

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

Теоретический раздел

Лекция

Строение вещества: атом, химическая связь и строение молекул

2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

2.1. Основные понятия

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие между ними силы определяются взаимодействием заряженных элементарных частиц – электронов и протонов. При изучении строения вещества принята естественная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем – строение состоящих из них молекул и немолекулярных веществ, то есть химическую связь между атомами.

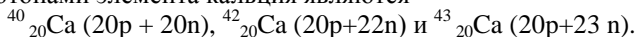
До конца XIX века полагали, что атом – неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности урана и некоторых других элементов (А. Беккерель, 1896 г.) и объяснение её расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона, как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г; Дж. Томсон, 1897 г.), доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка 10^{-6} нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка 10^{-1} нм (т.е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – протонов (p) и незаряженных частиц – нейтронов (n), имеющих примерно одинаковые массы (табл. 2.1). При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона – $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл = 1 ед. заряда.

Т а б л и ц а 2.1 – Свойства элементарных частиц

Частица (символ)	Местоположение в атоме	Относительный заряд	Относительная масса (а.е.м.)
Протон (p)	в ядре	+1	1,00728
Нейтрон (n)	в ядре	0	1,00867
Электрон (e)	в оболочке	-1	0,00055

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, равным его заряду Z. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относятся к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре (N), называются изотопами. Например, изотопами элемента кальция являются



Обратите внимание: состав ядра изотопа указывается цифрами перед символом элемента. При этом верхний индекс обозначает общее число протонов и нейтронов (нуклонов). Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют массовым числом (A). Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов $N = A - Z$. Сумма масс протонов и нейтронов атомного ядра всегда несколько больше, чем масса ядра. Например, масса ядра изотопа ${}^4_2\text{He}$, содержащего два протона и два нейтрона, составляет 4,001506 а.е.м., а сумма масс этих четырех нуклонов равна 4,031882. Разница (дефект массы) составляет 0,030376 а.е.м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна: $E = mc^2$.

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 неустойчивых (радиоактивных). Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения. Исследования, проведенные в конце XIX века и начале XX, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения микробъектов. На основе этих исследований была создана новая наука – квантовая (волновая) механика, в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной (корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.

Химические свойства атомов определяются их электронными оболочками, поэтому химикам необходимо знать строение этих оболочек; это, в свою очередь, означает необходимость описания состояния электронов в атоме. В основе квантовой теории электронного строения атома лежат рассматриваемые ниже экспериментальные данные. Атомный спектр является важнейшей характеристикой атома и отражает его внутреннее строение. Планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром и, согласно расчетам, через 10^{-8} с электрон должен упасть на ядро. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют линейчатый (дискретный) характер. Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, спектр атома железа насчитывает свыше 5 тысяч линий. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области спектра атома водорода имеется только 4 линии. Из этого следует, что атом может находиться в нескольких (многих) энергетических состояниях, но они не непрерывны, а прерывисты, то есть квантованы. Переход из одного состояния в другое происходит скачком. При

этом излучается или поглощается электромагнитное излучение определенной частоты и длины волны. Из электрохимических исследований, проведенных в первой половине 19-го столетия, стало очевидно, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или аноде при электролизе. В 1870 году Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им электроном. Заряд и масса электрона были определены позже Р. Малликоном (1909 г.): заряд $qe = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; а масса покоя электрона $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

В опытах по рассеянию α -частиц (He^{2+}) Э. Резерфордом было показано, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда, вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Диаметр ядра примерно в 10^5 раз меньше атома, а масса одного протона примерно в 2000 раз больше массы электрона.

Для объяснения особенностей спектров излучения нагретых тел немецким ученым М. Планком в 1900 г. была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света. Энергия кванта (E) пропорциональна частоте излучения (колебания) ν : $E = h\nu$, где E – энергия кванта (Дж); ν – частота, s^{-1} ; λ – длина волны излучения (см); $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ (Дж.с) – постоянная Планка (мера дискретности). Постоянная Планка – одна из фундаментальных постоянных, она входит во все квантово-механические соотношения. Согласно уравнению Планка энергия частицы может меняться на величины, кратные $h\nu$. Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое. Таким образом, происхождение линейчатых спектров можно объяснить как результат перехода электронов в атоме между дискретными состояниями, обладающими дискретными значениями энергии.

