

ЗАНЯТИЕ №5 «СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»

Вопросы к занятию:

1. Основные положения квантовой механики. Понятие о волновой функции, электронном облаке и атомной орбитале.
2. Уравнения Де-Бройля, Шредингера и принцип неопределенности Гейзенберга. Квантово-механическая модель атома.
3. Характеристики энергетического состояния электрона в системе квантовых чисел.
4. Принцип Паули, принцип минимума энергии и правило Гунда. Их использование для объяснения последовательности заполнения электронных оболочек атома.
5. Понятие о химической связи и механизме ее образования. Ковалентная связь и ее свойства: энергия, длина, насыщенность, направленность, полярность.
6. Метод валентных связей. Валентность атома и его координационно-насыщенное, валентно-насыщенное и валентно-ненасыщенное состояние.
7. Дипольный момент связи и ее поляризуемость. Ионная связь.
8. Понятие о гибридизации атомных орбиталей и виды гибридных состояний атома: sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d^2 , sp^2d .
9. Водородная связь, механизм образования и ее роль в процессах ассоциации.

§1. Сложность структуры атома. Ядерная модель Э. Резерфорда

В основе атомно-молекулярной теории строения вещества лежит представление о возможности разделения физического тела на малые части, каждая из которых сохраняет химические свойства тела. Эти части были названы молекулами.

Предполагалось, что молекулы сложного состава можно разделить на части, называемые атомами. Атомы в химических реакциях не изменяются. Если допустить существование движущихся атомов и молекул, то можно объяснить многие наблюдаемые на опыте свойства физических тел. При этом считалось, что опытные факты можно истолковать, считая атомы и молекулы точечными телами. Однако в конце XIX – начале XX в. были открыты явления, заставляющие сделать предположение о сложности строения атомов и молекул.

Изучение прохождения электрического тока через газы и растворы позволило обнаружить одну из составных частей атома и молекулы – электрон.

При изучении прохождения электрического тока через растворы электролита были открыты законы электролиза и введено представление о существовании положительного и отрицательного заряженных атомов или групп атомов – катионов и анионов.

Эти факты привели к мысли о том, что атом можно представить как сложное образование, состоящее из электронов и области, несущей положительный заряд. Возник вопрос об относительном расположении электронов и положительно заряженной остальной части атома.

В 1904 году В. Томсон и Д. Д. Томсон предложили модель строения атома. Атом представляет положительно заряженный шар, в котором вкраплены отрицательно заряженные электроны.

В том же году японский физик Х. Нагаока предложил иную модель строения атома: атом имеет строение, напоминающее строение планеты Сатурн с её кольцами спутников. Основная часть атома - положительно заряженный шар, вокруг которого по кольцевым орбитам вращаются электроны.

В 1906 – 1911 гг. в лаборатории Э. Резерфорда было изучено прохождение через фольгу дважды ионизированных атомов гелия – α -частиц. Оказалось, что область положительного заряда атома очень невелика по размерам, что противоречило модели В.

Томсона и Д. Д. Томсона. Э. Резерфорд использовал планетарную модель Х. Нагаоки. Однако он предложил в отличие от Нагаоки, что масса атома почти целиком сосредоточена в области положительного заряда. Эта область была названа ядром атома. Ядерная модель атома предложена Э. Резерфордом в 1911 г. Но она не могла объяснить факта устойчивости атома: ведь согласно законам электродинамики электроны должны были бы излучать электромагнитные волны, теряя кинетическую энергию и уменьшая свою скорость, пока не упадут на ядро.

В дальнейшем изучение строения атома развивалось по двум направлениям – исследование атомного ядра и электронной оболочки атома. Первая количественная теория простейшего атома водорода была разработана Н. Бором в 1913г.

В 1913 г. Н. Бор предложил модель атома водорода, исходя из гипотезы Резерфорда, дополненной новыми положениями:

1. Электрон может вращаться по определённым круговым орбитам, не излучая энергии.
2. Ближайшая к ядру орбита отвечает нормальному, наиболее устойчивому состоянию атома.
3. Поглощение и излучение атомом энергии происходят лишь при перескоке электрона с одной орбиты на другую.

§2. Начала волновой механики.

Открытия физики конца XIX - начала XX в. привели к выводу о том, что свет, который раньше рассматривался как пример волнового процесса, можно рассматривать как совокупность частиц (фотонов), обладающих механическими характеристиками движения – массой, энергией и импульсом. В 1900 г. М. Планком было предположено, что процесс излучения атомами световой энергии происходит не непрерывно, а порциями, квантами, величина которых зависит от частоты испускаемого света:

$$E = h \cdot \nu$$

В 1905 г. М. Планком показал, что масса тела связана с его энергией соотношением $E = mc^2$. Уравнения Планка и Эйнштейна дают возможность получить соотношение между массой фотона и длиной волны света, или частотой световых колебаний:

$$E = h\nu = mc^2 \qquad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, корпускулярно волновая природа присуща не только свету, но и любым другим микрочастицам. При этом длина волны, соответствующая данной частице:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

В 1927 г. Девиссон и Джермер обнаружили, что при дифракции электронов на никеле возникает дифракционная картина, сходная с дифракцией света на кристаллической решетке. Это явление получило название дифракции электронов. Оно считается экспериментальным доказательством существования волн де Бройля или корпускулярно-волнового дуализма электронов. В волновых свойствах электрона заложен один из принципов волновой механики.

Вторым является принцип неопределённости Гейзенберга (1925г.).

В механике наблюдение волнового процесса – периодического колебания сплошной среды – позволяет определить длину волны и скорость её распространения. Чем больше область пространства, в котором распространяется волна, тем точнее можно определить эти характеристики. Иначе обстоит дело при переходе к объектам микромира. Гейзенберг показал, что точное определение положения электрона на орбите и его

скорость не могут быть зафиксированы. Произведение неопределённостей положения (Δx) и скорости (Δp) никогда не может быть меньше, чем h/m_e :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{m_e}$$

или

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Промежуток пространства, в котором вероятность нахождения электрона велика, называется электронным облаком.

А часть околоядерного пространства, которая охватывает около 90% электронного облака, называется атомной орбиталью.

Представление об атоме с определёнными орбитами заменяется в волновой механике представлением о вероятном нахождении электрона в той или иной части атома. Оценка этой вероятности производится при решении уравнения Шредингера, описывающего движение электрона.

Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств Шредингер в 1925г. предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение выражение де Бройля ($\lambda = h/mv$), он получил новое уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой волновой функцией (ψ), соответствующей в этом уравнении амплитуде трёхмерного волнового процесса.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \nabla^2 \Psi + (E - U) \Psi = 0$$

E – полная энергия, U – потенциальная энергия электрона, $\nabla^2 \Psi$ – вторая производная

волновой функции по осям x, y, z $\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$

Особенно важное значение для характеристики состояния электрона имеет волновая функция ψ . Подобно амплитуде любого волнового процесса, она может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина ψ^2 всегда положительна. Причем чем больше значение ψ^2 в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь своё действие, т.е. его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе.

