$ , в)  $\text{IF}_5$ .

5. Запишите электронную формулу молекулы  $\text{BF}$ .

6. Чему равен порядок связи в ионе  $\text{Li}_2^+$ ? Каковы магнитные свойства этого иона?

7. Какая из частиц имеет большую энергию связи –  $\text{NF}$  или  $\text{NF}^+$ ?

8. На молекулярной орбитали какого типа находится неспаренный электрон в ионе  $\text{HF}^+$ ? Чему равен порядок связи в этом ионе? Каковы его магнитные свойства?

9. В каком веществе сильнее выражен ионный характер связи: в  $\text{BaO}$  или  $\text{KI}$ ? Вычислите дипольные моменты этих молекул. Для расчёта используйте справочные данные.

10. Предскажите последовательность степени ионности связи в молекулах  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{IF}$ . В какой из них больший дипольный момент?

11. Какова гибридизация орбиталей в молекуле  $\text{SiH}_4$ ?

12. Какова гибридизация центрального атома углерода в ацетонитриле  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$ ?

13. Дайте описание электронного строения ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ , включая  $\pi$ -связи, в рамках теории метода ВС.

14. Почему дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  меньше, чем у молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ?

15. Какая из молекул: этан или этилен – должна иметь большую энергию ионизации? Объясните ответ.

16. Объясните, почему азот в свободном состоянии является газообразным веществом, а фосфор – твёрдым?

17. Приведите физические причины межмолекулярного взаимодействия в жидком аммиаке, иодоводороде, тетрахлориде углерода. При ответе используйте справочные данные по дипольным моментам.

18. Какая кристаллическая решётка (по типу связи) реализуется в следующих веществах: Fe, Si, AgBr, I<sub>2</sub>, Cu, S<sub>8</sub>, C, CO<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>?

19. Сравните значения валентности, степени окисления, координационного числа центрального атома в следующих соединениях: CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, NF<sub>4</sub><sup>+</sup>, BH<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>.

20. Постройте диаграмму энергетических уровней молекулы CO<sub>2</sub>. За счёт каких орбиталей центрального атома и орбиталей лигандов образуются молекулярные орбитали молекулы?

21. Для ксенона известны соединения со фтором и кислородом, например, XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub>, XeF<sub>6</sub>, XeO<sub>3</sub> и др. В этих соединениях наблюдаются гипервалентные трёхцентровые связи. Составьте схему молекулярных орбиталей молекулы XeF<sub>2</sub> и распределите валентные электроны по молекулярным орбиталям. Какова пространственная конфигурация молекулы XeF<sub>4</sub>, если она состоит из двух взаимно перпендикулярных линейных фрагментов F – Xe – F?

22. О каких типах химических связей свидетельствуют следующие данные:

Вещество	Ar	Si	Mg	NaCl
T <sub>пл.</sub> , К	83,1	683	923	1081
ΔH <sub>пл.</sub> , кДж/моль	1,17	46,5	8,96	28,5

Как влияет тип химической связи на температуру и теплоту плавления вещества?

23. Объясните, как изменяется ширина запрещённой зоны в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb. Сопоставьте это с изменением типа химической связи в данных веществах.

24. Объясните строение молекулы B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

25. Объясните различие величин межъядерных расстояний, энергий диссоциации в молекуле NO и ионе NO<sup>+</sup>.

#### Дополнительная литература

1. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высш. школа, 1977. С. 71-130.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высш. школа, 1978. С. 101-236.
3. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. С. 465-632.
4. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. С. 296.

5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. школа, 1977. С. 280.
6. Корольков Д.В. Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. СПб: Химия, 1992. С. 312.
7. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973. С. 228.
8. Картмелл Э., Фоулз Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979. С. 236.
9. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980. С. 384.
10. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. школа, 1977. С. 280.
11. Корольков Д.В. Основы неорганической химии. М.: Просвещение, 1982. С. 71-126.