В дальнейшем В. Гейзенберг (Германия) истолковал взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств элементарных частиц в виде соотношения неопределенностей. Согласно этому принципу невозможно в данный момент времени точно определить местонахождение частицы и ее импульс $P = mv$:

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Современная теория строения атома была впервые предложена австрийским физиком Э. Шредингером (1925–1926), который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны. Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение

квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi$$

где \hbar – постоянная Планка; m – масса электрона; E – его полная энергия; U – потенциальная энергия, x, y, z – координаты; ψ – волновая функция электрона – амплитуда его волнового движения в трёхмерном пространстве.

При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию ψ . Точное решение уравнения получается для атома водорода или водородоподобных ионов, а для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции ψ^2 определяет вероятность обнаружения электрона на том или ином расстоянии от ядра атома. В связи с новыми представлениями о движении электронов в атомах в квантовой механике появляется новое понятие – атомная орбиталь.

Атомная орбиталь (АО) – область атомного пространства, в которой движется электрон; область наиболее вероятного нахождения электрона. Форму АО определяет траектория движения электрона. Атомная орбиталь характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы (изменяются скачками), они описываются с помощью квантовых чисел.

2.2. Квантовые числа

Состояние электрона в атоме описывают четыре квантовых числа, которые характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин (рис. 2.1.). При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, то есть изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии. **Главное квантовое число (n)** характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер энергетического уровня. Главное квантовое число имеет значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). Иногда энергетические уровни обозначают буквами K, L, M, N, \dots , которые соответствуют численным значениям 1, 2, 3, 4, ... Чем меньше n , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.



Квантовые числа

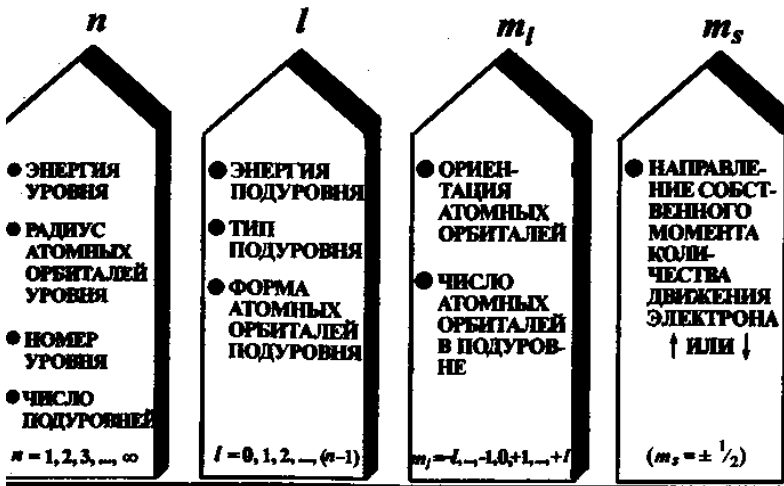


Рис.2.1. Характеристика состояния электрона в атоме

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму атомной орбитали, характеризует энергетический подуровень и принимает значения от 0 до (n-1), то есть n значений. Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

Электроны с одинаковым значением *l* образуют в атоме энергетический подуровень (рис.2.2.).