Более точным будет следующее утверждение: вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме ΔV выражается произведением $\psi^2 \Delta V$. Таким образом, сама величина ψ^2 выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства.

§3. Квантовые числа

Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет решения не при любых, а только при определённых значениях энергии. Решением этого уравнения являются 3 квантовых числа (n, l, m). Энергия электрона в реальном атоме квантована.

Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной главного квантового числа n , которое может принимать положительные целочисленные значения: 1, 2, 3, ... и т.д. Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определённым значением главного квантового числа, принято

называть энергетическим уровнем электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ на втором и т.д.

Главное квантовое число определяет и размеры электронного облака. Для энергетических уровней электрона в атоме (т.е. для электронных слоёв или оболочек), соответствующих различным значениям n , были приняты следующие буквенные обозначения:

| | | | | | | | |
|------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| Главное квантовое число n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Обозначение энергетического уровня | K | L | M | N | O | P | Q |

Не только энергия электрона в атоме не может быть произвольной. Произвольной не может быть и форма электронного облака. Она определяется орбитальным (побочное) квантовым числом l , которое может принимать значения от 0 до $(n - 1)$, где n – главное квантовое число. Различным значениям n отвечает разное число возможных значений l . Так, при $n = 1$ возможно только одно значение орбитального квантового числа $l = 0$, при $n = 2$ l может быть равно 0, 1, при $n = 3$ возможны значения $l = 0, 1, 2$.

Состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть энергетическими подуровнями электрона в атоме. Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

| | | | | |
|---------------------------------------|---|---|---|---|
| Орбитальное квантовое число l | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Обозначение энергетического подуровня | s | p | d | f |

Из уравнения Шредингера также следует, что и ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной: она определяется значением третьего, так называемого магнитного (азимутального) квантового числа m .

Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения, как положительные, так и отрицательные, в пределах от $+l$ до $-l$ через нуль. Так, для s-подуровня ($l = 0$) возможно только одно значение $m = 0$; для p-электронов ($l = 1$) возможны $m = 1, 0, -1$; при $l = 2$ (d-подуровень) возможны пять различных значений $m = 2, 1, 0, -1, -2$.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определёнными значениями квантовых чисел n, l, m , т.е. определёнными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название атомной электронной орбитали.

Электронные подоболочки обозначают по типам соответствующих им линий в атомных спектрах:

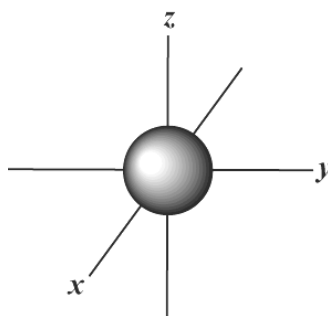
s-подоболочка названа по «резкой» s-линии – sharp;

p-подоболочка названа по «главной» p-линии – principal;

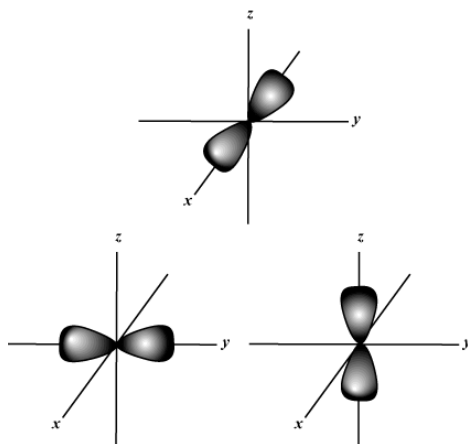
d-подоболочка названа по «диффузной» d-линии – diffuse;

f-подоболочка названа по «фундаментальной» f-линии – fundamental.

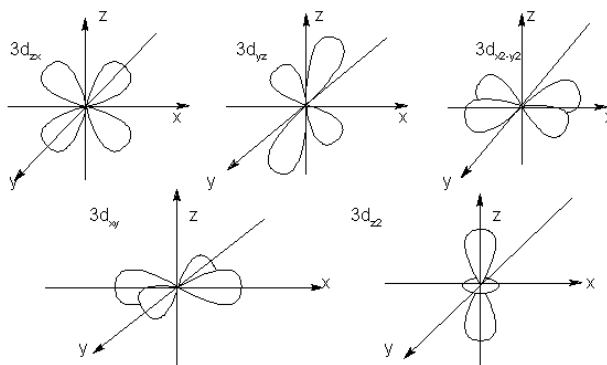
Поскольку s – состоянию соответствует единственное значение магнитного квантового числа ($m=0$), то любые возможные расположения s-электронного облака в пространстве идентичны.



Электронные облака, отвечающие р-орбиталям ($l = 1$), могут характеризоваться тремя различными значениями m : в соответствии с этим они могут располагаться в пространстве тремя способами. При этом три р-электронных облака ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления осей (p_x , p_y , p_z).



Для d-орбиталей ($l=2$) возможно уже пять значений магнитного числа m , соответственно, пять различных ориентаций в пространстве.



Исследования атомных спектров привели к выводу, что, помимо квантовых чисел n , l , m , электрон характеризуется ещё одной квантовой величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Эта величина получила название спинового квантового числа или просто спина; спин обозначают буквой s . Спин электрона может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Четыре квантовых числа – n , l , m , s – полностью определяют состояние электрона в атоме.

§4. Принципы заполнения атомных орбиталей электронами

Число электронов в атоме химического элемента определяется зарядом ядра, который равен порядковому номеру этого элемента в периодической системе Д.И.Менделеева. Распределение электронов в атомах подчиняется трём основным принципам.

Принцип минимума энергии. Электроны в невозбуждённом атоме распределяются по энергетическим уровням и подуровням так, чтобы их суммарная энергия была минимальна. Энергия электрона в атоме в основном определяется главным и орбитальным квантовыми числами, поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма $(n+l)$ является наименьшей (правило В.М.Клечковского). В соответствии с этим в многоэлектронном атоме наблюдается следующая последовательность: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 6p$. Эту последовательность можно представить в краткой форме: $E_{ns} < E_{(n-1)d} \approx E_{(n-2)f} < E_{np}$

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел.

Правило Гунда. В невозбуждённых атомах электроны в пределах данного подуровня занимают максимальное число свободных орбиталей, при этом суммарный спин максимален.