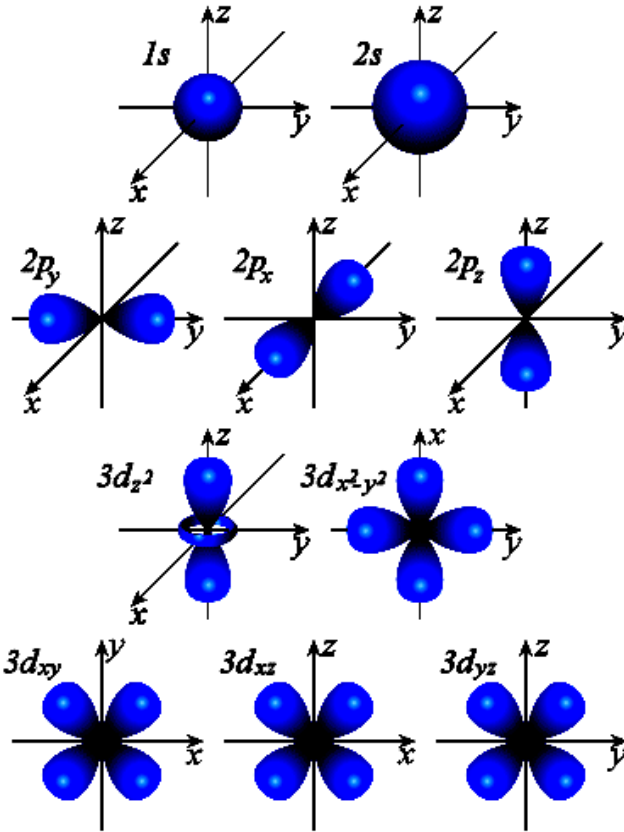


Рис. 2.2. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

Т а б л и ц а 2.2 – Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

n (энергетический уровень)	l (энергетический подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы. Решение уравнения Шредингера показало, что s-орбиталь ($l = 0$) имеет форму шара, p-орбиталь ($l = 1$) – форму гантели и т. д.. Для электронов первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали (s), для вто-

рого ($n = 2$) – две (s и p) и т. д. Таким образом, энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для $n = 1$ возможен только один подуровень с $l = 0$, для $n = 2$ – два с $l = 0$ и $l = 1$ и т. д. (табл. 2.2.).

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого $n = 1$ и $l = 0$, обозначают $1s$. Состояние $4p$ означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне ($n = 4$); форма орбитали соответствует гантели ($l = 1$) и т. д.

Магнитное квантовое число (m) – характеризует пространственную ориентацию орбитали. Оно зависит от орбитального квантового числа и принимает значения от $-l$ до нуля и от нуля до $+l$. Например, если орбитальное квантовое число равно 0 (s -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет одно значение (0), если орбитальное квантовое число равно 1 (p -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет три значения: -1 , 0 и $+1$, а если орбитальное квантовое число равно 2 (d -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет пять значений: -2 , -1 , 0, $+1$ и $+2$ и т. д. Таким образом, для каждого значения l имеется $(2l + 1)$ значений m . Все орбитали одного подуровня l обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга. Такие состояния электронов в квантовой механике называются вырожденными: p -состояние трехкратно вырождено, d -состояние – пятикратно и т. д.

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Дополнительное четвертое квантовое число – **спиновое (s)** ("spin" – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

2. 3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

Распределение электронов в многоэлектронных атомах по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

Принцип наименьшей энергии. Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей. Каждой атомной орбитали отвечает определенная энергия. Порядок следования АО по энергии определяется **двумя правилами Клечковского:**

1) энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма $(n + l)$ меньше.

Например, можно было бы предположить, что 3d-подуровень по энергии ниже, чем 4s. Однако, согласно правилу Клечковского, энергия 4s-состояния меньше, чем 3d, так как для 4s сумма $(n + l) = 4 + 0 = 4$, а для 3d – $(n + l) = 3 + 2 = 5$.

2) в случае, если сумма $(n + l)$ для двух подуровней одинакова (например, для 3d- и 4p-подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется электронами уровень с меньшим n . Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности: $4s - 3d - 4p$.

Например: ${}_{21}\text{Sc } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$.

Таким образом, с учетом правил Клечковского энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s \leq 5f \leq 6d < 7p$$

Примечание. Знак \leq означает, что энергии АО близки, так что здесь возможно нарушение правил Клечковского.

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома (рис.2.3.).

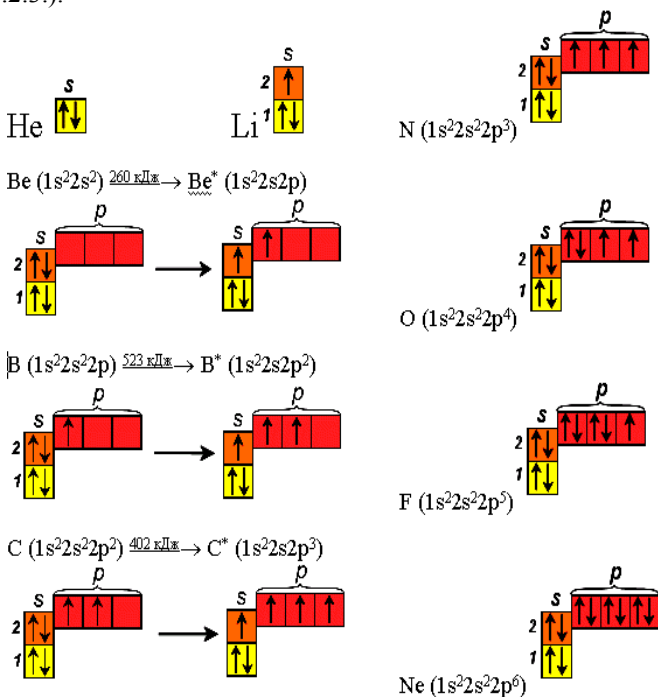


Рис.2.3. Распределение электронов по орбиталям в атомах гелия и элементов второго периода

Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом необходимо учитывать принцип Паули и два правила Гунда.

Принцип Паули определяет емкость АО: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами, т.е. для одной АО можно записать два возможных варианта её заполнения: одним электроном \uparrow и двумя электронами $\downarrow\uparrow$. При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаимозависимость между значениями n , l , и m определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне:

- на одной АО – 2 электрона;
- на подуровне l – $2(2l+1)$ электрона;
- на уровне n – $2n^2$ электронов.

Два правила Хунда (Гунда) описывают порядок заполнения электронами АО одного подуровня:

Первое правило: в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния (АО) таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна. При этом энергия системы минимальна.

Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются валентными.

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называются s-элементами, p-элементами, d-элементами и f-элементами. Найденные по описанным правилам формулы валентных электронов называются каноническими. В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, т.к. правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

1. Сущность химической связи

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции. Атомы, которым до стабильной конфигурации не хватает незначительного числа электронов или, напротив, у которых имеется небольшой их избыток, обычно образуют электрически заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т.е. атомы редко теряют или приобретают более трех электронов. Атом натрия, соединяясь с атомом хлора, теряет один наружный электрон и превращается в катион, а атом хлора приобретает этот электрон и становится анионом. Их внешние электронные оболочки становятся заполненными и содержат по восемь электронов. Катион и анион притягиваются, образуя натрий хлорид.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными. Валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать. Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться, и дальнейшее сближение становится невозможно. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер состояния, строго упорядочено. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль NaCl , в которой ион натрия Na^+ связан с ионом хлора Cl^- или хлорид кальция CaCl_2 с соотношением между ионами кальция Ca^{2+} и хлорид-ионами Cl^- 1:2. Как NaCl , так и CaCl_2 электрически нейтральны.

Другой распространенный тип связи – ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов

притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определёнными ориентациями атомных орбиталей (АО) в пространстве.

По мере изучения свойств веществ возникала необходимость их объяснения и описания. Прежде всего, требовал объяснения сам факт образования молекул и структурных единиц (СЕ) из атомов, т.е. природа и величина энергии притяжения атомов в веществах – энергия химической связи. Было установлено также особое свойство химической связи, которое можно определить как насыщаемость: атом в молекуле или СЕ обладает определенной валентностью и он может иметь небольшое число валентностей. Для свойств молекул и СЕ важно не только число тех или иных атомов в них, но и порядок расположения (теория строения А.М. Бутлерова), расстояния между атомами и геометрия молекул и СЕ (стереохимия – Вант-Гофф и Ле Бель). Наконец, вещества обладают определёнными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный момент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые должны быть объяснены с точки зрения их строения.

Представления о природе сил притяжения между атомами следовали за великими открытиями в физике: открытие закона всемирного тяготения – теория гравитационного взаимодействия атомов (Бергман и Бертолле); открытие электрических явлений – электрохимическая теория (Берцелиус); открытие электронов привело к развитию так называемых электронных теорий химических связей (Морозов, Коссель, Льюис, Писаржевский, Михайленко, Гейтлер и Лондон, Малликен и Гунд и др.).