§5. Основные характеристики атомов элементов

Радиус атома. Размер атома не может быть определён точно, т.к. электронные орбитали атомов не имеют строго ограниченных контуров. Следовательно, речь может идти не об абсолютных размерах атомов, а только о размерах этих частиц в кристаллах и молекулах, т.е. об эффективных радиусах ($r_{ат}$). Эффективные радиусы атомов периодически изменяются в зависимости от заряда их ядра и числа электронов. В периоде с возрастанием заряда ядра атомные радиусы уменьшаются вследствие увеличения сил взаимодействия электронов и ядром. В группах атомные радиусы элементов, как правило. Возрастают сверху вниз, т.к. увеличивается число электронных слоёв в атомах элементов (таблица 1).

Таблица 1

Атомные радиусы некоторых атомов, пм

| Периоды | Группы элементов | | | | | | | |
|---------|------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| 1 | H 48 | | | | | | | He 122 |
| 2 | Li 155 | Be 113 | B 91 | C 77 | N 71 | O 66 | F 64 | Ne 160 |
| 3 | Na 189 | Mg 160 | Al 143 | Si 134 | P 130 | S 100 | Cl 95 | Ar 192 |
| 4 | K 236 | Ca 197 | Sc 164 | Ti 146 | V 134 | Cr 127 | Mn 130 | Fe 126 Co 125 Ni 124 |
| 5 | Cu 128 Rb 248 | Zn 139 Sr 215 | Ga 139 | Ge 139 | As 148 | Se 160 | Br – | Kr 198 |

Орбитальный радиус несвязанного атома рассчитывается квантово-химическими методами как расстояние от его ядра до максимума электронной плотности, относящегося к последней занятой электронной орбитали.

В группах для однотипных элементов при движении сверху вниз наблюдается закономерный рост орбитальных радиусов, что связано с увеличением числа электронных оболочек. В периодах при движении слева направо прослеживается, как правило, уменьшение орбитальных радиусов (таблица 2).

Таблица 2

Орбитальные радиусы некоторых атомов, пм

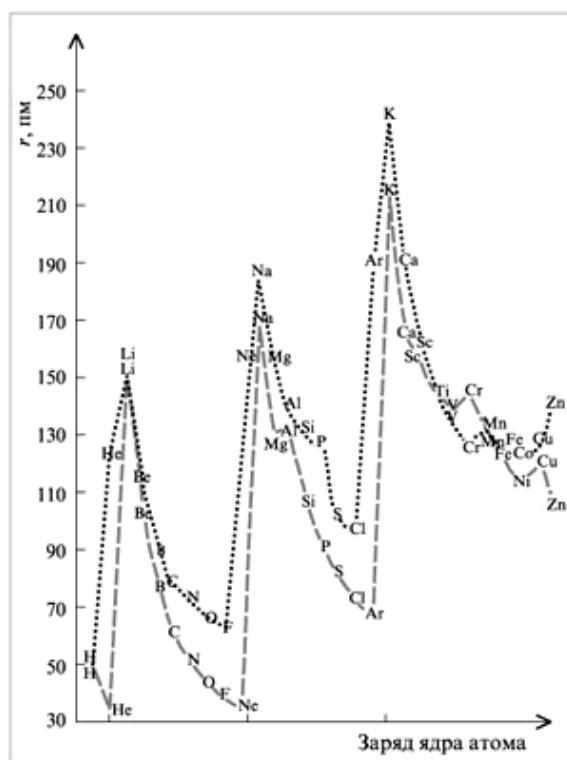
| Периоды | Группы элементов | | | | | | | |
|---------|------------------|----|-----|----|---|----|-----|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |

| | | | | | | | | |
|---|------------------------|------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| 1 | H 53 | | | | | | | He 29 |
| 2 | Li 159 | Be 104 | B 78 | C 60 | N 49 | O 41 | F 39 | Ne 35 |
| 3 | Na 171 | Mg 128 | Al 131 | Si 107 | P 92 | S 81 | Cl 73 | Ar 66 |
| 4 | K 216 | Ca 169 | Sc 157 | Ti 148 | V 140 | Cr 145 | Mn 128 | Fe 123 Co 118 Ni 114 |
| 5 | Cu 119 Rb 229 | Zn 107 Sr 184 | Ga 125 | Ge 109 | As 99 | Se 91 | Br 84 | |

Отклонение от такого закономерного уменьшения орбитальных радиусов наблюдается, например, при переходе от Mg к Al и объясняется тем, что последний электрон в атоме Al уже занимает $3p$ -орбиталь, а это способствует увеличению орбитального радиуса. Аналогичное возрастание орбитального радиуса атома по той же причине происходит и при переходе от Zn к Ga. Приводимые ниже радиусы связанных атомов (атомные, металлические) найдены путем деления пополам кратчайших межатомных расстояний в кристаллических структурах простых веществ с координационным числом 12. При других значениях координационные числа в соответствующие данные внесены необходимые поправки. Обратим внимание, что в кристалле радиус атома гелия намного больше аналогичного для атома водорода. Объяснить это можно, если принять во внимание запрет на перекрывание атомных орбиталей для атомов гелия и отсутствие такого запрета для атомов водорода. На рисунке 5.1 сопоставлены орбитальные и атомные радиусы атомов, приведенные в таблицах 1 и 2.

Рисунок 5.1

Графическое сравнение орбитальных (пунктир) и атомных (точки) радиусов атомов



Энергия ионизации. $E_{\text{и}}$ – это энергия отрыва электрона от атома элемента с образованием катиона: $\text{Э} - \bar{e} \rightarrow \text{Э}^+$ (кДж/моль). В периоде наибольшую $E_{\text{и}}$ имеют элементы IА группы (щелочные металлы), т.к. в атомах этих элементов на внешнем энергетическом уровне находится 1 электрон, который значительно удалён от ядра. Поэтому характерной особенностью щелочных металлов является склонность к отдаче электронов (металлические свойства). В пределах каждой группы А энергия ионизации уменьшается сверху вниз, что свидетельствует о большем взаимодействии между ядром и электронами. В группах Б (d-элементы), за исключением IIБ, изменение энергии ионизации носит обратный характер – она увеличивается сверху вниз.

Различают первую, вторую, третью и т. д. энергии ионизации атома. **Первая энергия ионизации** – это минимальная энергия, необходимая для удаления первого электрона из основного состояния атома. **Вторая энергия ионизации** – минимальная энергия, необходимая для удаления второго электрона из основного состояния однозарядного катиона. Аналогично определяются **третья** и **последующие энергии ионизации атома**. Очевидно, что для удаления второго электрона необходимо затратить больше энергии, чем для удаления первого электрона. Этот факт объясняется тем, что второй электрон приходится удалять уже из однозарядного катиона. Рассмотрим первые энергии ионизации для некоторых элементов периодической системы Д.И.Менделеева (таблица 3).