Современная теория строения химических связей основана на квантово-механических представлениях о движении электронов в атомах, молекулах и других СЕ веществ; в ней доказано, что притяжение между атомами можно представить как электростатическое взаимодействие электронных облаков и положительно заряженных ядер.

Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. Энергия химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например: $H_2 = 2H$, $\Delta H^0 = E_{H-n} = 432$ кДж. В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой. Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

4. 2. Перекрывание атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей (рис.4.1.). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь.

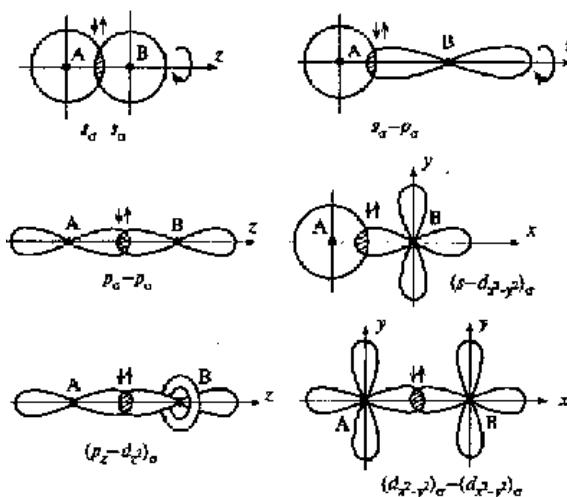


Рис. 4.1. Образование σ -связей

Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает структуру химической частицы.

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются π -связи(рис.4.2.).

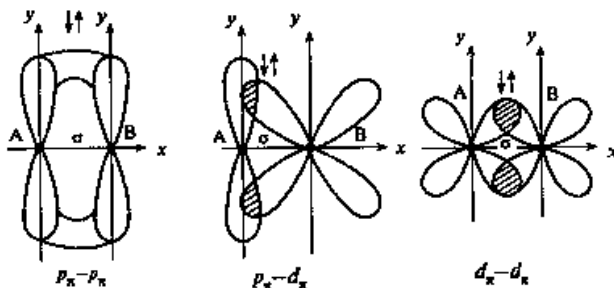


Рис. 4.2. Образование π -связей

Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, однако энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи. С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи. Число связей между атомами называется кратностью. Кратные связи:

Одинарная (σ) Двойная ($\sigma + \pi$) Тройная ($\sigma + \pi + \pi$)
 $F-FO=ON\equiv N$

Помимо σ - и π -связей, возможно образование еще одного вида связи - δ -связи (рис.4.3):

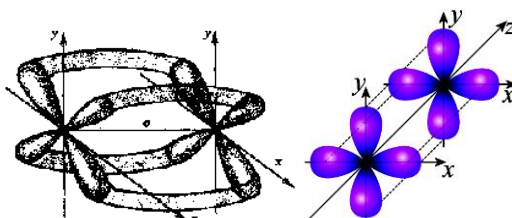


Рис. 4.3. Образование δ -связи

Обычно такая связь образуется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у атомов d- и f-орбиталей путем перекрывания их "лепестков" сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4-5. Например, в октахлородиренат(III)-ионе $[Re_2Cl_8]^{2-}$ между атомами рения образуются четыре связи.

4.3. Механизмы образования ковалентных связей

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, – один из главных факторов, который определяет не только тип, но и свойства этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.

Электроотрицательность элементов подчиняется периодическому закону: она растет слева направо в периодах и снизу вверх в главных подгруппах Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента. Она зависит от эффективного заряда ядра атома, который может изменяться под влиянием соседних атомов или групп атомов, типа атомных орбиталей и характера их гибридизации.

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются ковалентная и ионная связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi$) элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В.

С учётом приближительности диапазонов значений $\Delta\chi$ это можно представить в виде схемы:



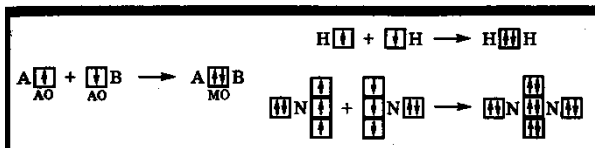
Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответ-

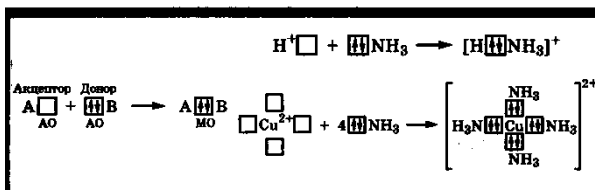
ствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

Механизм образования

ОБМЕННЫЙ



ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ



Состояние общих электронных пар в молекуле описывается для обычных связей σ -молекулярными орбиталями для кратных связей σ - и π -молекулярными орбиталями

Ковалентная связь характеризуется

- Сильным взаимодействием общих электронных пар с ядрами обоих соединяемых атомов
- Энергией связи $E_{\text{св}} = 100\text{--}1000$ кДж/моль
- Насыщенностью
- Кратностью
- Направленностью
- Сопряжением связей
- Степенью полярности
- Поляризуемостью

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная р-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле BF_3 перекрывается с р-орбиталью иона F^- , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе $[\text{BF}_4]^-$ все четыре ковалентные связи бор-фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из s- и р-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает d-орбитали, мо-

гут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl_2 образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные $3p$ -электроны. Кроме того, происходит перекрывание $3p$ -орбитали атом Cl-1 , на которой имеется пара электронов, и вакантной $3d$ -орбитали атома Cl-2 , а также перекрывание $3p$ -орбитали атом Cl-2 , на которой имеется пара электронов, и вакантной $3d$ -орбитали атома Cl-1 . Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl_2 является более прочной, чем молекула F_2 , в которой ковалентная связь образуются только по обменному механизму:

Молекулы	F_2	Cl_2	Br_2	I_2		
Энергия связи, кДж/моль			155	240	190	149

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

4.4. Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга. При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома - выравнивание их энергии и формы. **Гибридизация** – это смешивание и выравнивание атомных орбиталей по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу σ -связи. Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. В молекуле метана CH_4 существуют четыре связи $\text{C} - \text{H}$, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три p -и одна s -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются s -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химиче-

скую связь, имеются разные АО (s -, p -, d - или f -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО – это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрытие, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания (рис.4.4.).

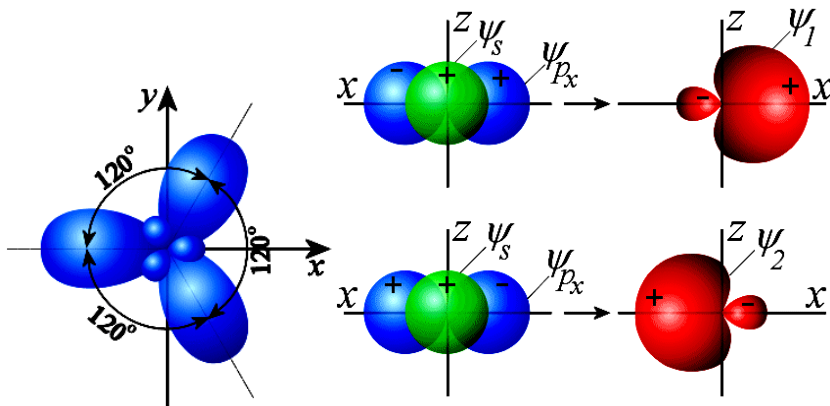


Рис. 4.4. Гибридные орбитали

Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
sp	линейная	180°	$BeCl_2$
sp^2	треугольная	120°	BCl_3
sp^3	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	CH_4
sp^3d	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	PCl_5
sp^3d^2	октаэдрическая	90°	SF_6

Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис.4.5.).

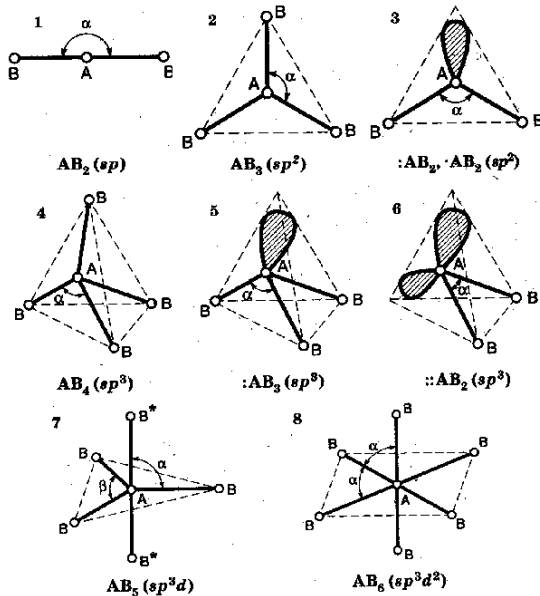


Рис. 4.5. Геометрия молекул по типу гибридизации

В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода (рис.4.6.). Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен $104,5^\circ$.