Таблица 3

Первые энергии ионизации некоторых атомов, МДж/моль

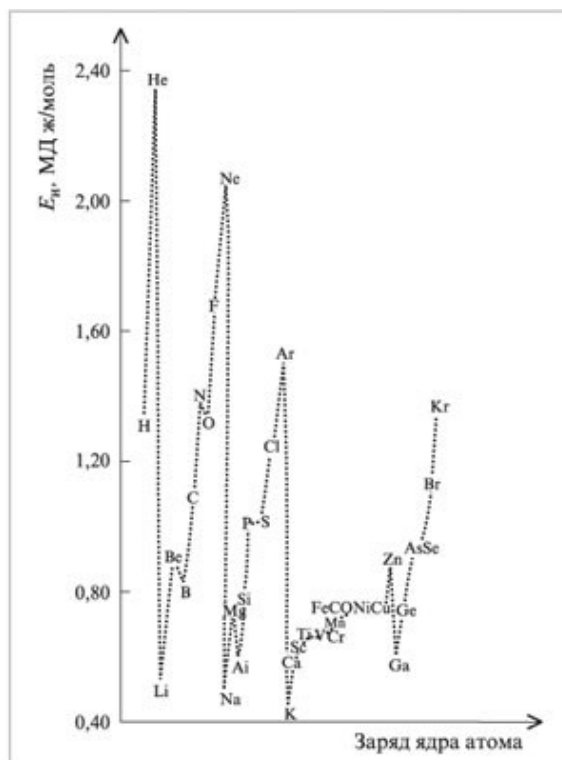
| Периоды | Группы элементов | | | | | | | |
|---------|------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| 1 | H 1,31 | | | | | | | He 2,37 |
| 2 | Li 0,52 | Be 0,90 | B 0,80 | C 1,09 | N 1,40 | O 1,31 | F 1,68 | Ne 2,08 |
| 3 | Na 0,49 | Mg 0,74 | Al 0,58 | Si 0,79 | P 1,01 | S 1,00 | Cl 1,25 | Ar 1,52 |

| | | | | | | | | |
|---|--------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| 4 | K 0,42 | Ca 0,59 | Sc 0,63 | Ti 0,66 | V 0,65 | Cr 0,65 | Mn 0,72 | Fe 0,76 Co 0,76 Ni 0,74 |
| 5 | Cu 0,74 Rb 0,40 | Zn 0,91 Sr 0,55 | Ga 0,58 | Ge 0,76 | As 0,94 | Se 0,94 | Br 1,14 | Kr 1,35 |

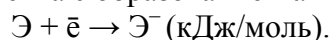
Анализ первых энергий ионизации атомов показывает, что в целом наблюдается закономерность роста этих величин в периодической таблице при движении слева направо и снизу вверх. Имеются и объяснимые исключения. Например, энергия ионизации атома Be (0,90) выше аналогичной характеристики атома B (0,80). Этот факт легко объяснить, если принять во внимание, что третий электрон во втором электронном слое атома B помещается уже на $2p$ -орбиталь. Здесь сказывается взаимное отталкивание этого электрона и находящихся в предыдущем электронном подслое. Аналогичное исключение наблюдается и при переходе от Mg к Al. На рисунке 5.2 графически представлены первые энергии ионизации атомов первых 36 элементов периодической системы Д.И.Менделеева.

Рисунок 5.2

Графическое представление первых энергий ионизации атомов от водорода до криптона



Энергия сродства к электрону. $E_{\text{ср}}$ — это энергия присоединения электрона к электронейтральному атому элемента с образованием аниона:



Она возрастает у элементов в пределах периода слева направо, достигая максимума у галогенов. У элементов группы А сверху вниз наблюдается уменьшение энергии сродства вследствие существенного увеличения радиуса. У элементов группы Б наоборот.

При анализе данных в таблицы 4 можно заметить как положительные, так и отрицательные значения сродства атомов к электрону. Отрицательные значения сродства показывают, что для присоединения еще одного электрона к атому энергию необходимо затратить.

Таблица 4

Сродство атомов к электрону, кДж/моль

| Периоды | Группы элементов | | | | | | | |
|---------|------------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|----------------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| 1 | H 73 | | | | | | | He < 0 |
| 2 | Li 16 | Be < 0 | B 27 | C 122 | N < 0 | O 141 | F 328 | Ne < 0 |
| 3 | Na 53 | Mg < 0 | Al 43 | Si 134 | P 72 | S 200 | Cl 328 | Ar < 0 |
| 4 | K 48 | Ca < 0 | Sc 18 | Ti 8 | V 51 | Cr 64 | Mn < 0 | Fe 16 Co 64 Ni |

| | | | | | | | | |
|---|-----------------------|------------------------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | | | | 112 |
| 5 | Cu 119 Rb 47 | Zn < 0 Sr < 0 | Ga 30 | Ge 107 | As 78 | Se 195 | Br 325 | Kr < 0 |

Относительная электроотрицательность (ОЭО). Это величина, характеризующая относительную способность атома элемента притягивать к себе общие электроны в молекуле. Используют различные количественные оценки электроотрицательности атома, например полусумму его сродства к электрону и потенциала ионизации (метод Малликена) (таблица 5).

$$\chi.O = \frac{E_e + A_{\text{ио}}}{2}$$

Таблица 5.

Относительные электроотрицательности атомов в виде полусуммы сродства к электрону и потенциала ионизации

| Период | Группы элементов | | | | | | | |
|--------|--------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| 1 | H 2,1 | | | | | | | He |
| 2 | Li 0,97 | Be 1,47 | B 2,01 | C 2,50 | N 3,07 | O 3,50 | F 4,10 | Ne |
| 3 | Na 1,01 | Mg 1,23 | Al 1,47 | Si 1,47 | P 2,1 | S 2,6 | Cl 2,83 | Ar |
| 4 | K 0,91 | Ca 1,04 | Sc 1,20 | Ti 1,32 | V 1,45 | Cr 1,56 | Mn 1,60 | Fe 1,64 Co 1,70 Ni 1,75 |
| 5 | Cu 1,75 Rb 0,89 | Zn 1,66 Sr 0,99 | Ga 1,82 | Ge 2,02 | As 2,20 | Se 2,48 | Br 2,74 | Kr |

Существуют и другие подходы к определению электроотрицательности. Так, первой и наиболее известной является шкала Л.Полинга, полученная из термохимических данных и предложенная в 1932 г. За начало отсчета в этой шкале произвольно принята величина электроотрицательности наиболее электроотрицательного элемента фтора, $\chi(F) = 4,0$ (таблица 6).

Таблица 6.

Электроотрицательности атомов в стабильных степенях окисления по Полингу

| Период | Группы элементов | | | | | | | |
|--------|------------------|----|-----|----|---|----|-----|------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| 1 | H | | | | | | | He |

| | | | | | | | | |
|---|------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| | 2,1 | | | | | | | |
| 2 | Li 1,0 | Be 1,5 | B 2,0 | C 2,5 | N 3,0 | O 3,5 | F 4,0 | Ne |
| 3 | Na 0,9 | Mg 1,2 | Al 1,5 | Si 1,8 | P 2,1 | S 2,5 | Cl 3,0 | Ar |
| 4 | K 0,8 | Ca 1,0 | Sc 1,3 | Ti 1,5 | V 1,6 | Cr 1,6 | Mn 1,5 | Fe 1,8 Co 1,8 Ni 1,8 |
| 5 | Cu 1,9 Rb 0,8 | Zn 1,6 Sr 1,0 | Ga 1,6 | Ge 1,8 | As 2,0 | Se 2,4 | Br 2,8 | Kr |

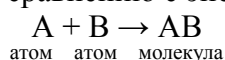
Электроотрицательность элементов периодической системы, как правило, последовательно возрастает слева направо в каждом периоде. В пределах каждой группы, за несколькими исключениями, электроотрицательность последовательно убывает сверху вниз. С помощью электроотрицательностей можно охарактеризовать химическую связь. Чем больше разница электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем больше степень ионности этой связи. Связи при разности электроотрицательностей атомов больше 2,1 могут считаться чисто ионными (по данным других научных источников, 50%-й ионности связи соответствует разность электроотрицательностей атомов, равная 1,7). Связи с меньшей разностью электроотрицательностей атомов относят к полярным ковалентным связям. Чем меньше разность электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем меньше степень ионности этой связи. Нулевая разность электроотрицательностей атомов указывает на отсутствие ионного характера у образованной ими связи, т. е. на ее сугубую ковалентность. Электроотрицательность атома, по-видимому, зависит и от степени его окисления.

Так, для трех оксидов хрома: Cr^{+2}O , $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$, Cr^{+6}O_3 – наблюдается изменение их характера от основного (CrO) через амфотерный (Cr_2O_3) до кислотного (CrO_3). Один и тот же элемент – хром – в CrO ведет себя как типичный металл, в Cr_2O_3 – как амфотерный металл, а в CrO_3 – как типичный неметалл. При составлении химических формул соединений следует учитывать, что более электроотрицательные элементы помещаются правее, например, H_2S , OF_2 , SiBr_2F_2 .

§6. Химическая связь

Химическая связь – это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Основным условием образования химической связи является понижение общей энергии E многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов, т.е.



$$E_{AB} < E_A + E_B$$

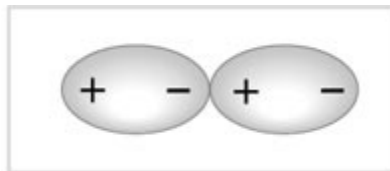
Различают 3 типа химической связи: ковалентная, ионная и металлическая.

Соединения с металлической связью имеют два важных отличия от ионно-ковалентных соединений: высокая электро- и теплопроводность, металлы – кристаллические вещества (исключение – ртуть).

Межмолекулярные связи (взаимодействия) носят как электростатический, так и донорно-акцепторный характер (орбитальное связывание). Среди межмолекулярных взаимодействий можно выделить *диполь-дипольное*. Очевидно, что два диполя будут ориентироваться относительно друг друга противоположными полюсами (рисунок 5.3).

Рисунок 5.3

Схема диполь-дипольного взаимодействия

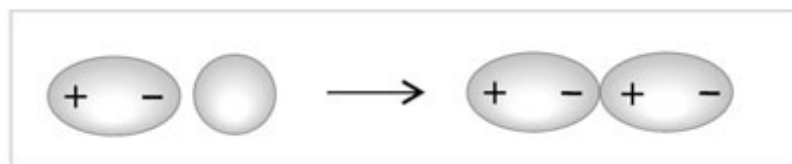


Наиболее ярким примером диполь-дипольного взаимодействия является водородная связь: $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H}$.

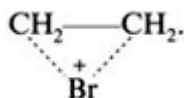
Другой тип межмолекулярного взаимодействия – *индукционное*. Любой диполь, безусловно, оказывает электростатическое воздействие на рядом находящиеся неполярные молекулы, вызывая их поляризацию (рисунок 5.4).

Рисунок 5.4

Схема индукционного взаимодействия



Например, неполярная молекула брома, подходя к π -облаку молекулы этилена, поляризуется так, что атакующим центром оказывается атом брома с частично положительным зарядом на нем. Об этом свидетельствует образование промежуточного бромониевого катиона:



Возможно межмолекулярное взаимодействие и между совершенно неполярными молекулами. Мы привыкли рассматривать электронную плотность как нечто неизменное во времени. Однако электронная плотность, как и атмосфера Земли, подвержена колебаниям (флуктуациям). Смещение электронной плотности у одного атома (образование мгновенного диполя) вызовет соответствующее смещение и у другого (рисунок 5.5).

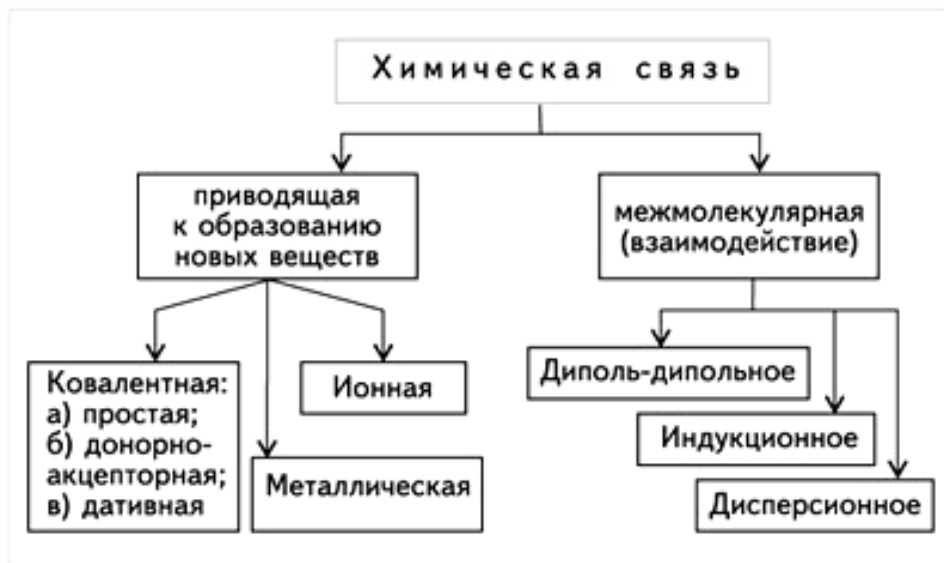
Рисунок 5.5

Схема дисперсионного взаимодействия



Следствием подобных сдвигов электронной плотности является взаимное притяжение атомов. Данное взаимодействие называется *дисперсионным* и позволяет объяснить возможность существования конденсированных фаз (жидкой и твердой) для совершенно неполярных атомов и молекул, например для гелия. Все вышесказанное, касающееся типов химической связи, наглядно можно представить в виде следующей схемы (рисунок 6).

Схема классификации химических связей



§7. Свойства химической связи

1. Энергия связи. Это та энергия, которая необходима для её разрыва; она всегда больше нуля. Энергия разрыва равна по величине, но противоположна по знаку энергии образования. Наиболее прочная связь в молекулах N_2 (945,3 кДж/моль) и CO (107,0 кДж/моль). Самая слабая связь между атомами азота в N_2O_3 (40,6 кДж/моль).

Экспериментально энергия разрыва определяется по закону Гесса.

2. Длина связи. Это расстояние между ядрами атомов, соединенных связью. Её можно экспериментально измерить с помощью рентгеноструктурного метода. Обычно длина ковалентной связи составляет 0,1 – 0,2 нм. Самая короткая связь в молекуле дейтериевого водорода HD (0,074 нм). Рекорд в длине связи принадлежит атомам гелия $He...He$ – 6,2 нм.

3. Кратность (порядок) связи. В различных теориях строения химической связи кратность определяют по-разному. В теории электронных пар Льюиса порядок связи – это число электронных пар, осуществляющих химическую связь. Порядок может быть целым и дробным.

Так порядок связи в O_2 равен 2, в молекулярном ионе $O_2^- = 2,5$, а в ионе $O_2^+ = 1,5$. Чем выше кратность связи, тем большее число электронов обеспечивает связь, и тем труднее её разорвать. Так, энергия тройной связи

$HC \equiv CH$ 962 кДж/моль, двойной связи $H_2C = CH_2$ 712 кДж/моль и одинарной $H_3C - CH_3$ 369 кДж/моль. Чем выше кратность, тем короче связь.

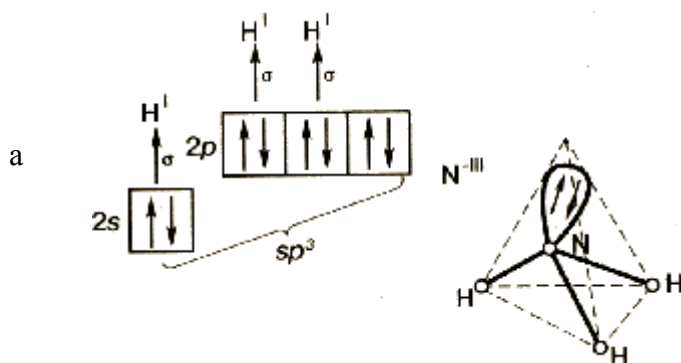
4. Полярность связи. Она показывает, насколько электронная плотность смещена к одному из атомов. Способность атома смещать к себе электронную плотность химической связи называется электроотрицательностью. Самые электроотрицательные элементы – активные неметаллы: F, O, N, Cl; самые электроположительные – щелочные металлы. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, участвующих в химической связи, тем более полярна связь. Предельный случай полярной связи – ионная. Количественно величина полярности определяется *дипольным моментом* (μ), который равен произведению эффективного заряда на расстояние между атомами. $\mu = q \cdot l$. Единица измерения – дебай [$D = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м]. Чем больше дипольный момент, тем более полярна молекула.

| | HCl | HBr | HI |
|----------|------|------|------|
| μ, D | 3.24 | 2.87 | 1.14 |

Дипольный момент уменьшается, т.к. уменьшается разница электроотрицательностей между атомами.

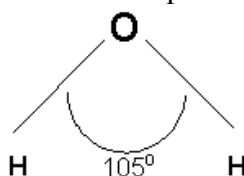
Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так 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). Степени ионности связей азот–водород и азот–фтор составляют 15 и 19%, соответственно, 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.

5. Угол связи. Это угол между воображаемыми прямыми, соединяющими центры атомов.



§8. Ковалентная связь

В 1927 году учёные Гейтлер и Лондон, рассматривая молекулу водорода сделали вывод о том, что связь образуется только в том случае, если спины электронов разнонаправлены. А связь, образованная за счёт общей пары электронов, получила название *ковалентной*.

Существует 2 метода описания связи:

1. МВС – метод валентных связей, предложен американскими учёными Слейтером и Полингом;
2. ММО – метод молекулярных орбиталей (Малликен).

Основные положения МВС:

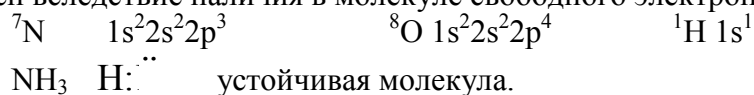
1. Связь возникает между двумя атомами при обобществлении двух электронов с разными спинами или один из атомов предоставляет пару электронов с противоположными спинами, а другой – свободную орбиталь.

$$A\downarrow + B\uparrow \rightarrow A\downarrow\uparrow B \text{ или } A\uparrow\downarrow + \square B \rightarrow A\downarrow\uparrow B.$$
2. Связь возникает в том направлении, в котором перекрывание электронных облаков максимально.
3. Из двух орбиталей атома наиболее прочную связь образует та орбиталь, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

§9. Свойства ковалентной связи в свете МВС

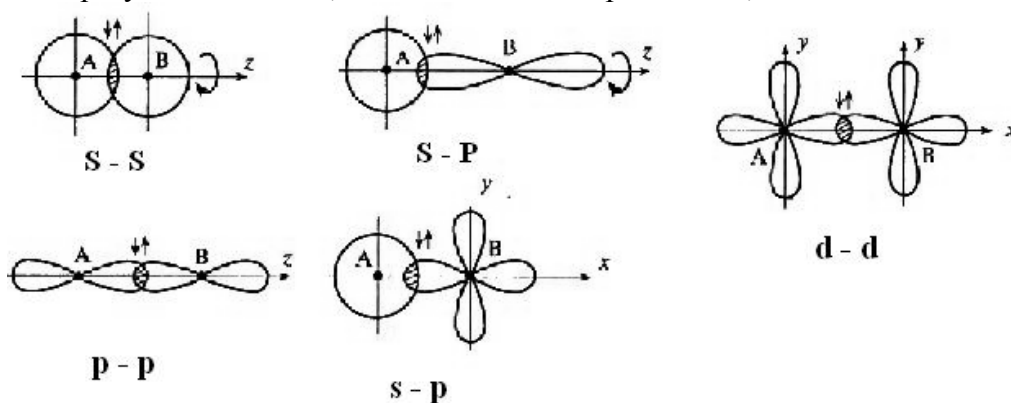
1. Насыщаемость обусловлена тем, что в образовании связи принимает участие только определённое количество электронов, как правило, единичных. Число возможных ковалентных связей зависит от числа неспаренных электронов на внешнем энергетическом подуровне у атома в возбужденном и невозбужденном состояниях и от числа свободных атомных орбиталей на внешних уровнях.

Различают насыщенные и ненасыщенные молекулы. Если сравним свойства молекул аммиака и монооксида азота, то заметим, что монооксид азот высоко химически активен вследствие наличия в молекуле свободного электрона.

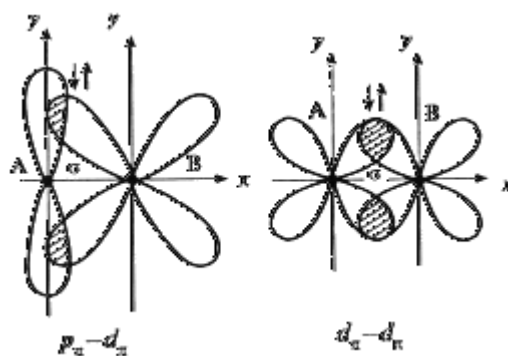


2. Направленность – свойство ковалентной связи располагаться таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков. Различают 3 вида ковалентной связи:

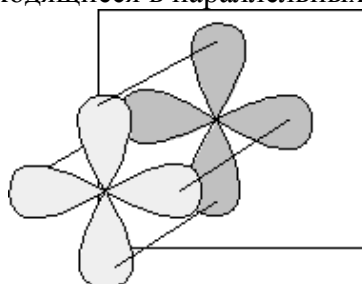
σ – связь – образуется по линии, соединяющей центры атомов,



π – связь – возникает в направлении перпендикулярном линии соединяющей центры атомов,



δ – связь образуют d-облака, находящиеся в параллельных плоскостях.



Направление связи обуславливает пространственную структуру (геометрическое строение) молекулы.

3. Поляризуемость связи. Все молекулы с разными элементами более или менее полярны. Электронная пара связи смещается к более электроотрицательному элементу. Условный заряд, возникающий на атомах при образовании связи, называется *эффективным зарядом*. Он устанавливается экспериментально. В молекуле HCl степень ионности составляет 18%. В молекуле NaCl ионная связь составляет 80%. Поэтому ковалентная связь подразделяется на ковалентную неполярную (частичный заряд $\delta \approx 0$) H_2 , O_2 , F_2 ; ковалентную полярную ($\delta \neq 0$) и, как крайний случай, при $\delta \approx 1$ – ионная. Т.к. ионная связь имеет свои особенности, этот тип химической связи выделяют.

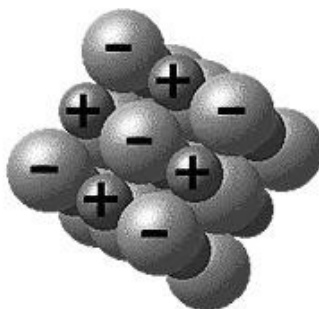
§10. Ионная связь

Ионная связь отличается от ковалентной полярной тем, что она ненаправлена и ненасыщаема.

Ионная связь осуществляется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных частиц. Ионная связь не обладает *направленностью*, т.к. электростатическое поле иона имеет сферическую симметрию. Однако, в кристаллическом (нерастворенном виде) практически вокруг каждого иона расположено (скоординировано) ограниченное число противоположно заряженных ионов, которое определяется в основном соотношением размеров ионов разного знака и не зависит от его заряда (рисунок 5.7).

Рисунок 5.7

Ионная связь



Центральный ион не компенсируется одним ионом противоположного знака, т.е. его поле действует по всем направлениям, поэтому связь *ненасыщаема*.

Отсутствие этих свойств обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т.е. к соединению друг с другом. Поэтому химические формулы ионных соединений отражают лишь простейшее соотношение между числом атомов элементов, входящих в состав такой ассоциации.

§11. Гибридизация атомных орбиталей

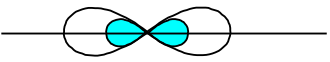
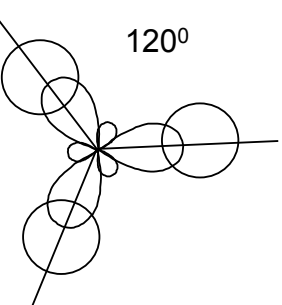
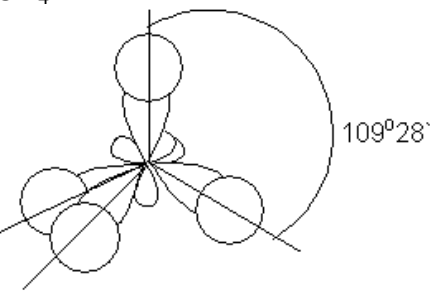
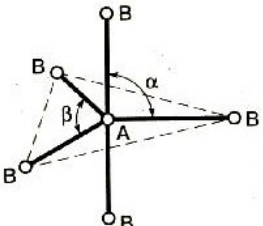
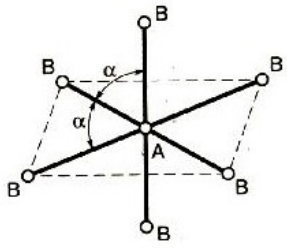
Итак, как было отмечено в начале, молекула образуется лишь в том случае, когда общая энергия молекулы меньше, чем энергия отдельных атомов.

Учёные Слейтер и Полинг предложили концепцию о гибридизации. Согласно ей в образовании ковалентной связи участвуют не «чистые», а так называемые «гибридные», усреднённые по форме и размерам, а, следовательно, и по энергии, орбитали. Число таких орбиталей равно числу исходных орбиталей. Гибридные орбитали вследствие особой симметрии в образовании π -связей участия не принимают (таблица 7).

Таблица 7.

Типы гибридизации

| Тип гибридизации | Геометрическая форма | Угол между связями | Примеры |
|------------------|----------------------|--------------------|---------|
|------------------|----------------------|--------------------|---------|

| | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------|--|
| sp | линейная | 180° | <div style="text-align: center;"> 180°  BeCl_2 </div> |
| sp ² | треугольная | 120° | <div style="text-align: center;"> 120°  BCl_3 </div> |
| sp ³ | тетраэдрическая | 109,5° | <div style="text-align: center;">  CH_4 </div> |
| sp ³ d | тригонально-бипирамидальная | 90°; 120° | <div style="text-align: center;">  $\text{AB}_5 (sp^3d)$ </div> |
| sp ³ d ² | октаэдрическая | 90° | <div style="text-align: center;">  $\text{AB}_6 (sp^3d^2)$ SF_6 </div> |

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

1. находят центральный атом и определяют число σ -связей (по числу концевых атомов);
2. определяют степени окисления атомов в частице;
3. составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
4. если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;

5. изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
6. отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
7. определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
8. по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы

§12. Геометрические формы молекул

Когда говорят о формах молекул, прежде всего имеют в виду взаимное расположение в пространстве ядер атомов. О форме молекулы имеет смысл говорить, когда молекула состоит из трех и более атомов (два ядра всегда находятся на одной прямой). Форма молекул определяется на основе теории отталкивания валентных (внешних) электронных пар. Согласно этой теории молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних электронных пар минимально (принцип минимума энергии). При этом необходимо иметь в виду следующие утверждения теории отталкивания.

Наибольшее отталкивание претерпевают неподеленные электронные пары.

Несколько меньше отталкивание между неподеленной парой и парой, участвующей в образовании связи.

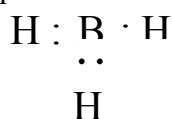
Наименьшее отталкивание между электронными парами, участвующими в образовании связи. Но и этого бывает недостаточно, чтобы развести ядра атомов, участвующих в образовании химических связей, на максимальный угол.

В качестве примера рассмотрим формы водородных соединений элементов второго периода: BeH_2 , BH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , NH_3 , H_2O . Начнем с определения формы молекулы BeH_2 . Изобразим ее электронную формулу:

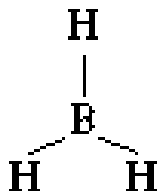


из которой ясно, что в молекуле отсутствуют неподеленные электронные пары. Следовательно, для электронных пар, связывающих атомы, есть возможность оттолкнуться на максимальное расстояние, при котором все три атома находятся на одной прямой, т.е. угол HBeH составляет 180° .

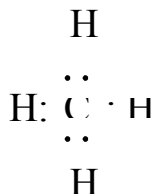
Молекула BH_3 состоит из четырех атомов. Согласно ее электронной формуле в ней отсутствуют неподеленные пары электронов:



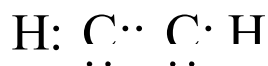
Молекула приобретет такую форму, при которой расстояние между всеми связями максимально, а угол между ними равен 120° . Все четыре атома окажутся в одной плоскости – молекула плоская:



Электронная формула молекулы метана выглядит следующим образом:

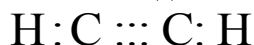


Все атомы данной молекулы не могут оказаться в одной плоскости. В таком случае угол между связями равнялся бы 90° . Есть более оптимальное (с энергетической точки зрения) размещение атомов – тетраэдрическое. Угол между связями в этом случае равен $109^\circ 28'$. Электронная формула этена имеет вид:

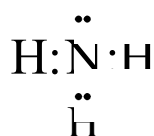


Естественно, все углы между химическими связями принимают максимальное значение – 120° .

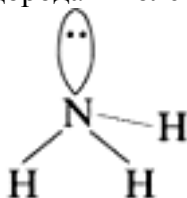
Очевидно, что в молекуле ацетилена все атомы должны находиться на одной прямой:



Отличие молекулы аммиака NH_3 от всех предшествующих состоит в наличии в ней неподеленной пары электронов у атома азота:

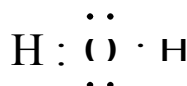


Как уже указывалось, от неподеленной электронной пары более сильно отталкиваются электронные пары, участвующие в образовании связи. Неподеленная пара располагается симметрично относительно атомов водорода в молекуле аммиака:



Угол HNN меньше, чем угол HCH в молекуле метана (вследствие более сильного электронного отталкивания).

В молекуле воды неподеленных пар уже две:



Этим обусловлена угольчатая форма молекулы:



Как следствие более сильного отталкивания неподеленных электронных пар, угол HOH еще меньше, чем угол HNN в молекуле аммиака. Приведенные примеры достаточно наглядно демонстрируют возможности теории отталкивания валентных электронных пар. Она позволяет сравнительно легко предсказывать формы многих как неорганических, так и органических молекул.

§13. Водородная связь

Водородная связь – это разновидность ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму.

Если водород в соединении взаимодействует с сильно электроотрицательным элементом (F, O, N, S, Cl), то он может образовывать дополнительную связь с этим атомом.

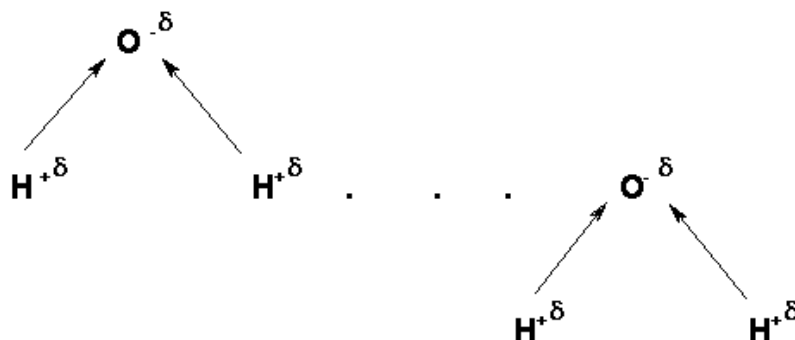
Энергия водородной связи невелика $8 \dots 40$ кДж/моль, поэтому она легко образуется и легко разрушается.



40 кДж/моль 20 кДж/моль 8 кДж/моль

С уменьшением электроотрицательности атома, энергия связи также уменьшается.

Так при образовании молекулы воды, ковалентная связь $O-H$ сильно поляризована за счёт электроотрицательности атома кислорода. Электронное облако связи смещено к кислороду, и вследствие этого, кислород приобретает эффективный отрицательный заряд $-\delta$, а водород $+\delta$, т.е. водород почти лишается электронного облака. Между H одной молекулы и O другой молекулы возникает электростатическое притяжение и, как следствие, водородная связь.

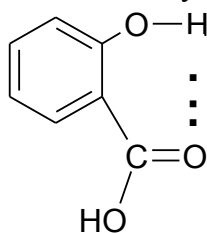


Образуется молекула состава $(H_2O)_n$.

Благодаря водородным связям температура плавления и кипения в таких соединениях значительно выше, чем у аналогичных соединений без водородных связей.

Водородная связь бывает двух видов:

1. Внутримолекулярная – связь, образованная между атомами одной молекулы



2. Межмолекулярная – между атомами разных молекул. За счёт таких связей удерживаются спирали белков, нуклеиновых кислот.