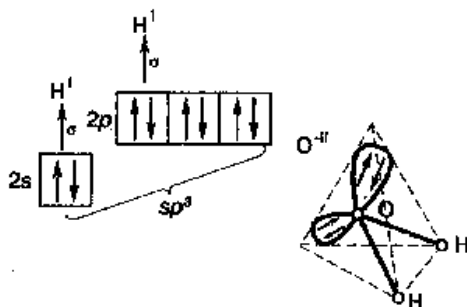


Рис. 4.6. Геометрия молекулы воды

Для предсказания типа гибридизации удобно использовать донорно-акцепторный механизм образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их степени окисления – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- находят центральный атом и определяют число σ -связей (по числу концевых атомов);
- определяют степени окисления атомов в частице;
- составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы.

Наличие π -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По

этой причине, например, валентный угол в молекуле NO_2 (sp^2 -гибридизация) увеличивается от 120° до 134° (рис.4.7.).

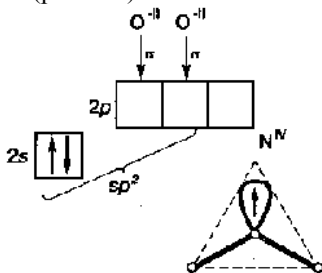


Рис. 4.7. Геометрия молекулы NO_2

Кратность связи азот–кислород в этой молекуле равна 1,5, где единица отвечает одной σ -связи, а 0,5 равно отношению числа орбиталей атома азота, не участвующих в гибридизации (1) к числу оставшихся активных электронных пар у атома кислорода, образующих π -связи (2). Таким образом, наблюдается делокализация π -связей (делокализованные связи – ковалентные связи, кратность которых не может быть выражена целым числом).

В случае sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2 гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы, равноценны, и поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любые из них. Однако sp^3d -гибридизации отвечает тригональная бипирамида, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны 120° , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны 90° . Эксперимент показывает, что неподеленные электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподеленной электронной пары является тетрафторид серы. Если центральный атом одновременно имеет неподеленные пары электронов и образует кратные связи (например, в молекуле XeOF_2), то в случае sp^3d -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов (H_2 , N_2 и т.д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент. Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподе-

ленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды. На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы NH_3 и NF_3 имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов (рис.4.8.).

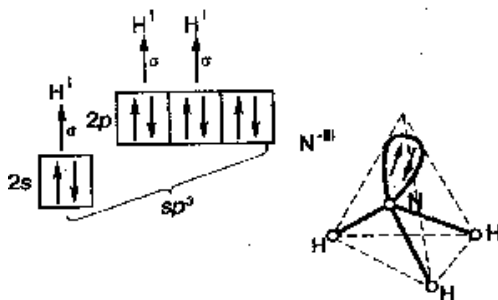


Рис. 4.8. Геометрия молекулы NH_3

Степени ионности связей азот –водород и азот –фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте NF_3 . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары.

Таким образом, метод ВС имеет следующие преимущества:

1. Соответствие метода химической традиции (молекула состоит из атомов, локализованная связь принадлежит паре атомов).
2. Простота описания сложных молекул с помощью схем ВС и структурных формул.
3. Возможность описания основных типов молекул и взаимодействий, валентности атомов.

Недостатки метода ВС:

1. Громоздкость, неэкономность математического описания.
2. Неверное описание свойств (магнитных, кратности связей, неполное описание геометрии) молекул простыми СВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем.
3. Преувеличение роли локализованных связей.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб.пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб.пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[и др.] –М.: Издат. Центр”академия”, 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
4. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
8. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
9. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна