

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Авторы – составители:
Кожина Л.Ф., Захарова Т.В., Пожаров М.В.

Химическая связь: теория и практика
Учебно-методическое пособие

Саратов
2016

Авторы – составители: Кожина Л.Ф., Захарова Т.В., Пожаров М.В.

Химическая связь: теория и практика. Учебно-методическое пособие. – Электронный ресурс. – Саратов. - 2016. - 59 с.

Настоящее пособие составлено преподавателями кафедры общей и неорганической химии в соответствии с программой лекционного курса «Общая и неорганическая химия», читаемого студентам 1 курса Института химии направления подготовки «Техносферная безопасность» (бакалавриат).

Пособие содержит теоретический материал, необходимый для изучения темы «Химическая связь», который представлен в виде вопросов и ответов. Показана взаимосвязь с ранее изученной темой «Строение атома и периодическая система элементов». Пособие включает важнейшие понятия, термины, а также большое число различных примеров в тестовой форме по наиболее сложным моментам для понимания студентами. В пособие также приводится перечень знаний и умений, которыми должны овладеть студенты при изучении данного материала.

Рекомендует
кафедра общей и неорганической химии
Института химии СГУ
НМС Института химии

Рецензент
доцент кафедры общей и неорганической химии
к.х.н.
Акмаева Т.А.

Саратов 2016

Химическая связь: теория и практика

Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением.

А.М. Бутлеров

Только при посредстве теории знание, слагаясь в связное целое, становится научным знанием; стройное соединение фактического знания с теорией составляет науку.

А.М. Бутлеров

1. Что называют валентностью атома?

Число химических связей, которые атом данного элемента образует с атомами элементов в химическом соединении, называют *валентностью*.

2. Что понимать под химической связью?

Под химической связью понимают различные виды взаимодействий, которые обуславливают устойчивое существование двух- и многоатомных соединений. По своей природе химическая связь представляет собой взаимодействие между положительно заряженными ядрами атомов и отрицательно заряженными электронами, а также электронов друг с другом.

В настоящее время для объяснения вопросов химической связи в соединениях используют такие методы, как метод валентных связей (МВС), молекулярных орбиталей (ММО).

3. Какова природа химической связи?

Природа химической связи едина – *ковалентная*, т.е. общая электронная пара. Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов с антипараллельными спинами, называется *ковалентной* связью.

4. Почему происходит образование химической связи?

В результате образования химической связи атомы стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию, как у благородных газов, которые (за исключением гелия) имеют на внешней оболочке восемь электронов. Следовательно, основой всех химических взаимодействий является стремление атомов завершить свои внешние энергетические уровни, перейти в состояние, которое характеризуется наименьшим запасом энергии и является наиболее энергетически выгодным. *Чем меньше запас энергии атома, тем более он устойчив в химическом отношении.*

В качестве примера рассмотрим образование ковалентной связи в молекуле водорода по обменному механизму. При сближении атомов водорода происходит проникновение их электронных облаков друг в друга, которое называется перекрыванием электронных облаков.

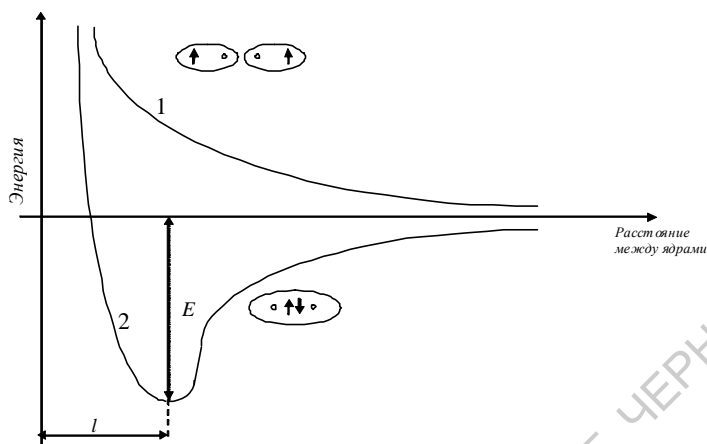


Рисунок 1. Зависимость энергии систем из двух атомов водорода с параллельными (1) и антипараллельными спинами от расстояния между ядрами (E – энергия связи)

Электронная плотность между ядрами возрастает. Ядра притягиваются друг к другу (рисунок 1), вследствие чего снижается энергия системы. Однако при очень сильном сближении атомов возрастает отталкивание ядер, поэтому существует оптимальное расстояние между ядрами (длина связи), при котором система имеет минимальную энергию. При достижении такого расстояния атомами выделяется энергия, называемая энергией связи. Таким образом, при сближении двух атомов водорода с электронами, обладающими антипараллельными спинами, система имеет минимальную энергию; следовательно, в этом случае образуется устойчивая химическая связь.

После перекрывания двух атомных орбиталей пара электронов уже принадлежит каждой из них. Чем больше область перекрывания атомных орбиталей (АО), тем прочнее химическая связь.

В качестве примера на рис. 2 показано перекрывание p -орбиталей при образовании химической связи:

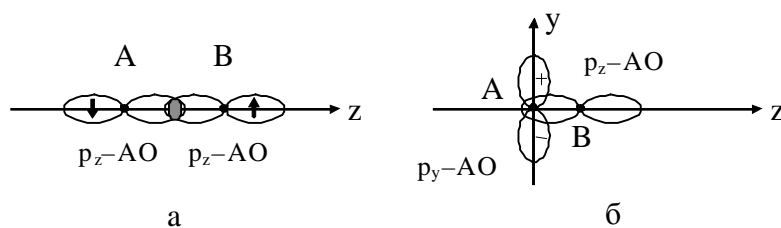


Рисунок 2. Перекрывание атомных орбиталей: а — перекрывание АО с образованием химической связи, б — перекрывание АО, не приводящее к образованию химической связи

Пример 1. Сера образует хлориды $S\text{Cl}_2$ и $S\text{Cl}_4$. Существование какого соединения можно предсказать, исходя из правила октета?

Решение. У атома серы на внешнем энергетическом уровне 6 валентных электронов, 2 из которых неспаренные ($S 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$). У атома хлора на внешнем уровне по 1 неспаренному электрону ($3s^2 3p^5$). Находясь в основном состоянии эти атомы могут предоставить неспаренные электроны на образование химической связи и в соответствии с правилом октета наиболее легко образуется молекула $S\text{Cl}_2$ (Рисунок 3).

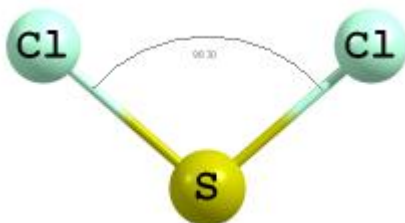


Рисунок 3 – Строение молекулы $S\text{Cl}_2$

Пример 2. Хлор образует фториды ClF , ClF_3 , ClF_5 . Какое из этих соединений соответствует правилу октета?

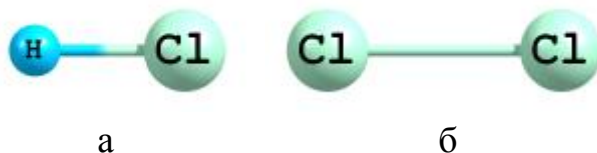
Решение. Правило октета – образование каждым атомом 8-ми электронной устойчивой внешней оболочки. Таким соединением является ClF (Рис. 4), т.к. каждый атом имеет электронную конфигурацию внешнего уровня $ns^2 np^5$, и неспаренные электроны каждого атома принимают участие в образовании общей электронной пары.



Рисунок 4 – Строение молекулы ClF

Пример 3. В каких молекулах (HCl , Cl_2 , ClF_3 , ClF_5) хлор подчиняется правилу октета?

Решение. В молекулах HCl и Cl_2 (Рисунок 5 а, б) – атом хлора подчиняется правилу октета, при образовании химической связи атом хлора приобретает устойчивую 8-ми электронную оболочку; ClF_3 (Рисунок 5в) – у атома хлора при образовании химической связи в валентной оболочке атома хлора присутствует 10 электронов (7е атома хлора + 3е атома фтора); ClF_5 (Рисунок 5г) – у атома хлора при образовании химической связи в валентной оболочке присутствует 12 электронов (7е атома хлора и 5е атома фтора).



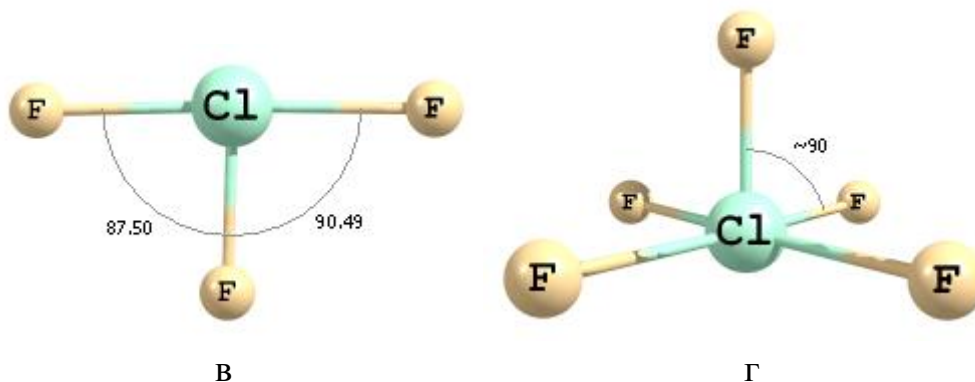


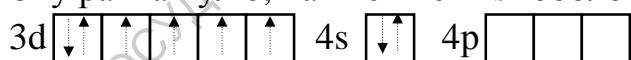
Рисунок 5 – Строение молекул HCl (а), Cl₂ (б), ClF₃ (в) и ClF₅ (г)

5. Какие механизмы образования химической связи известны?

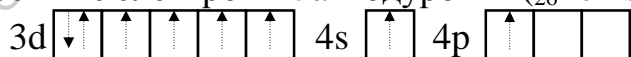
Известны два механизма образования общих электронных пар.

Обменный механизм – образование связи за счет электронов, предоставляемых по одному каждым атомом. Число химических связей, которые может образовывать атом данного элемента с атомами других элементов по обменному механизму, за счет неспаренных электронов, равно числу этих электронов в основном или возбужденном состояниях атома. Максимальная валентность атома по обменному механизму чаще всего равна номеру группы, в которой находится элемент. Исключение: атом азота N находится в V группе, проявляемая валентность по обменному механизму = 3; атом кислорода O находится в VI группе, а проявляемая валентность = 2 по обменному механизму; атом фтора F - VII группа, а проявляемая валентность = 1 по обменному механизму.

При образовании химической связи изменения претерпевает электронная структура внешних и предвнешних (для *d*-элементов) оболочек атомов, которая в основном и определяет природу и свойства атомов. Валентность железа (${}_{26}\text{Fe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^0$) в основном состоянии по обменному механизму равна нулю, на внешней *4s*- оболочке нет неспаренных электронов.



При возбуждении происходит образование неспаренных электронов на *4s*- и *4p*-орбиталях и в образовании связи способны принимать участие неспаренные электроны *3d*-подуровня (${}_{26}\text{Fe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^1 4p^1$).



В третьем энергетическом уровне нет вакантных орбиталей, спаренные электроны на *3d*-подуровне не могут разъединиться, и поэтому максимальная валентность железа по обменному механизму равна 6.

Таким образом, при переходе атома в *возбужденное* состояние число его неспаренных электронов может увеличиваться в результате разделения электронных пар и перехода электронов на более высокие энергетические подуровни. Если энергия, затраченная на возбуждение атома, не очень велика, то

она может компенсироваться выделяемой энергией образующейся химической связи, и возбужденное состояние атома стабилизируется. Небольшими энергетическими затратами сопровождаются переходы электронов *внутри одного и того же уровня*.

Донорно-акцепторный механизм предполагает образование ковалентной химической связи за счет неподеленной пары электронов (не участвовавшей ранее в образовании связи) одного из связывающихся атомов (*донор* электронов) и вакантной орбитали другого атома (*акцептор* электронов).

Наличие вакантных орбиталей у атома железа обуславливает возможность образовывать связи, выступая при этом акцептором электронных пар; известны комплексные соединения железа, например, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (карбонил железа).

6. Как определить максимальную валентность атома?

Максимальная (суммарная) валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму. Таким образом, для реализации любого из описанных механизмов образования ковалентной связи каждый атом должен предоставить атомную орбиталь, которая содержит неспаренный электрон, свободна или полностью заполнена. Атом не может образовать ковалентных связей больше, чем число валентных орбиталей.

Пример 4. Каковы валентные возможности атома хлора в основном и возбужденном состояниях?

Решение. Электронная конфигурация атома хлора в основном состоянии ${}_{17}\text{Cl} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. На внешнем энергетическом уровне имеется только один неспаренный электрон. Следовательно, валентность по обменно-механизму в основном состоянии равна 1, наличие 3-х неподеленных электронных пар дает возможность образования 3-х связей по донорно-акцепторному механизму. Максимальная валентность в основном состоянии равна 4.

У атома хлора имеются вакантные $3d$ -орбитали, и поэтому, при переходе в возбужденные состояния возможно образование

3-х (${}_{17}\text{Cl} \downarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^1$),

5-х (${}_{17}\text{Cl} \uparrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^2$)

и 7-и (${}_{17}\text{Cl} \uparrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^3$)

неспаренных электронов и данный атом способен к проявлению максимальной валентности, равной номеру группы.

Возбуждение атома возможно только при условии, что на внешнем уровне имеются свободные орбитали и спаренные электроны.

Пример 5. Сколько валентных электронов и валентных АО имеют атомы азота **N** и фосфора **P**; кислорода **O** и серы **S**? Чему равна максимальная ковалентность элементов 2-го и 3-го периодов?

Решение. Атом не может образовать ковалентных связей больше, чем число орбиталей на внешнем уровне этого атома.

Элемент	Число валентных электронов	Число валентных АО	Максимальная ковалентность
N	5	4	4
P	5	9	5
O	6	4	4
S	6	9	6

Пример 6. В основном или возбужденном состоянии находятся центральные атомы при образовании молекул:

а) H_2SO_4 и SCl_2 б) PH_3 и PCl_5 ?

Решение.

а) H_2SO_4 (Рисунок 6) - атом серы проявляет валентность равную шести, это возможно только в том случае, когда он находится в *возбужденном* состоянии.

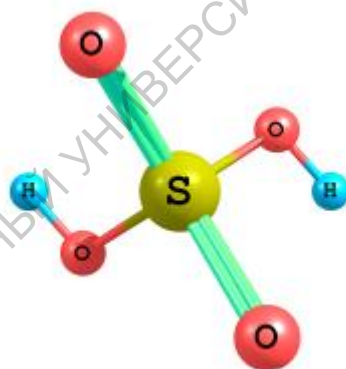


Рисунок 6 – Строение молекулы серной кислоты H_2SO_4

SCl_2 (Рисунок 3) - атом серы образует 2 связи $S - Cl$, следовательно проявляет валентность равную 2; атом серы в данном соединении находится в *основном* состоянии.

б) PH_3 (Рисунок 7) - атом фосфора образует 3 связи фосфор – водород ($P - H$), валентность фосфора равна 3, атом находится в *основном* состоянии.

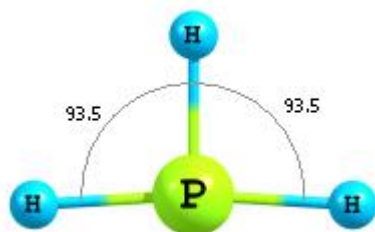


Рисунок 7 – Структура молекулы фосфина PH_3

PCl_5 (Рисунок 8) – атом фосфора образует 5 связей фосфор – хлор (P – Cl), валентность атома фосфора равна 5, атом находится в *возбужденном* состоянии.

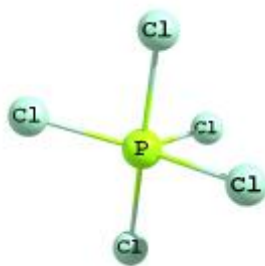
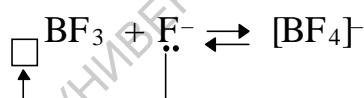


Рисунок 8 – Структура молекулы хлорида фосфора (V) PCl_5

7. Как происходит образование химической связи по донорно-акцепторному механизму?

Ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму образуется при взаимодействии многих атомов, ионов и молекул. Рассмотрим образование тетрафторборат-иона. Атом бора в молекуле трифторида бора BF_3 характеризуется наличием трех ковалентных связей с тремя атомами водорода по обменному механизму и имеет вакантную орбиталь, которую может предоставить для взаимодействия с неподеленной электронной парой иона фтора:



Образуется четвертая ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, она характеризуется теми же параметрами, что и три ковалентные связи, образованные по обменному механизму, т.е. все четыре связи в частице $[\text{BF}_4]^-$ равноценны независимо от механизма их образования.

На рис. 9 представлена общая схема образования химической связи по донорно-акцепторному механизму.

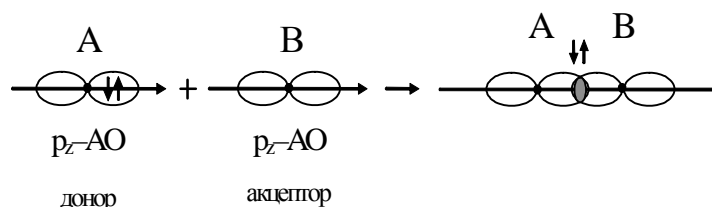


Рисунок 9. Образование связи по донорно-акцепторному механизму

В случае образования донорно-акцепторных связей валентность химического элемента может быть больше числа неспаренных электронов.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи особенно распространен в комплексных соединениях.

8. Какое условие необходимо для образования химической связи?

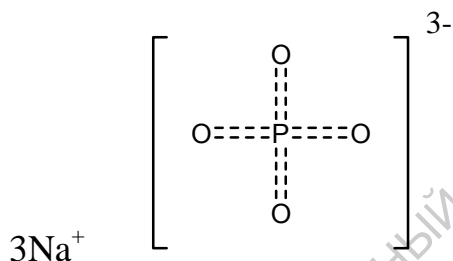
Молекула может образоваться при условии, что ее полная энергия меньше суммы полных энергий свободных атомов, т.е. существование *химической связи отвечает наиболее энергетически выгодному состоянию системы.*

9. Химическое строение вещества.

Атомы в соединениях соединены между собой в определенном порядке химическими связями в соответствии с их валентностью. Химическое строение вещества можно представить *структурной* формулой, в которой химические связи между атомами обозначают черточками. Общее число черточек, отходящих от символа каждого элемента, равно валентности этого атома. Кратные связи изображают двумя или тремя черточками. Очень часто структурные формулы (особенно органических соединений) записывают в сокращенном виде. Это более удобно, т.к. они компактнее, чем развернутые.

Структурные формулы наиболее часто используют для веществ молекулярного строения. $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; $\text{O} = \text{C} = \text{O}$.

Вещества, содержащие ионные связи, например, фосфат натрия Na_3PO_4 , изображают: $\text{Na}_3^+[\text{PO}_4]^{3-}$ или



10. Изомерия.

Изомеры – вещества, которые описываются одинаковой молекулярной формулой, но имеют разное строение и свойства. Самый распространенный вид изомерии – *структурная* изомерия. Она вызвана разным порядком соединения атомов в молекуле. Различают несколько видов структурной изомерии. Явление изомерии наиболее характерно для органических и комплексных соединений.

Изомерия	Структурная	Изомерия углеродного скелета	Неразветвленный и разветвленный углеродный скелет
		Изомерия положения	Кратной связи
			Изомерия связи (лиганд обладает двумя и несколькими различными донорными атомами)
		Координационная	Функциональной группы
		Два различных иона металла обменяли свои лиганды	

		Межклассовая	Разное строение и относятся к разным классам соединений
	Пространственная	Геометрическая (цис- и транс-изомерия)	Разное пространственное расположение лигандов или групп относительно двойной связи.
		Оптическая	Несовместимые зеркальные изображения один другого.

11. Какие виды химической связи известны?

К основным видам химической связи относятся *ковалентная, ионная и металлическая* связи. Кроме того, отмечают образование внутри- и межмолекулярной *водородной* связи.

12. Энергия, длина, прочность связи.

Количество энергии, которую необходимо затратить для разрыва данного вида химической связи в 1 моле вещества, называют *энергией связи* $E_{св}$ (кДж/моль). Эта величина определяет *прочность* связи. Чем больше энергия связи, тем она прочнее, тем устойчивее молекула. Энергия ионных и ковалентных связей колеблется в пределах 100-1000 кДж/моль. Энергия водородной связи составляет величину 20-40 кДж/моль.

Длина химической связи $l_{св}$ равна расстоянию между ядрами в соединении, отвечающему минимуму энергии системы. Длина связей зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. С уменьшением длины связи увеличивается энергия связи и устойчивость молекулы.

13. Валентный угол.

Валентный угол – это угол между связями ядер атомов. Наличие неподеленных электронных пар приводит к уменьшению валентного угла, например валентный угол в молекуле метана CH_4 – $109,5^\circ$ (отсутствие неподеленных электронных пар), валентный угол в молекуле аммиака NH_3 $107,5^\circ$ (наличие одной неподеленной электронной пары), валентный угол в молекуле воды H_2O равен $104,5^\circ$ (наличие двух неподеленных электронных пар) (Рисунок 10).

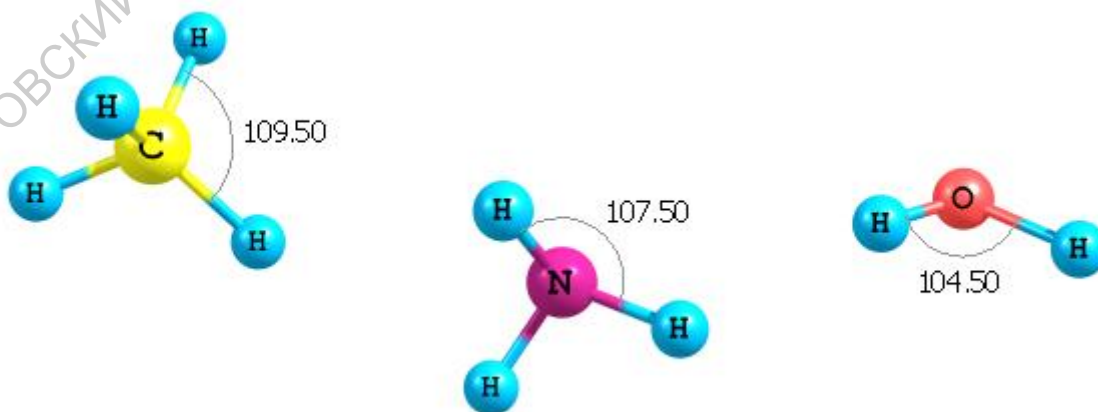


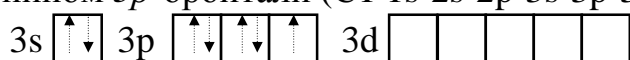
Рисунок 10 – Валентные углы в молекулах метана CH_4 , аммиака NH_3 и воды H_2O

14. Почему молекула хлора наиболее прочная среди галогенов?

Учитывая электронную конфигурацию атомов галогенов и их положение в Периодической системе элементов, следовало бы ожидать, что наибольшей прочностью должна обладать молекула фтора, т.к. атом фтора имеет наименьший размер. Однако наиболее прочной является молекула хлора.

Вещество	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Энергия связи, кДж/моль	155	240	190	149

Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает *d*-орбитали, могут выступать в роли как донора, так и акцептора электронных пар. Примером является образование химической связи в молекуле хлора. Два атома хлора образуют ковалентную сигма-связь по обменному механизму за счет обобществления по одному неспаренному электрону с противоположным спином *3p*-орбитали (Cl 1s²2s²2p⁶3s²3p⁵3d⁰).



При этом один из атомов хлора проявляет роль акцептора электронов (наличие вакантных *d*-орбиталей), а другой атом хлора – роль донора электронов (наличие неподеленных электронных пар на *3p*-орбиталях). Это приводит к увеличению прочности связи. Аналогичным образом происходит образование химической связи в молекулах брома и иода (наличие вакантных орбиталей на внешней электронной оболочке и неподеленных электронных пар). По прочности молекулы галогенов можно расположить в ряд: Cl₂ > Br₂ > F₂ > I₂.

Пример 7. Как изменяется энергия связи в ряду соединений H₂O – H₂S – H₂Se – H₂Te?

Решение. Необходимо оценить энергию связи Н – Э, где Э – О, S, Se, Te. Данные элементы являются электронными аналогами, находятся в одной группе и в одной подгруппе, но в разных периодах. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня ns²np⁴. Энергия связи зависит от ее длины, а длина определяется радиусом элемента. В ряду соединений H₂O – H₂S – H₂Se – H₂Te радиус элемента (Э) увеличивается и, следовательно, происходит увеличение длины связи Н – Э, что вызывает уменьшение энергии связи.

Элемент (Э)	O	S	Se	Te
Радиус атома элемента, Å	0,48	0,88	1,03	1,23
Длина связи Н – Э, Å	0,96	1,34	1,46	1,69
Энергия связи Н-Э, кДж/моль	463	347	276	238

Пример 8. В каком ряду химических соединений происходит уменьшение длины связи?

- 1) HF , H_2 , HCl 2) CO_2 , SO_2 , I_2O_5
 3) H_2O , NH_3 , SiH_4 4) ClF , HCl , HF ?

Решение. Для ответа на этот вопрос нужно вспомнить, что по периоду слева направо радиус атома уменьшается, а по группе сверху вниз увеличивается.

HF , H_2 , HCl – длина связей H-F , H-H , H-Cl определяется изменением радиусов атомов в ряду F , H и Cl . Радиус атома увеличивается в данном ряду, а длина связи меняется немонотонно.

Элемент (Э)	F	H	Cl
Радиус атома элемента, Å	0,42	0,53	0,79
Длина связи H-Э , Å	0,92	0,74	1,27

CO_2 , SO_2 , I_2O_5 – длина связей C-O , S-O и I-O определяется изменением радиусов атомов C , S и I . Учитывая положение элементов в периодической системе, происходит увеличение радиусов атомов, следовательно, длина связи увеличивается.

Элемент (Э)	C	S	I
Радиус атома элемента, Å	0,67	0,88	1,15
Длина связи O-Э , Å	1,16	1,43	1,80

H_2O , NH_3 , SiH_4 - длина связей H-O , H-N , H-Si зависит от радиуса атомов O , N , Si . В этом ряду от кислорода к азоту радиус атома увеличивается, а от азота к кремнию – значительно увеличивается, т.к. кремний находится в третьем периоде. Поэтому длина связи также будет увеличиваться.

Элемент (Э)	O	N	Si
Радиус атома элемента, Å	0,48	0,56	1,11
Длина связи H-Э , Å	0,96	1,01	1,46

Таким образом, уменьшение длины связи наблюдается в ряду соединений ClF , HCl , HF . Действительно, сравнивая радиусы F и H , длина связи Cl-F и H-F уменьшается, т.к. радиус атома водорода меньше радиуса атома фтора; для молекул H-Cl и H-F необходимо сравнить радиусы атомов хлора и фтора, наблюдается уменьшение радиуса, соответственно и уменьшение длины связи.

Элемент (Э)	F	H	Cl
Радиус атома элемента, Å	0,42	0,53	0,79
Длина связи H-Э , Å	0,92	–	1,27
Длина связи Cl-F , Å	1,63		

15. Направленность и насыщенность химической связи.

Характерными особенностями ковалентной связи являются её *направленность и насыщенность*. Если два атома водорода образовали связь путём объединения своих неспаренных электронов, то присоединение третьего атома уже невозможно. Принцип Паули запрещает использование одной и той же АО дважды в образовании химических связей. В этом и заключается насыщенность ковалентной связи. Если же у атома есть несколько АО с неспаренными электронами, то возможно образование таких молекул, как O_3 , S_8 , P_4 и др. Например, существование тетраэдрической молекулы P_4 обязано перекрыванию трёх р-АО каждого атома по обменному механизму с р-АО трёх других атомов фосфора, каждая из которых содержит по одному неспаренному электрону (Рисунок 11).

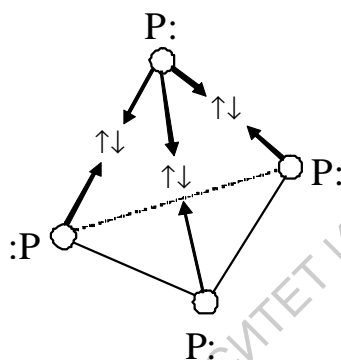


Рисунок 11. Образование химических связей по обменному механизму в молекуле P_4

Вследствие насыщенности ковалентной связи молекулы имеют определённый химический состав. Перекрывание АО вдоль линии, проведённой через ядра взаимодействующих атомов является максимальной, что придаёт ковалентной связи определённую направленность.

16. Что такое s(сигма) - связь? Атомные орбитали каких видов могут принимать участие в ее образовании?

Направленные ковалентные связи получили название одинарных или “сигма” σ -связей. Между двумя атомами в молекуле возможна только одна σ -связь. σ -Связь может возникать при перекрывании s-орбиталей, s- и р-орбиталей, р-орбиталей, d-орбиталей, а также d- и s-орбиталей, d- и р-орбиталей и f-орбиталей друг с другом и другими орбиталями (Рисунок 12). Таким образом, в образовании σ -связи принимают участие все виды атомных орбиталей. Все σ -связи обладают *осевой симметрией относительно межъядерной оси*.

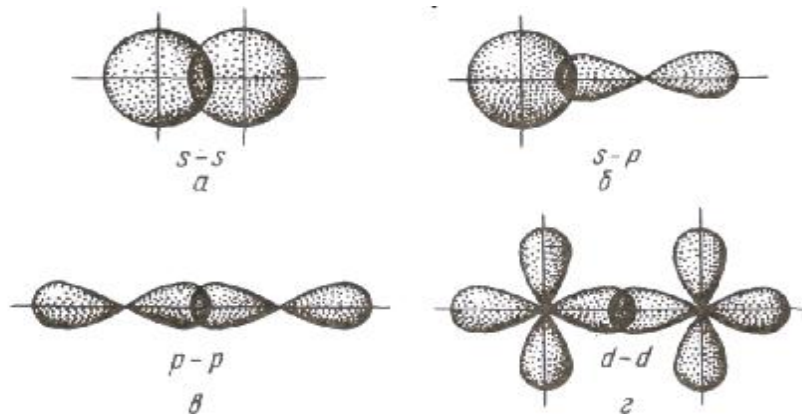


Рисунок 12. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ –связей

Фрагменты молекул могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания АО, без деформации σ -связи. Так как σ -связи строго ориентированы в пространстве, в зависимости от состава молекулы они могут находиться под определённым углом друг к другу. Углы между σ -связями получили название *валентных углов*. Например, в молекуле воды H_2O две σ -связи O—H находятся под углом 105° .

17. Какие орбитали образуют π -связь?

Если два взаимодействующих атома имеют по несколько неспаренных электронов и связь между ними осуществляется более чем одной парой электронов, то между этими атомами появляются кратные связи (двойные, тройные и т.д.). Например, атом азота с электронной конфигурацией $_{+7}\text{N}1s^22s^22p^3$ образует одну σ -связь при перекрывании p_z -АО и две другие связи при перекрывании p_x - и p_y -АО, получившие название “пи-связей” (π -связей). Образование π -связей происходит при перекрывании АО, расположенных перпендикулярно или под иными углами к σ -связи и параллельно друг к другу (Рисунок 13). π -связь может образовываться при перекрывании $p-p$ -орбиталей (рисунок 13а), $p-d$ -орбиталей (рисунок 13б), $d-d$ -орбиталей (рисунок 13в), а также $f-p$ -, $f-d$ -, и $f-f$ - орбиталей. s -орбитали не могут принимать участия в образовании π -связей.

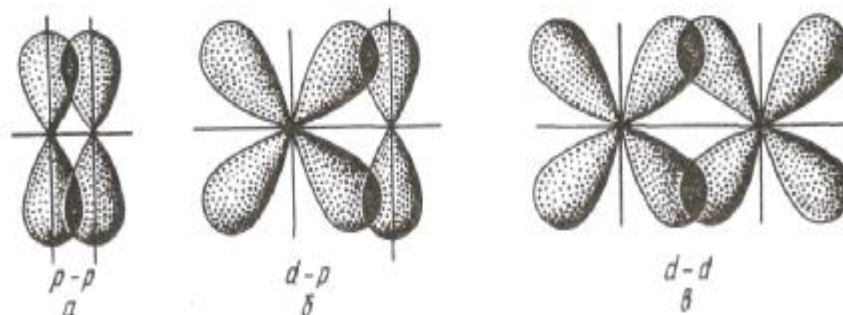


Рисунок 13. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π -связей

С появлением π -связей, не имеющих осевой симметрии, свободное вращение фрагментов молекулы вокруг σ -связи прекращается. Перекрывание

АО при π -связывании меньше, чем при σ -связывании, поэтому π -связи, как правило, слабее σ -связей. Помимо σ - и π -связей возможно образование ещё одного вида связи — “дельта-связи” (δ -связи). Обычно δ -связь появляется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у них d - и f -АО. Связи располагаются по возрастанию их энергий в следующий ряд: $\delta \ll \pi < \sigma$.

Соответственно, s -элементы могут образовывать только σ -связи, p -элементы — σ - и π -связи, d -элементы — σ -, π - и δ -связи, а f -элементы — σ -, π -, δ - и ещё более сложные связи.

18. В каком случае происходит образование двойной связи?

При образовании *одновременно* π - и σ -связей возникает *двойная* связь. Например, молекула кислорода $O=O$. Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, однако суммарная энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи.

19. Когда образуется тройная связь?

При формировании *одновременно* двух π -связей и σ -связи возникает *тройная* связь. Например, молекула азота $N \equiv N$. Энергия тройной связи выше, а длина связи меньше, чем энергия и длины одинарной и двойной связей.

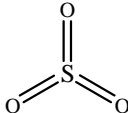
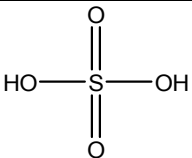
Энергии ($E_{св.}$) и длины ($l_{св.}$) некоторых химических связей

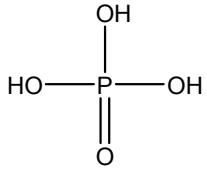
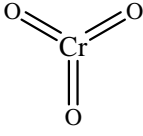
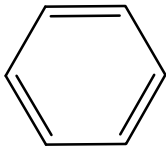
Связь	$E_{св.}$, кДж/моль	$l_{св.}$, нм	Связь	$E_{св.}$, кДж/моль	$l_{св.}$, нм
H–F	536	0,092	C–C	348	0,154
H–Cl	432	0,128	C=C	614	0,134
H–Br	360	0,142	O=O	495	0,121
H–I	299	0,162	C≡C	839	0,120
H–H	436	0,074	C≡O	1040	0,113
H–S	380	0,134	N≡N	940	0,110

Пример 9. Укажите ряд соединений, в котором число π -связей увеличивается.

- 1) C_2H_6, CO_2, SO_3 2) H_2SO_4, C_2H_2, N_2
 3) H_3PO_4, CrO_3, C_2H_4 4) CO_2, C_6H_6, NO_2

Решение. Структурные формулы соединений

1)	H_3C-CH_3	$O=C=O$	
2)		H_3C-CH_3	$N \equiv N$

3)			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
4)	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$		$\text{O}=\text{N}=\text{O}$

показывают, что

- 1) C_2H_6 – π -связей нет, CO_2 – 2 π -связи, SO_3 – 3 π -связи;
- 2) H_2SO_4 – 2 π -связи, C_2H_2 – 2 π -связи, N_2 – 2 π -связи;
- 3) H_2PO_4 – 1 π -связь, CrO_3 – 3 π -связи, C_2H_4 – 1 π -связь;
- 4) CO_2 – 2 π -связи, C_6H_6 – 3 π -связи, NO_2 – 2 π -связи.

Ответ – 1.

Пример 10. Что называют кратностью связи? Чему она равна, если от двух взаимодействующих атомов в ее образовании принимают участие соответственно $2e$, $4e$, $6e$?

Решение. В образовании одной электронной связывающей пары принимают участие $2e$, следовательно, если участвуют $2e$ – связь одинарная, т.е. кратность связи равна 1; $4e$ – связь двойная (кратность связи равна 2); $6e$ – связь тройная (кратность связи равна 3).

20. В каком случае происходит образование ковалентной неполярной связи?

Если ковалентная связь образована атомами с одинаковыми значениями электроотрицательности, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними (общая электронная пара в одинаковой степени принадлежит каждому атому). Такая связь называется *ковалентной неполярной связью*. Например, связи в молекулах N_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 .

21. В каком случае происходит образование ковалентной полярной связи?

Если атомы, образующие химическую связь, различаются по электроотрицательности, то электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. Явление смещения пары электронов химической связи к более электроотрицательному атому получило название *поляризации химической связи*. Ковалентные связи со смещенной связывающей парой электронов принято называть *полярными ковалентными химическими связями*. Наиболее часто встречается в соединениях полярная ковалентная связь. Характеристикой полярности связи служит её *электрический дипольный момент*. Диполем называют систему, состоящую из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на некотором расстоянии друг от

друга. Дипольный момент связи μ (в Кл·м) определяют из соотношения $\mu=q \cdot l$, где q — абсолютная величина заряда в кулонах, а l — длина диполя (вектор, направленный из центра положительного заряда к центру отрицательного заряда), нм. Величина l является межатомным расстоянием или длиной химической связи. Внесистемной единицей измерения величины дипольного момента служит Дебай ($1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Дипольный момент сложной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов её химических связей и неподелённых пар электронов. Молекулы с симметричным расположением атомов являются неполярными из-за совпадения центров тяжести положительных и отрицательных эффективных зарядов, хотя каждая химическая связь может быть в этом случае полярной (CCl_4 , BrCl_3 , SiBr_4 , CH_4 и т.д.). Примером полярных молекул могут служить молекулы H_2O , NH_3 и H_2O_2 , дипольные моменты которых равны соответственно 1,86; 1,46 и 2,26 Д.

Пример 11. В каком ряду происходит увеличение полярности связи Н – О:

- 1) H_2SO_4 , H_3PO_4 2) HClO_4 , HClO_3
 3) HNO_3 , Al(OH)_3 4) H_3AsO_4 , H_2SO_4

Решение. Полярность связи Н – О в молекулах кислотных гидроксидов отвечает за силу кислоты, поэтому можно утверждать, чем *полярнее* связь, тем *сильнее выражены кислотные свойства*, что согласуется с константами диссоциации представленных гидроксидов (см. таблицу).

Ряд 1	$K_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^3$ $K_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,1 \cdot 10^2$	$K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-13}$
Ряд 2	$K_d(\text{HClO}_4) = 10^8$	$K_d(\text{HClO}_3) = 10^3$
Ряд 3	$K_d(\text{HNO}_3) = 4,4 \cdot 10$	$K_1(\text{Al(OH)}_3) = 8,3 \cdot 10^{-9}$ $K_2(\text{Al(OH)}_3) = 2,1 \cdot 10^{-9}$ $K_3(\text{Al(OH)}_3) = 1,0 \cdot 10^{-9}$
Ряд 4	$K_1(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-7}$ $K_3(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 3,89 \cdot 10^{-12}$	$K_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^3$ $K_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,1 \cdot 10^2$

Таким образом, правильный ответ – 4.

22. Что такое ионная связь? Ее отличие от ковалентной?

Ионная связь является предельным случаем ковалентной полярной связи. Чем больше разность электроотрицательностей атомов в молекуле, тем больше степень ионности химической связи. Между ковалентной и ионной связями нет четкой границы. Главным отличием твердых ионных соединений от ковалентных является то, что у ионных кристаллов в узлах кристаллической решетки находятся положительные и отрицательные ионы, а у ковалентных кристаллов – атомы или молекулы. Смещение электронной пары связи происходит к наиболее электроотрицательному атому, который приобретает от-

рицательный заряд и превращается в анион (например, Cl^-). Другой атом, лишившись своего электрона, образует катион (Na^+).

Ионной химической связью называют связь, которая образуется между катионом и анионом (простого или сложного) в результате их электростатического взаимодействия. Ионная химическая связь не обладает насыщенностью, не имеет направленности и повышенной электронной плотности в области связывания. Каждый ион окружен сферическим электрическим полем, действующим на любой другой ион вне зависимости от его расположения. Сила взаимодействия будет определяться только величиной заряда и расстоянием между ионами в соответствии с законом Кулона. В газах, жидкостях и кристаллах каждый ион стремится окружить себя наибольшим числом ионов противоположного заряда. Если представить ионы в виде несжимаемых сфер, то они располагаются в кристаллах друг около друга в определенном порядке, позволяющем занять минимально возможный объем с минимальной потенциальной энергией. Отсутствие у ионной химической связи такого свойства, как насыщенность и направленность, приводит к образованию ионных кристаллов, представляющих собой, по существу, гигантские полимерные молекулы. Понятие валентности к ионной связи неприменимо. Каждый ион имеет неограниченное число связей с другими ионами, находящимися относительно этого иона в ближнем и дальнем порядке. Как показывают экспериментальные исследования и квантовомеханические расчеты, *идеальной ионной связи не существует*; нет молекул, в которых степень ионности связи равна 100%. Молекулы с чисто ионными связями не существуют. Даже при взаимодействии щелочных металлов с галогенами не происходит полного удаления электрона у щелочного металла и присоединения его к атому галогена. Электроны только смещаются к галогену, образуя около последнего область повышенной электронной плотности. Ионных соединений сравнительно мало. Молекулы хлорида натрия NaCl существуют только в парообразном состоянии. В твердом состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов.

Таким образом, следует отметить, что «чистой ионной» связи не существует, это лишь модель, удобная для описания соединений с преимущественно ионным характером связи. Отнесение веществ к ионным или к ковалентным достаточно условно, нет резких границ, как нет и «идеальных ионных соединений».

23. В чем заключаются основные положения метода валентных связей?

1. В образовании связи участвуют только валентные электроны.
2. Химическая связь образуется между двумя атомами как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобществление двух электронов с антипараллельными спинами).

3. Химическая связь осуществляется в том направлении, в котором обеспечивается наибольшее перекрытие АО.
4. Из нескольких связей данного атома наиболее прочной будет связь, которая образовалась в результате большего перекрытия АО.

24. Имеются ли различия в механизме образования ковалентной полярной, неполярной и ионной связей?

В механизме возникновения неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связях *нет принципиального различия*. Они различаются лишь *степенью поляризации* (смещения) общих электронных пар. Природа химической связи одинакова. Предсказать полярность связи можно на основании значений относительной электроотрицательности атомов элементов. Чем больше разность электроотрицательности связанных атомов ($\Delta\chi$), тем сильнее выражена полярность. Предельно высокое значение $\Delta\chi$ в соединении CsF ($4,1 - 0,86 = 3,24$). Ионная связь в CsF выражена только на 89%. Химическая связь между атомами считается ионной вплоть до $\Delta\chi \approx 2$; при $\Delta\chi \approx 0$ – связь неполярная ковалентная; в промежуточных случаях – полярная ковалентная.

Пример 12. Укажите, к какому атому смещена связывающая электронная пара в молекулах *HI, ICl, I₂*.

Решение. Относительные электроотрицательности атомов водорода, иода и хлора соответственно равны 2,1; 2,6 и 3,0. Следовательно, в молекуле HI электронная пара смещена к иоду; в молекуле ICl – к хлору; в молекуле I₂ не происходит смещения электронной пары.

Пример 13. Какая связь более полярна:

а) *H–O* или *H–S*; б) *B–F* или *Al–F*; в) *P–Br* или *P–Se*?

Решение. Мерой полярности связи является различие в электроотрицательности атомов ее образующих.

а) Выпишем значения электроотрицательности атомов H (2,10), O (3,50) и S (2,60). $\Delta\chi$ (H–O) = 3,50 – 2,10 = 1,40. $\Delta\chi$ (H–S) = 2,60 – 2,10 = 0,50. Следовательно, связь H–O является более полярной.

б) B–F или Al–F. Атомы фтора в обоих случаях проявляют одинаковую электроотрицательность. Необходимо сравнить электроотрицательность атомов бора B и алюминия Al. Оба эти элемента находятся в одной группе в одной подгруппе, атом бора имеет большее значение электроотрицательности, чем атом алюминия, т.к. сверху вниз величина электроотрицательности уменьшается. Следовательно, наиболее полярной связью свяжется связь Al–F. Это видно из расчета разности электроотрицательностей: $\Delta\chi$ (B–F) = 4,10 – 2,01 = 2,09; а $\Delta\chi$ (Al–F) = 4,10 – 1,47 = 2,63.

в) P–Br или P–Se. Сравним электроотрицательность атомов брома и селена. Атом брома проявляет более сильные неталлические свойства и поэтому

имеет большую величину электроотрицательности: Br – 2,74; Se – 2,48. P = 2,1. Следовательно, связь P–Br является более полярной, т.к. $\Delta \text{ЭО} = 2,74 - 2,1 = 0,64$; $\Delta \text{ЭО}$ для P - Se составляет $2,74 - 2,48 = 0,26$.

Пример 14. Какие химические связи имеются в молекулах NH_3 , F_2 , O_2 , N_2 , C_2H_4 , C_2H_2 ?

Решение. Молекула NH_3 имеет 3 одинарные ковалентные полярные связи N – H σ -типа, которые образованы p -орбиталями атома N и s -орбиталями атомов водорода H по обменному механизму.

В молекуле F_2 связь ковалентная неполярная, σ -типа, образована по обменному механизму p -орбиталями атомов фтора.

Молекула кислорода O_2 имеет двойную неполярную связь, состоит из 1 σ - и 1 π -связи, в образовании связи по обменному механизму принимают участие p -орбитали атомов кислорода.

Молекула азота N_2 содержит неполярную тройную связь (1 σ - и 2 π -связи), образование связи происходит по обменному механизму с участием p -орбиталей атомов азота.

Молекула $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ имеет 2 атома углерода, из которых каждый образует неполярную двойную (1 σ - и 1 π -связи) связь C – C и по 2 полярные одинарные связи C – H. В образовании связей принимают участие s - и p -орбитали атомов углерода и s -орбитали атомов водорода.

Молекула $\text{CH} \equiv \text{HC}$ имеет тройную (1 σ - и 2 π -связи) неполярную связь C – C и две полярные связи C – H. В образовании связей принимают участие s - и p -орбитали атомов углерода и s -орбитали атомов водорода.

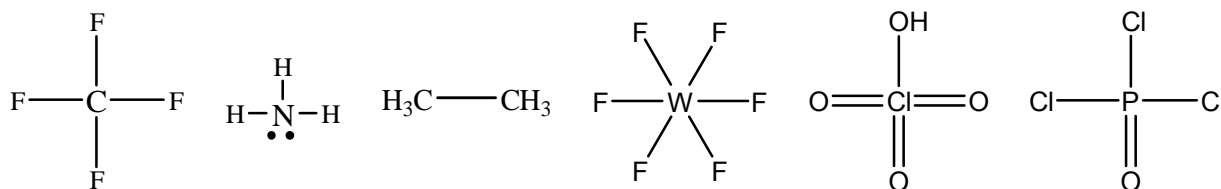
Для ответа на многие вопросы необходимо знание структурных (графических) формул соединений. Как уже было отмечено, структурная (графическая) формула показывает последовательность соединения атомов молекуле с учетом валентности каждого атома. Каждая электронная пара – это одна черточка, σ -связь; двойная черточка – кратность связи 2, содержит 1 связь σ - и 1 π -связь. Структурная (графическая) формула помогает при обсуждении строения и свойств химических соединений.

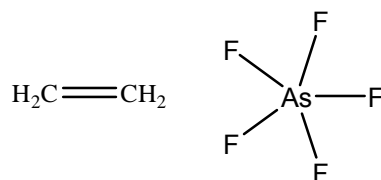
Пример 15. Укажите для каких соединений число σ -связей одинаково в ряду:

- 1) CF_4 , NH_3 2) C_2H_6 , WF_6 3) HClO_4 , PCl_3O 4) C_2H_4 , AsF_5 .

Решение. Составим графические формулы соединений:

- 1) CF_4 имеет 4 σ -связи, NH_3 имеет 3 σ -связи;
 2) C_2H_6 имеет 7 σ -связей, WF_6 – 6 σ -связей;
 3) HClO_4 – 5 σ - и 3 π -связи; PCl_3O – 4 σ -связей;
 4) C_2H_4 – 5 σ - и 1 π -связь; AsF_5 – 5 σ -связей.





Ответ: 4

Пример 16. Какие из перечисленных молекул являются полярными, а какие – неполярными: *HBr*, *C₂H₆*, *CH₃COH*, *BF₃*?

Решение. H - Br полярная молекула, полярность молекулы обусловлена образованием связи между атомами элементов с различной электроотрицательностью.

CH₃ – CH₃ неполярная молекула. Дипольные моменты метильных групп (-CH₃) компенсируют друг друга.

CH₃COH – полярная молекула, полярность обусловлена дипольным моментом связи C=O. Атом углерода в альдегидной группе имеет sp² гибридизацию атомных орбиталей.

BF₃ – неполярная молекула. Атом бора находится в гибридизации sp², дипольные моменты полярных связей B – F компенсируют друг друга.

25. Могут ли в одних и тех же веществах могут встречаться разные типы химических связей?

В одних и тех же веществах могут встречаться разные типы химических связей. Например, в основных гидроксидах между атомами кислорода и водорода в гидроксильных группах связь ковалентная полярная, в между металлом и гидроксогруппой – преимущественно ионная (предельный случай ковалентной полярной связи). В солях, например, сульфате натрия Na₂SO₄, между атомами серы и кислорода в кислотном остатке, связь ковалентная полярная, а между металлом и кислотным остатком – ионная.

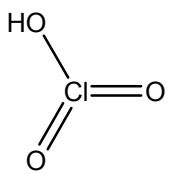

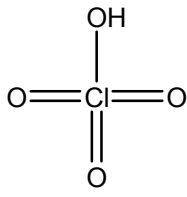

Различные типы химических связей могут переходить одна в другую, например, при электролитической диссоциации в воде ковалентных соединений ковалентная полярная связь превращается в ионную:



26. Как проявляется взаимное влияние атомов в молекуле на свойства вещества?

В качестве примера рассмотрим кислородсодержащие кислоты хлора:

хлорноватистая кислота	HCIO		
хлористая кислота	HCIO₂		

хлорноватая кислота	HClO_3		
хлорная кислота	HClO_4		

Для диссоциации по кислотному типу необходим разрыв связи Н-О. В ряду указанных кислот происходит увеличение атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. При образовании новой связи с атомом кислорода, от атома хлора, а, следовательно, и от первичной связи О-Сl оттягивается некоторая доля электронной плотности. В результате этого часть электронной плотности оттягивается и от связи Н-О, которая за счет этого ослабляется. Это приводит к увеличению кислотных свойств вещества. Это согласуется с правилом, хорошо известным из школьного курса химии: если один и тот же элемент образует несколько кислородсодержащих кислот, то чем выше степень окисления элемента, тем сильнее выражены кислотные свойства соединения.

Участие в образовании химических связей максимально возможного числа валентных электронов приводит к увеличению устойчивости молекулы. В рассмотренном ряду кислот самая прочная молекула - H-O-ClO_3 . Самая неустойчивая - H-O-Cl . Именно это и обуславливает наиболее сильные окислительные свойства этого соединения среди кислородсодержащих кислот хлора.

Взаимное влияние атомов в органических молекулах связано с перераспределением в ней электронной плотности. Имеются две возможности для такого перераспределения.

1 – смещение электронной плотности вдоль σ -связи, соединяющей атомы, которые отличаются электроотрицательностью – *индуктивный эффект* (I-эффект). Заместители, смещающие электронную плотность в сторону цепи (от себя), вызывают *положительный эффект* (+I). Заместители, смещающие электронную плотность в свою сторону (галогены, NO_2 , CN , OH , C_6H_5 , $\text{CH}=\text{CH}_2$), вызывают *отрицательный индуктивный эффект*. Особенностью индуктивного эффекта является его быстрое ослабление по мере удаления от атома, вызывающего смещение электронной плотности. Примером проявления индуктивного эффекта является значительное уменьшение силы карбоновых кислот с увеличением числа атомов углерода в цепи.

2- если органические молекулы содержат чередующиеся простые и двойные связи, то происходит перераспределение электронной плотности, которое особенно сильно проявляется при наличии в цепи электронодонорных или электроноакцепторных заместителей. Такое взаимное влияние называется эффектом сопряжения (М-мезомерный эффект). В отличие от индуктивного эффекта передается по цепи сопряженных связей без ослабления.

Такие эффекты более подробно будут рассмотрены при изучении курса «Органическая химия».

27. Как происходит разрыв связей в ходе химической реакции?

В ходе химических реакций происходит разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых химических связей в продуктах реакции. В зависимости от химической природы соединения и условий проведения реакции может происходить разрыв ковалентной связи по *гомолитическому* или *гетеролитическому* пути. При гомолитическом разрыве связи общая электронная пара распадается и у каждого из атомов, которые принимали участие в образовании связи, остается по одному электрону. Образовавшиеся частицы называют радикалами.



Гетеролитический разрыв химической связи приводит к образованию ионов.



28. Что такое теория гибридизации атомных орбиталей?

Идея о *гибридизации атомных орбиталей* – это удобный и наглядный *прием описания* сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений. Понятие о гибридизации АО позволяет определить геометрическую форму частиц (молекул ионов), которая характеризуется пространственным расположением гибридных орбиталей, т.е. зависит от типа гибридизации центрального атома.

Гибридные орбитали асимметричны и сильно вытянуты в одну сторону от ядра, благодаря чему обеспечивается большая степень перекрывания таких орбиталей с орбиталями других атомов. Процесс гибридизации АО связан с затратой определенной энергии. Эту затрату компенсирует избыток энергии, который выделяется при образовании более прочной химической связи за счет перекрывания гибридных орбиталей. Таким образом, гибридизация АО приводит к уменьшению энергии образующейся молекулы, к ее большей устойчивости.

Основные принципы, определяющие процесс гибридизации:

1. В гибридизации принимают участие атомные орбитали, близкие по энергии.

2. Число гибридных орбиталей равно числу исходных атомных орбиталей, вступивших в гибридизацию.
3. В гибридизацию вступают АО разные по форме и по энергии, а образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали.
4. Гибридные орбитали располагаются в пространстве таким образом, чтобы между ними происходило наименьшее отталкивание.

В зависимости от вида и числа АО, вступающих в гибридизацию, различают несколько основных типов. Каждому типу гибридизации АО соответствует определенная структура гибридных орбиталей и молекул.

Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются один s - и один p -электроны, то у данного атома в процессе образования связи происходит sp -гибридизация АО (Рисунок 14):

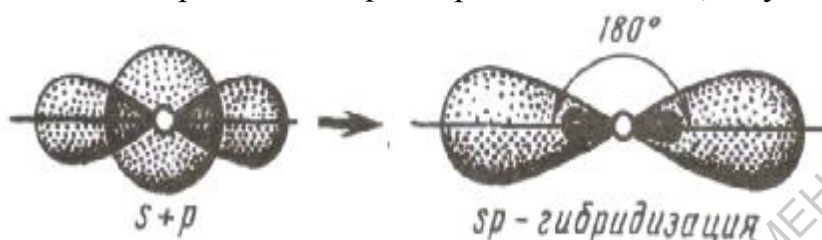


Рисунок 14. Схема sp -гибридизации

Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются один s - и два p -электрона, то у данного атома в процессе образования связи происходит sp^2 -гибридизация АО (Рисунок 15):

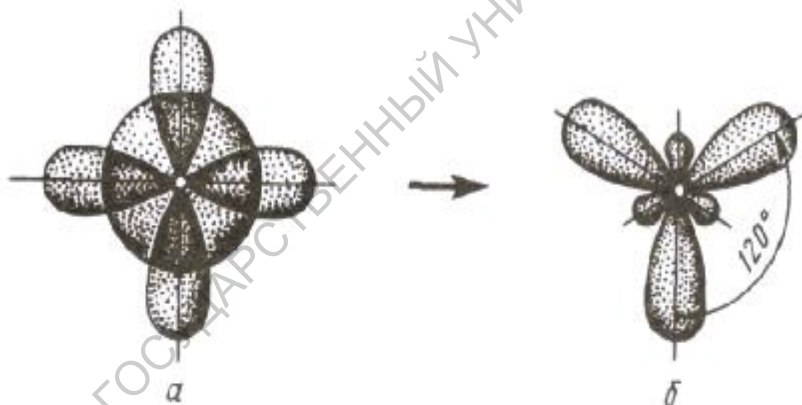


Рисунок 15. Схема sp^2 -гибридизации

Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются один s - и три p -электрона, то у данного атома в процессе образования связи происходит sp^3 -гибридизация АО (Рисунок 16):

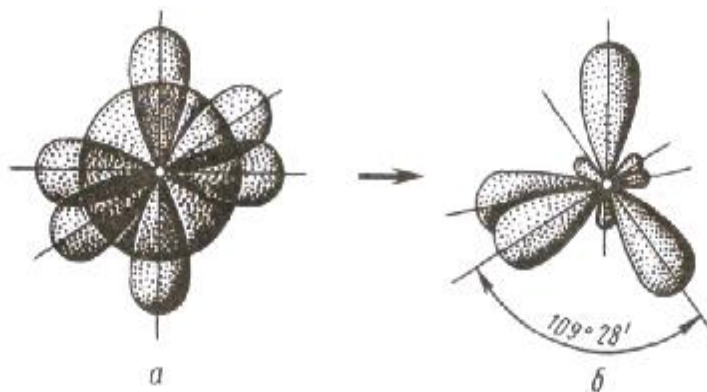
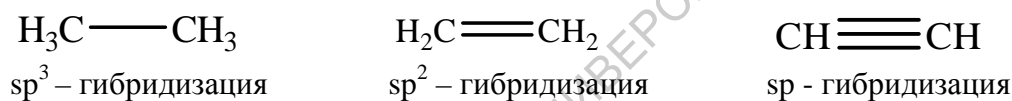


Рисунок 16. Схема sp^3 -гибридизации

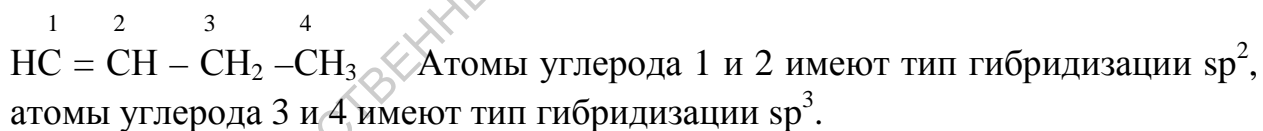
Если атом образует σ - и π -связи, то, согласно методу ВС, в образовании π -связей участвуют негибридные орбитали этого атома.

28. Как определить тип гибридизации центрального атома в простейших молекулах?

Впервые студенты 1 курса познакомились с теорией гибридизации и пространственным строением молекул при изучении органических соединений в школьном курсе химии. Тип гибридизации атома углерода в органических соединениях определяется по кратности связи, в образовании которой принимает участие атом углерода.



В составе одного вещества могут быть атомы углерода с разным типом гибридизации атомных орбиталей:



Для неорганических соединений определение типа гибридизации центрального атома более сложно.

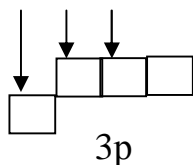
Универсальным является следующий алгоритм определения типа гибридизации атомных орбиталей центрального атома:

1. Рассчитывают по формуле частицы степени окисления элементов.
2. Записывают электронные формулы валентных подуровней атомов.
3. Устанавливают донорную или акцепторную функцию этих атомов при образовании σ -связей.
4. Указывают число σ -связей.
5. Изображают энергетическую диаграмму валентных подуровней и σ -связи.
6. Фиксируют тип гибридизации АО на диаграмме и устанавливают геометрическую формулу частицы.

Пример 17: Обсудите строение молекулы SO_3 .

Решение.

- $\text{SO}_3 (\text{S}^{+6}, \text{O}^{-2})$
- ${}_{16}\text{S}^{+6}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$ ${}_{8}\text{O}^{-2}: 1s^2 2s^2 2p^6$
- ${}_{16}\text{S}^{+6}$ – акцептор электронов, ${}_{8}\text{O}^{-2}$ – донор электронов
- 3 σ -связи: $\text{S} \leftarrow \text{O}$
- $\sigma \quad \sigma \quad \sigma$



3s

6. Тип гибридизации АО центрального атома серы sp^2 , число π -связей равно 3 с учетом числа валентных электронов атомов серы и σ -связей. Геометрическая форма - равносторонний треугольник, валентный угол 120° .

Выше были рассмотрены правильные геометрические формы молекул. Значительно чаще встречаются молекулы с несколько иными значениями валентных углов. Валентные углы в молекулах NH_3 и H_2O составляют $107,3^\circ$ и $104,5^\circ$ соответственно. Согласно теории гибридизации АО центральные атомы этих молекул образуют химические связи за счет электронов sp^3 -гибридных орбиталей. У атома азота на четыре sp^3 -гибридные орбитали приходится 5 электронов. Одна пара электронов оказывается неподеленной и занимает одну из sp^3 -гибридных орбиталей, направленных к вершине искаженного тетраэдра. Молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды.

У атома кислорода на четыре sp^3 -гибридные орбитали приходится 6 электронов. Электронные пары занимают две гибридные sp^3 -орбитали. Молекула воды имеет угловую форму. Из-за взаимного отталкивания связывающих и неподеленных электронных пар центрального атома происходит уменьшение валентного угла (Рисунок 17).

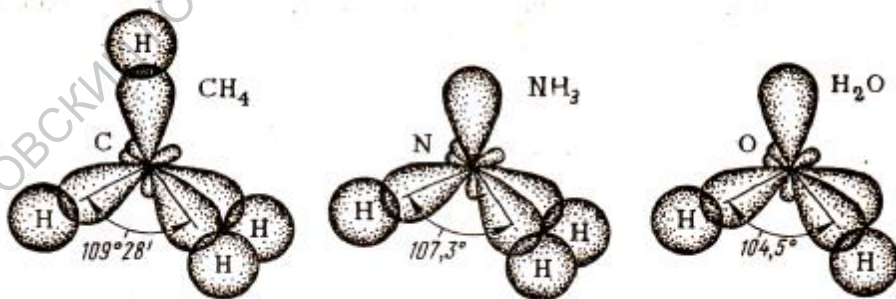


Рисунок 17. Перекрывание валентных орбиталей в молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O

Присутствие в молекулах неподеленных электронных пар сказывается на величине валентных углов. Это обусловлено тем, что силы отталкивания между ними больше, чем между связывающими электронными парами. Чем больше число неподеленных электронных пар, тем сильнее их действие.

Если рассмотреть аналогичные молекулы, образованные элементами одной подгруппы с аналогичным геометрическим строением, например H_2O , H_2S , H_2Se и H_2Te , то молекулы $\text{H}_2\text{Э}$ имеют угловую форму и различаются величиной валентного угла. В молекуле воды валентный угол $104,5^\circ$, а в молекуле сероводорода – 92° , H_2Se – 90° , H_2Te – $89,5^\circ$. Изменение валентного угла в этом ряду соединений может быть объяснено более сильным отталкиванием между неподеленными электронными парами за счет увеличения длины связи $\text{H} - \text{Э}$.

Возможны более сложные виды гибридизации с участием d - и f -орбиталей (например, $[\text{PF}_6]^-$, тип гибридизации sp^3d^2 , октаэдрическая форма).

Пример 18. Какую геометрическую конфигурацию имеют молекулы CO_2 , H_2O , NH_3 , SiF_4 ?

Решение. CO_2 (C^{+4} , O^{-2})

${}_6\text{C}^{+4}$: $1s^2 2s^0 2p^0$ ${}_8\text{O}^{-2}$: $1s^2 2s^2 2p^6$

${}_6\text{C}^{+4}$ – акцептор электронов, ${}_8\text{O}^{-2}$ – донор электронов

2 σ -связи: $\text{C} \leftarrow \text{O}$

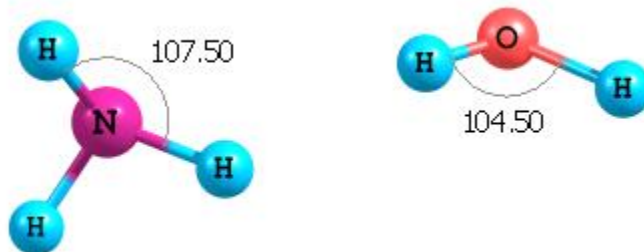
Тип гибридизации АО центрального атома углерода sp , молекула линейна.



Молекула CO_2 является линейной, валентный угол 180° (в соответствии с расчетом по алгоритму определения типа гибридизации).



Молекулы воды H_2O и аммиака NH_3 имеют тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома кислорода и азота sp^3 , отличаются числом неподеленных электронных пар, что вызывает искажение тетраэдра, уменьшение валентного угла и образование молекул угловой формы.

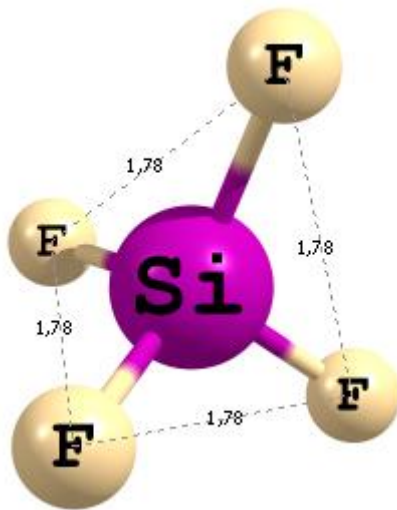


Молекула SiF_4 : SiF_4 (Si^{+4} , F^-)

${}_{14}\text{Si}^{+4}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0$ ${}_9\text{F}^-$: $1s^2 2s^2 2p^6$

${}_{14}\text{Si}^{+4}$ – акцептор электронов, ${}_9\text{F}^-$ – донор электронов

4 σ -связи: $\text{Si} \rightarrow \text{F}$. Тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома кремния sp^3 , не искаженное тетраэдрическое строение молекулы.



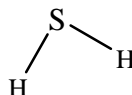
Пример 19. Какие молекулы являются полярными (имеют дипольный момент):

а) SiH_4 или H_2S б) CF_4 или SO_2 ?

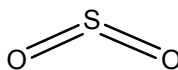
Решение. Молекулы SiH_4 и CF_4 имеют тип гибридизации атомных орбиталей центральных атомов кремния и углерода sp^3 , симметричное тетраэдрическое строение, связи ковалентные полярные, но молекула каждого вещества неполярна.



Молекула H_2S имеет угловое строение, тип гибридизации атома серы sp^3 с наличием 2-х неподеленных электронных пар, связи полярные, молекула полярная (наличие дипольного момента).



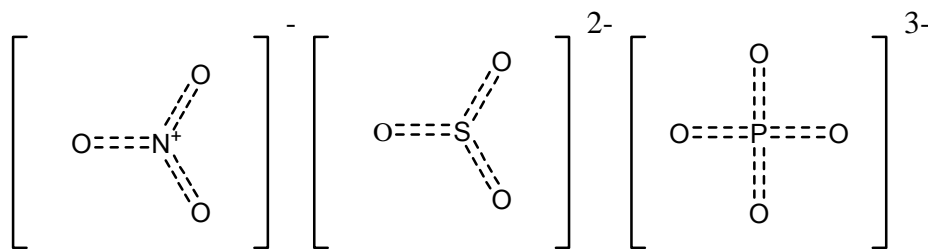
Молекула SO_2 также имеет угловое строение, тип гибридизации центрального атома серы sp^2 , с наличием 1 неподеленной электронной пары, связи полярные, молекула полярная, характеризуется наличием дипольного момента.



29. Что такое делокализация π -связей?

Длина одинарных и двойных связей между центральным атомом и другими одинаковыми атомами оказывается по экспериментальным данным одинаковой. Это объясняется делокализацией π -связей, т.е. их равномерным распределением между всеми связями. В этих случаях кратность связи является дробной величиной, например, в сульфат-ионе она равна 1,5 (общее число связей / число атомов кислорода = 6/4); Это соответствует экспериментально найденной длине связи (0,149 нм), которая по своему значению явля-

ется промежуточной между одинарной (0,160 нм) и двойной (0,143 нм). В фосфат-ионе – $5/4 = 1,25$; в сульфит-ионе – $4/3 = 1,33$; в нитрат-ионе – $4/3 = 1,33$.



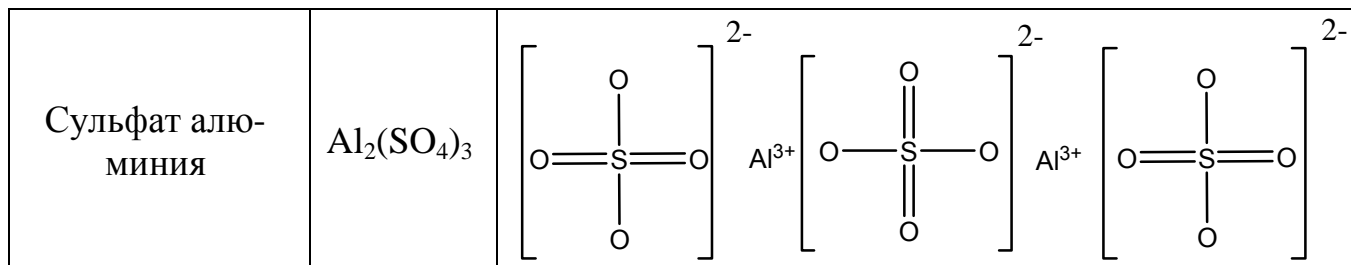
30. Как составить структурную (графическую формулу) вещества?

Структурные формулы показывают порядок соединения атомов в молекуле и валентность каждого элемента. Структурные формулы веществ, состоящих из молекул (веществ молекулярного строения), в той или иной степени, отражают и строение этих молекул. Для составления структурной формулы вещества необходимо:

- знать валентность всех химических элементов, которые образуют вещество;
- записать знаки всех химических элементов с учетом их числа в молекуле;
- соединить знаки химических элементов черточками, учитывая, что каждая черточка это общая электронная пара (химическая связь между атомами);
- число химических связей соответствует валентности данного атома;
- при написании формул кислородсодержащих кислот атомы водорода соединяются с кислотообразующим элементом через атом кислорода (с учетом основности кислоты);
- при составлении формул солей кислородсодержащих кислот сначала записывают формулу самой кислоты столько раз, сколько кислотных остатков входит в состав молекулы соли. Затем атомы водорода в формуле кислоты убирают и получают структурную формулу аниона кислоты. Рядом записывают символы катионов металлов, число которых определяется с учетом электронейтральности вещества (суммарный положительный заряд катионов должен быть равен по величине суммарному отрицательному заряду анионов).
- атомы кислорода соединяют друг с другом только при составлении формул пероксидов.

Название вещества	Обычная формула	Структурная (графическая) формула
Водород	H_2	$H-H$
Кислород	O_2	$O=O$
Вода	H_2O	$\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \end{array}$
Оксид углерода (IV)	CO_2	$O=C=O$

Оксид углерода (II)	CO	$C \equiv O$
Оксид кальция	CaO	$Ca^{2+} O^{2-}$
Оксид хлора (VII)	Cl ₂ O ₇	
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	
Серная кислота	H ₂ SO ₄	
Азотистая кислота	HNO ₂	
Ортофосфорная кислота	H ₃ PO ₄	
Фосфористая (фосфоновая) кислота	H ₃ PO ₃ или H ₂ (HPO ₃)	
Хлорноватая кислота	HClO ₃	
Нитрит калия	KNO ₂	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array} \right]^{-} K^{+}$
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	$Na^{+} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{S} - \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-} Na^{+}$
Гидросульфат натрия	NaHSO ₄	$Na^{+} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{S} - \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^{-}$
Гидроксохлорид меди	CuOHCl	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cu} - \text{O} - \text{H} \end{array} \right]^{+} Cl^{-}$



Для описания строения химических веществ достаточно широко использую модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО). Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки коротко сводится к следующему. Пространственное распределение химических связей вокруг поливалентных атомов определяется общим числом пар электронов (связывающих и несвязывающих). Наиболее вероятная конфигурация молекулы или иона соответствует наименьшему отталкиванию электронных пар или их максимальному удалению друг от друга. Тип молекулы записывается в общем виде: AB_mE_n , где A – центральный атом; B – лиганд; E – неподеленная электронная пара.

Для молекул, содержащих двойные связи, следует предположить, что две пары электронов кратной связи занимают вместе одно из мест, предсказанных для молекулы с тем же числом электронных пар, но не имеющей кратных связей. Геометрия молекулы определяется только числом σ -связей и несвязанных электронов, π -связями можно пренебречь.

Теория гибридизации и модель ОЭПВО дают одинаковый результат при определении пространственного строения частицы.

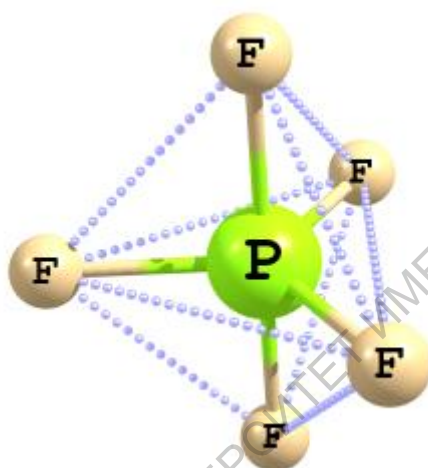
При использовании модели ОЭПВО необходимо соблюдать следующую последовательность действий:

- | | | |
|---|-----------|------------------|
| 1. Записать формулу вещества | например, | OF_2 |
| 2. Определить общее число валентных электронов | | $6+2=8$ |
| 3. Определить число связывающих электронных пар | | 2 ($4e$) |
| 4. Определить число несвязывающих электронных пар | | 2 ($4e$) |
| 5. Записать тип молекулы в общем виде | | AB_2E_2 |
| 6. Пространственное расположение электронных пар | | тетраэдр |
| 7. Пространственное строение молекулы | | угловое строение |
| 8. Тип гибридизации | | sp^3 |

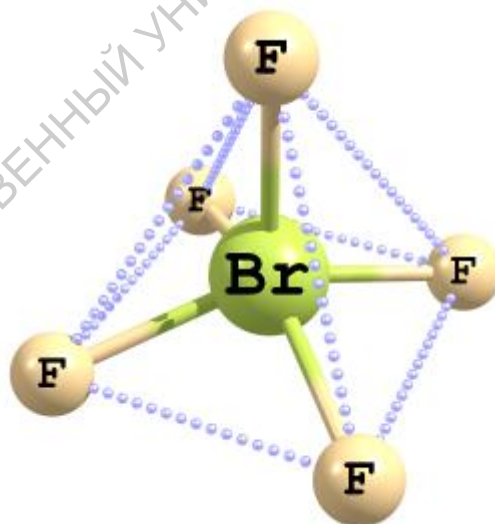
Ниже приведена таблица геометрического строения некоторых частиц, определенных с помощью модели ОЭПВО.

1	2	3	4	5	6	7	8
PF_5	$5+5=10$	5	0	AB_5	Тригональная бипирамида	Тригональная бипирамида	sp^3d
BrF_5	$7+5=12$	5	1	AB_5E	Октаэдр	Квадратная пирамида	sp^3d^2
ICl_4^-	$7+4+1=12$	4	2	AB_4E_2	Октаэдр	Квадрат	sp^3d^2

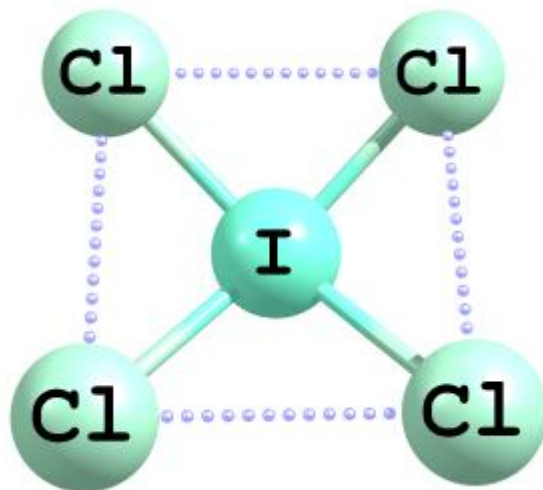
SF_6	$6+6=12$	6	0	AB_6	Октаэдр	Октаэдр	sp^3d^2
SO_2	$6+4=10$ $10-4=6$	2	1	AB_2E	Треугольник	Угловое строение	sp^2
NH_3	$5+3=8$	3	1	AB_3E	Тетраэдр	Тригональная пирамида	sp^3
BF_4^-	$3+4+1=8$	4	0	AB_4	Тетраэдр	Тетраэдр	sp^3
BF_3	$3+3=6$	3	0	AB_3	Треугольник	Треугольник	sp^2
ClO_2F	$7+4+1=12$ $12-4=8$	3	1	AB_3E	Тетраэдр	Тригональная пирамида	sp^3
IBr_2^-	$7+2+1=10$	2	3	AB_2E_3	Тригональная бипирамида	Линейное строение	sp^3d



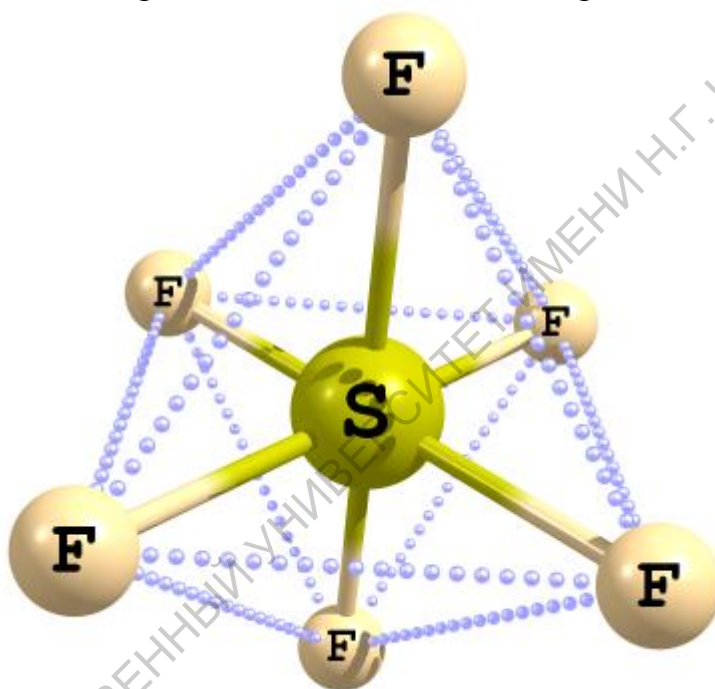
Строение молекулы PF_5 – тригональная бипирамида



Строение молекулы BrF_5 – тетрагональная пирамида



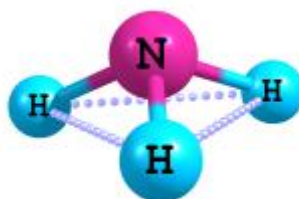
Строение аниона $[\text{ICl}_4]^-$ - квадрат



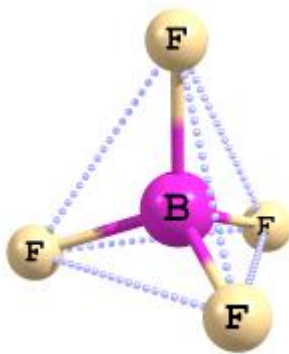
Строение молекулы SF_6 – октаэдр



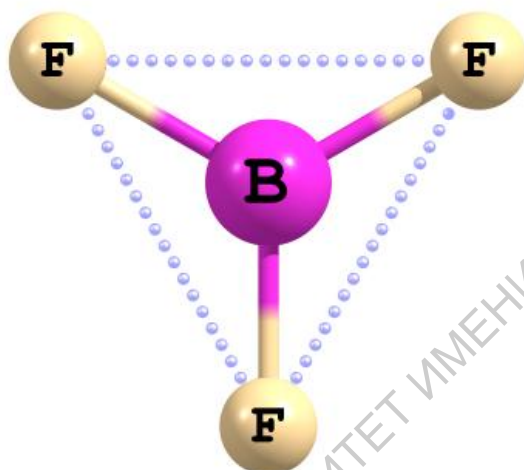
Строение молекулы SO_2 – угловое



Строение молекулы NH_3 – тригональная пирамида



Строение аниона $[\text{BF}_4]^-$ - тетраэдр



Строение молекулы BF_3 – треугольник



Строение молекулы ClO_2F – тригональная пирамида



Строение аниона $[\text{IBr}_2]^-$ - линейная структура

31. Является ли универсальным метод валентных связей?

Метод валентных связей достаточно хорошо объясняет образование и структуру многих молекул, но он не универсален. Он не позволяет объяснить связь в молекулярном ионе водорода H_2^+ , где всего один электрон, а ион довольно устойчив. Почему при образовании молекулы O_2 остаются два неспаренных электрона? Получить ответы на эти и многие другие вопросы стало возможным только после разработки теории молекулярных орбиталей (МО).

32. В чем заключаются основные положения метода молекулярных орбиталей?

В методе МО подход к рассмотрению структуры молекулы близок к тому, который используется при рассмотрении строения атома. Метод основан на следующих положениях:

1. Молекула рассматривается как единая система ядер и электронов, а не как совокупность атомов, сохраняющая некоторую индивидуальность. Она образуется, если энергия такой системы ниже, чем энергия исходных атомов.
2. Электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях (МО). Совокупность МО, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию молекулы.
3. Молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинацию соответствующих атомных орбиталей (АО) в изолированных атомах, ядра которых входят в состав молекулы.
4. В образовании МО участвуют только те АО, которые имеют близкую по величине энергию и приблизительно одинаковую симметрию относительно оси связи;
5. При взаимодействии двух АО образуется 2 МО с большей и меньшей энергиями, чем энергии исходных АО. В результате сложения АО образуется МО с повышенной межъядерной электронной плотностью (связывающая МО), в случае вычитания АО образуется МО с пониженной электронной плотностью (разрыхляющая МО).
6. Число всех образовавшихся МО равно сумме АО исходных атомов, при этом число связывающих и разрыхляющих МО одинаково у гомоядерных молекул.
7. Распределение электронов по МО производится в соответствии с принципом минимума энергии, правилами Паули и Хунда. Электрон, находящийся на связывающей орбитали, увеличивает энергию связи, а электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, ее уменьшает.
8. Порядок (кратность) связи определяется разностью числа связывающих и разрыхляющих электронов, деленной на 2. Если эта разность равна нулю, частицы не образуются. Эта величина может принимать целые или дробные положительные значения; в отличие от метода ВС в методе МО допускается, что химическая связь может быть образована не только парой, но и одним электроном.

В качестве примера рассмотрим распределение электронов по МО молекулы кислорода (Рисунок 18). Уровень энергии $2s$ -АО атома кислорода (-2819 кДж/моль) расположен много ниже уровня энергии $2p$ -АО (-1314 кДж/моль) и поэтому $2s$ -АО практически в образовании связи не участвует. Размещение всех $8\bar{e}$ следует производить с заселения $\sigma_{св}$ -МО, обла-

дающей наименьшей энергией. Затем занимаются $\pi_{\text{св}}$ -МО. Оставшиеся $2\bar{e}$ в соответствии с правилом Хунда займут π^* -МО по одному на каждой из них. Отсюда следует, что молекула O_2 будет парамагнитной, с двумя неспаренными электронами. Такое простое объяснение магнитных свойств молекулы O_2 с помощью несложных соображений было первым большим достижением теории МО. *Кратность*, или порядок связи, в молекуле O_2 равен 2. Ковалентная связь в молекуле O_2 двойная: $O=O$.

Таким образом, метод молекулярных орбиталей основан на допущении, что связывающие электроны в молекуле находятся на молекулярных орбиталях подобно тому, как в атомах – на атомных орбиталях.

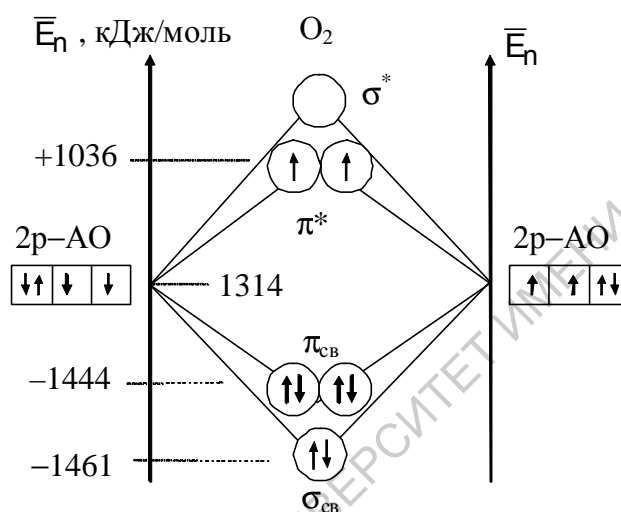
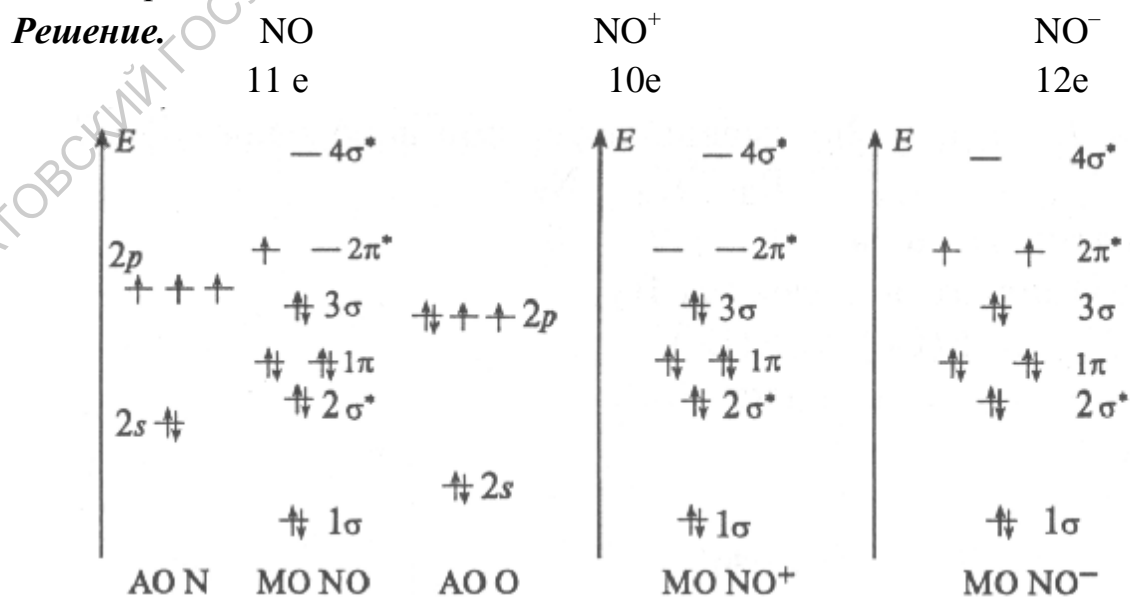


Рисунок 18. Энергетическая диаграмма МО O_2
(св – связывающая орбиталь,
* - разрыхляющая орбиталь)

Пример 20. Составьте энергетическую диаграмму МО частиц NO^+ , NO , NO^- и сравните кратность связи в этих частицах, изменение межатомных расстояний, укажите парамагнитные частицы и расположите их порядке уменьшения прочности связи.



Кратность	$(8-3)/2 = 2,5$	$(8-2)/2 = 3$	$(8-4)/2 = 2$
Длина связи, нм	0,115	0,106	0,118

Чем больше кратность связи, тем связь короче (меньше межатомные расстояния) и прочнее. Парамагнитными свойствами обладают частицы с неспаренными электронами NO и NO[·]. В ряду NO⁺, NO, NO⁻ происходит уменьшение прочности связи.

Пример 21. Как и какие свойства молекул и сложных ионов изменяются при удалении электрона со связывающей МО и с разрыхляющей МО?

Решение. Для ответа на этот вопрос можно воспользоваться данными предыдущего примера. В частицах NO и NO[·] на разрыхляющих МО находятся соответственно 1 и 2 неспаренных электрона. При удалении их с разрыхляющих МО кратность связи увеличивается, образующаяся частица будет характеризоваться большей прочностью связей и уменьшением (вплоть до исчезновения) магнитных свойств.

33. В чем заключаются достоинства МВС?

Метод валентных связей объясняет насыщенность, полярность и направленность ковалентной связи, обменный и донорно-акцепторный механизмы образования связи, σ - и π -связи.

34. В чем заключаются достоинства ММО?

Метод молекулярных орбиталей позволяет оценить различную прочность молекул и объясняет возможность существования некоторых частиц, образование которых невозможно объяснить с позиций метода ВС. Метод МО дает возможность безошибочно предсказать магнитные свойства вещества. Этот метод применим для описания металлической и ионной связи.

35. Что понимают под межмолекулярным взаимодействием?

Межмолекулярным взаимодействием называется взаимодействие между молекулами, не сопровождающееся дополнительным обобществлением электронной плотности, т.е. образованием новых связей.

Полярные молекулы характеризуются наличием диполя. Полярность молекул тем больше, чем больше абсолютная величина заряда и длина диполя.

В молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов дипольный момент равен нулю, образуется неполярная молекула. Если такая частица попадает в электрическое поле, то в ней под действием поля произойдет поляризация – смещение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. Возникнет электрический момент диполя – наведенный диполь.

36. Какие типы межмолекулярных взаимодействий известны?

1- **диполь-дипольное** (ориентационное взаимодействие). При сближении двух полярных молекул они ориентируются так, чтобы энергия системы была минимальной. Этому условию отвечает ориентация, при которой положительный конец одной молекулы соседствует с отрицательным концом другой молекулы.

2 - **диполь-индуцированный диполь** (индукционное взаимодействие). При наличии полярной молекулы вблизи другой, которая может быть полярной или неполярной, оказывает на вторую молекулу поляризующее действие и вызывает появление в ней индуцированного дипольного момента. Индуцированный дипольный момент имеет то же направление, что и постоянный. Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы с наведенным диполем другой молекулы, понижает энергию систему на величину, называемую энергией *индукционного взаимодействия*.

3 - **дисперсионное** взаимодействие имеет место между неполярными молекулами. В чистом виде дисперсионное взаимодействие проявляется у благородных газов. В неполярных молекулах распределение электронной плотности симметрично и дипольный момент отсутствует. Электронные облака колеблются относительно ядер, образуя временные или мгновенные диполи. Мгновенный диполь одной молекулы поляризует другую молекулу и вызывает появление в ней индуцированного диполя. Обе молекулы будут иметь дипольные моменты, направленные в одну сторону, и притягиваться друг к другу. В следующий момент диполь в первой молекуле может быть направлен в противоположную сторону. И снова наведенный момент в другой молекуле станет таким, что между молекулами возникнет притяжение. Дипольные моменты возникают лишь на мгновение, но суммарный эффект их взаимодействия – это постоянно действующие силы притяжения. Энергия системы понижается. Это приводит к большей устойчивости системы.

Все три вида межмолекулярного взаимодействия *отрицательны, т.е. происходит понижение энергии системы по мере сближения молекул, это указывает на силы притяжения между молекулами*. Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия на 1-2 порядка ниже энергии химических связей.

37. Водородная связь и возможность ее образования?

Существует особый вид межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия с участием атома водорода, который получил название *водородной связи*. Атом водорода, уже связанный одной ковалентной σ -связью в одной молекуле, не может быть связан второй такой же связью с другой молекулой, поскольку у него имеется лишь одна $1s$ -АО. Т.е. водородная связь является дополнительной связью атома водорода, уже входящего в состав соединения. Водородную связь двух молекул изображают точками, подчерки-

вая тем самым, что возникновение новой связи не затрагивает уже существующие внутримолекулярные ковалентные связи:



где R_1 и R_2 — остатки взаимодействующих молекул; A — акцептор электронов; D — донор электронов.

Атомы A и D — электроотрицательные атомы F , O , N , Cl и Br . При меньшей электроотрицательности атомов A и D водородная связь становится очень слабой. Образование водородной связи сопровождается смещением электронной плотности от молекулы донора к молекуле акцептора. Энергия водородной связи составляет 8-40 кДж/моль, она на порядок слабее ковалентной связи, но в 10 раз сильнее простого межмолекулярного притяжения.

Образование водородной связи обязано ничтожно малому размеру положительно поляризованного атома водорода и его способности глубоко внедряться в электронную оболочку соседнего (ковалентно с ним не связанного) отрицательно поляризованного атома.

Межмолекулярная водородная связь возникает между молекулами воды, поскольку в ней имеется атом водорода, выполняющий функцию акцептора электронов, и атом кислорода - донор электронов (за счет наличия двух неподделенных электронных пар). Каждая молекула воды связана с четырьмя другими водородными связями за счет образования тетраэдрической сетки водородных связей.

Для этой связи характерны направленность в пространстве и насыщаемость. У любой водородной связи угол $-A-H \cdots D-$ всегда близок к 180° , а ее длина составляет 0,228–0,350 нм. (Расстояние между атомами A и D).

Водородная связь образуется не только между молекулами, но и внутри молекулы. Внутримолекулярная водородная связь объединяет части одной и той же молекулы. Для образования внутримолекулярной водородной связи необходимо, чтобы функциональные группы молекулы, содержащие атомы A и D находились рядом, на сравнительно небольшом расстоянии. Для внутримолекулярной водородной связи не наблюдается линейность в расположении атомов A , H и D . Молекулы с внутримолекулярными водородными связями не могут вступать в образование межмолекулярных водородных связей. Поэтому вещества с такими связями не образуют ассоциатов, более летучи, имеют более низкие вязкости, температуры кипения и плавления, чем их изомеры, способные образовывать межмолекулярную связь. Органические кислоты, у которых кислород карбоксильной группы участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи, являются более сильными кислотами, чем их изомеры. Водородная связь облегчает отрыв протона H^+ карбоксильной группы из-за перераспределения электронной плотности.

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению вязкости, диэлектриче-

ской постоянной, температуры кипения и плавления, теплот плавления и парообразования, увеличению растворимости в воде. Например, вода, фтороводород и аммиак имеют аномально высокие температуры кипения и плавления. Под влиянием водородных связей изменяются химические свойства. Например, HF – слабая кислота, в то время ее аналог HCl – сильная кислота. Межмолекулярные водородные связи приводят к образованию димерных молекул, циклических и цепочечных структур (Рисунок 19).

Жидкий фтороводород содержит циклические структуры, а в газообразном состоянии – циклогенные $(HF)_n$, где $n = 4 - 6$. Водородные связи создают ажурную структуру льда, состоящую из тетраэдрических фрагментов. Поэтому лед имеет небольшую плотность по сравнению с водой. При плавлении водородные связи частично разрушаются, молекулы воды сближаются, и плотность ее возрастает. Структуру обычного льда имеют кристаллы фторида аммония NH_4F . Водородная связь приводит к образованию в водном растворе ионов оксония: $H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_{2n+1}O_n^+$, где $n = 1 - 5$. Водородные связи являются причиной образования полигидрофторидов калия: KH_2F_3 , KH_3F_4 , KH_5F_6 . В водных растворах аммиака часть молекул NH_3 связана водородными связями с молекулами растворителя ($H - O - H \dots NH_3$). Так как многие соединения содержат ковалентные полярные связи H-O и H-N, то водородные связи очень распространены. Они проявляются не только в воде, но и в различных химических соединениях: *кислородсодержащих неорганических кислотах, карбоновых органических кислотах, фенолах, спиртах, аминах, полимерах, белках.*

Вследствие непрочности (водородная связь примернов в 10 раз слабее обычных ковалентных связей, но в 10 раз сильнее межмолекулярного притяжения) водородные связи легко возникают и легко разрываются, что весьма существенно для биологических процессов.

Итак, *между полярными молекулами, содержащими в одной или обеих молекулах атом водорода, возникают водородные связи, которые существенно влияют на свойства вещества.*

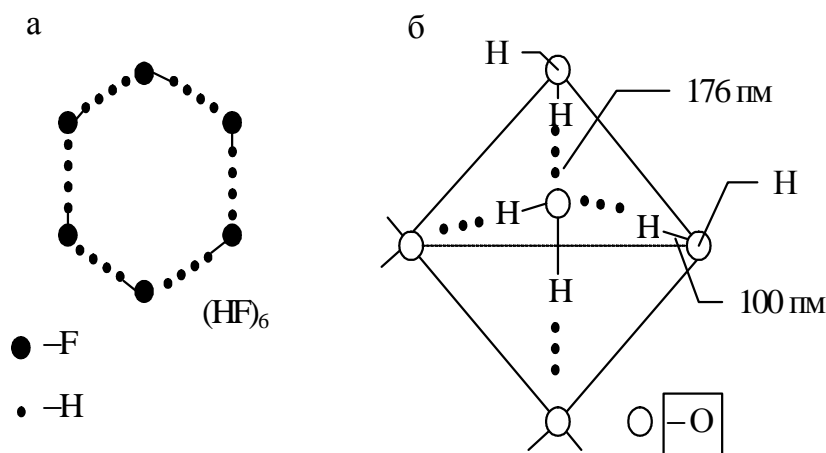


Рисунок 19. Межмолекулярные водородные связи:

а — фрагмент жидкого фтороводорода, б — фрагмент структуры льда

38. Что такое металлическая связь?

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Так, по одному электрону содержат 16 элементов, по два — 58, по три — 4 элемента и ни одного — только Pd. Атомы элементов Ge, Sn и Pb имеют на внешнем уровне по 4 электрона, Sb и Bi — по 5, но эти элементы не являются характерными металлами. Элементы-металлы образуют простые вещества – металлы. В обычных условиях — это кристаллические вещества (кроме ртути). На рисунке 20 представлена схема кристаллической решетки натрия. Как видно, каждый атом натрия окружен шестью соседними. На примере натрия рассмотрим природу химической связи в металлах. У атома натрия, как и у других металлов, имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. Так, валентный электрон ($3s$) может занимать одну из 9 свободных орбиталей $3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять). При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется *металлической связью*. *Металлическая связь близка по природе к ковалентной, но отличается тем, что обобществление электронов при ее образовании осуществляется многими атомами, т.е. сильно делокализована.* Металлическая связь – химическая связь, обусловленная наличием большого количества не связанных с ядрами подвижных электронов. Энергия металлической связи растет с увеличением числа валентных электронов и заряда ядра. Металлическая связь характерна для металлов в твердом и жидком состояниях. Это свойство агрегатов атомов, расположенных в непосредственной близости друг к другу. Однако в парообразном состоянии атомы металлов, как и всех веществ, связаны между собой ковалентной связью. Пары металлов состоят из отдельных молекул (одноатомных и двухатомных). Существует модель, в соответствии с которой металл рассматривают как плотно упакованную структуру из катионов, связанных друг с другом общими электронами.

39. В чем сходство и различие металлической и ковалентной связи?

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку в ее основе лежит обобщение валентных электронов. Однако, электроны, которые осуществляют ковалентную связь, находятся вблизи соседних атомов и прочно с ними связаны. Электроны, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему кристаллу и принадлежат всем его атомам. «Обобществленные» электроны передвигаются в пространстве между катионами металлов и удерживают их вместе. Межатомные расстояния в

металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Именно поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, а с металлической — пластичны, т.е. они изменяют форму при ударе, прокатываются в тонкие листы и вытягиваются в проволоку.

Свободные электроны осуществляют типичную металлическую связь, характерную для щелочных и щелочноземельных металлов с малой энергией связи. В переходных d -металлах, характеризующихся высокими температурами плавления и кипения, высокими энергиями атомизации, основной вклад в энергию связи представляют d -электроны. На рисунке 21 видно, что металлы V и VI групп наиболее тугоплавкие. Когда же начинается заполнение второй (разрыхляющей) половины d -орбитали, то это приводит к уменьшению числа связей, что отражается в уменьшении температуры плавления и возрастании ковкости переходных металлов к концу периода. Отметим, что полностью заполненную d -оболочку нельзя рассматривать как внутреннюю, не участвующую в связях. Изолированный атом Cu имеет конфигурацию $3d^{10}4s^1$; т.е. вне замкнутого остова находится один электрон, однако в противоположность калию, у которого внутренние $3p^6$ электроны не участвуют в связях, d -электронные облака меди перекрываются. Это приводит к значительному увеличению энергии атомизации меди $\Delta H_a(Cu) = 81$ ккал/моль, по сравнению с $\Delta H_a(K) = 22$ ккал/моль, хотя и у меди, и у калия имеется лишь по одному внешнему электрону на слое $4s$.

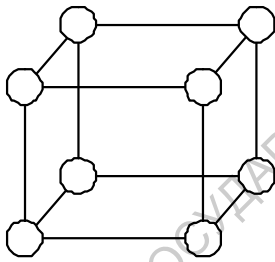


Рисунок. 20
Кристаллическая
решетка натрия.

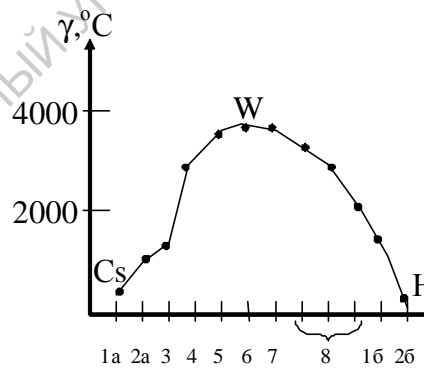


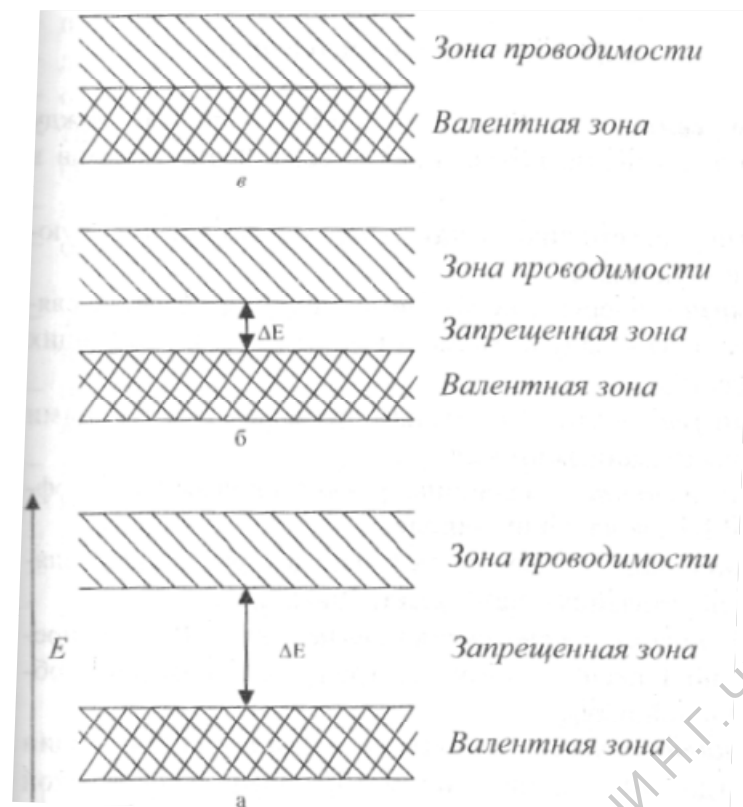
Рисунок.21 Зависимость температуры плавления металлов

Таким образом, у *d*-элементов лишь небольшая часть валентных электронов делокализована по всему кристаллу (у щелочных и щелочноземельных металлов валентные электроны полностью отданы в коллективное пользование). Остальные *d*-электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. *d*-металлы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а ковалентно-металлической. В кристаллах металлов атомы ионизированы не полностью, и часть валентных электронов остается связанной.

40. Металлическая связь с точки зрения ММО.

Более строгую интерпретацию металлической связи позволяет дать ММО. Согласно этому методу, при образовании химической связи образуются МО, охватывающие всю молекулу, причем происходит расщепление энергетических состояний на связывающие МО с низкой энергией и разрыхляющие МО с более высокой энергией. При взаимодействии большего числа электронов атомов образуется, соответственно, и большее число МО и уменьшается разность энергий между ними. При одновременном взаимодействии *N* частиц, содержащихся в кристалле, образуется *N* молекулярных орбиталей, причем величина *N* может достигать огромных значений, сравнимых с числом Авогадро. Молекулярные орбитали, образованные АО одного подуровня, находятся настолько близко, что практически сливаются, образуя определенную энергетическую зону.

Зона, полностью заполненная электронами, называется *валентной*. Зона, свободная от электронов и находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется *зоной проводимости*. Валентная зона и зона проводимости могут либо перекрываться, либо не перекрываться друг с другом. Если эти зоны не перекрываются друг с другом, то между ними существует *запрещенная зона*, шириной ΔE . Ширину запрещенной зоны определяет тип кристалла: металла, полупроводника или диэлектрика (см. схему ниже).

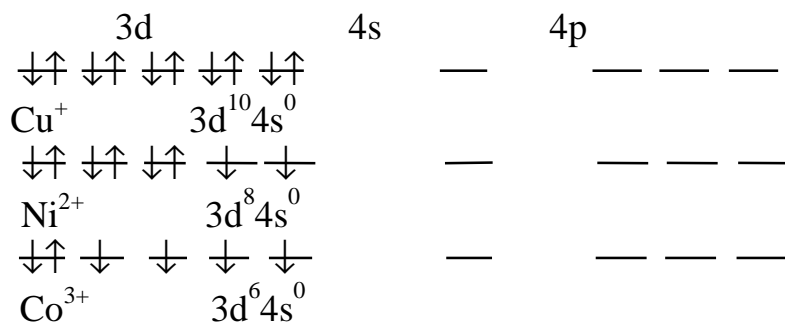


Энергия МО в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, поэтому электроны при очень незначительных возбуждениях легко переходят с одной МО на следующую МО, что и обеспечивает электрическую проводимость и теплопроводность. У диэлектриков валентные зоны и зона проводимости разделены запрещенной зоной, ширина которой превышает 4 эВ. При ширине запрещенной зоны ниже 4 эВ кристаллические вещества проявляют полупроводниковые свойства. При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются, переходят в зону проводимости, и вещество проводит электрический ток.

41. Как можно объяснить образование связи в комплексном ионе?

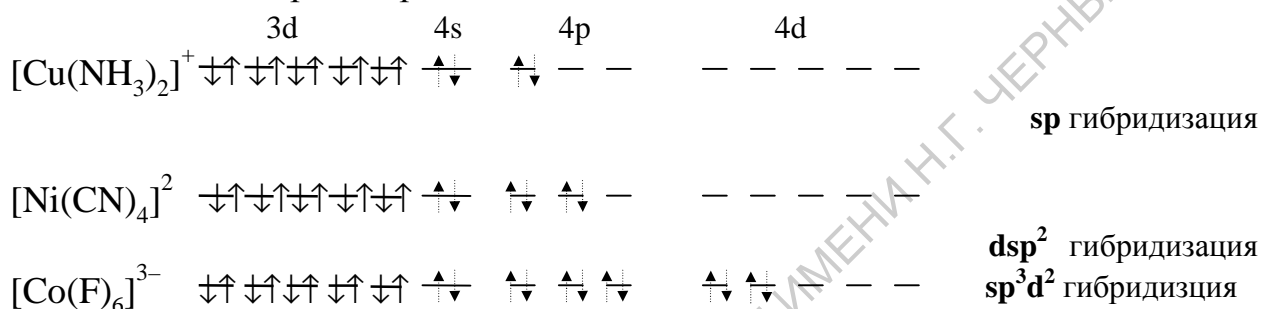
Как ранее указывалось, образование связи по донорно-акцепторному механизму имеет место в комплексных соединениях. Комплексообразователями являются атомы или ионы, имеющие вакантные орбитали. Наиболее распространенными комплексообразователями являются ионы d-элементов. Лигандами являются частицы (ионы или молекулы), имеющие неподеленные пары электронов и способные проявлять свойства доноров электронов. Для объяснения образования химических связей в комплексах используют метод валентных связей, теорию кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей.

Рассмотрим, как МВС описывает структуру и свойства некоторых комплексов. Электронные структуры ионов меди, никеля, кобальта:



При образовании комплекса распределение электронов на d-орбиталях комплексообразователя может оставаться такими же, как у изолированного иона или испытывать изменения.

Рассмотрим образование комплексов:



В комплексах $[Cu(NH_3)_2]^+$ и $[Co(F)_6]^{3-}$ медь и кобальт сохранили электронную структуру ионов, а в комплексе никеля $[Ni(CN)_4]^{2-}$ произошло спаривание электронов (собственные электронные пары комплексообразователя — стрелки сплошные, электронные пары лигандов — стрелки пунктирные). Освобождающиеся электронные орбитали участвуют в образовании связей с лигандами. При образовании октаэдрических комплексов гибридизация может осуществляться либо с использованием внутренних $(n-1)d$ -орбиталей $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (внутриорбитальные комплексы), либо внешних nd -орбиталей $[Co(F)_6]^{3-}$ (внешнеорбитальные комплексы). При внешней гибридизации связи образуют более удаленные и менее плотные $4d$ -орбитали. Степень перекрытия электронных облаков при этом меньше, и связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при внутренней гибридизации. Поэтому в комплексе $[Co(F)_6]^{3-}$ замещение ионов фтора идет легко, этот комплекс более подвижный (лабильный), чем комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$, где гибридизация внутренняя.

Приведенные электронные структуры отражают магнитные свойства комплексов: комплексы меди $[Cu(NH_3)_2]^+$ и никеля $[Ni(CN)_4]^{2-}$ не имеют неспаренных электронов, диамагнитны.

Магнитные свойства, проявляемые комплексами, объясняются, исходя из заселенности орбиталей. Спаренность электронов обуславливает диамагнетизм комплексных соединений. При наличии неспаренных электронов комплекс парамагнитен.

Вещества, содержащие *неспаренные электроны*, обнаруживают *парамагнетизм*, то есть способность втягиваться в магнитное поле. Величина парамагнетизма обусловлена числом неспаренных электронов. Вещества, не содержащие неспаренные электроны — *диамагнитны*. Они слабо выталкиваются магнитным полем. Таким образом, один из способов установления числа неспаренных электронов заключается в измерении воздействия магнитного поля на образец вещества.

Для объяснения строения комплексных соединений применяют теорию кристаллического поля (ТКП). Для того, чтобы понять действие кристаллического поля лигандов, необходимо обратиться к геометрии *d*-орбиталей. Для орбитали четырехлепестковой формы возможно шесть волновых функций, но физически существует *пять d*-орбиталей. Вспомним, что *d*-орбитали, ориентированные своими лепестками по осям координат, обозначают $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , а *d*-орбитали, ориентированные лепестками между осями координат, обозначают d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . В свободном атоме (ионе) все *пять d*-орбиталей одного и того же уровня имеют одинаковую энергию, то есть они пятикратно вырождены. Если ион *d*-элемента ввести в центр сферы равномерно распределенного отрицательного заряда (гипотетический случай), то на все пять электронных облаков будет действовать одинаковая сила отталкивания. В результате отталкивания между этой сферой и *d*-электронами наступит возбуждение *d*-уровня, однако вырождение не снимается.

Иная картина возникает, если ион попадает в октаэдрическое, тетраэдрическое или иное окружение, менее симметричное, чем сферическое. В октаэдрическом поле лигандов они расщепляются на две группы с разными энергиями — три и две орбитали.

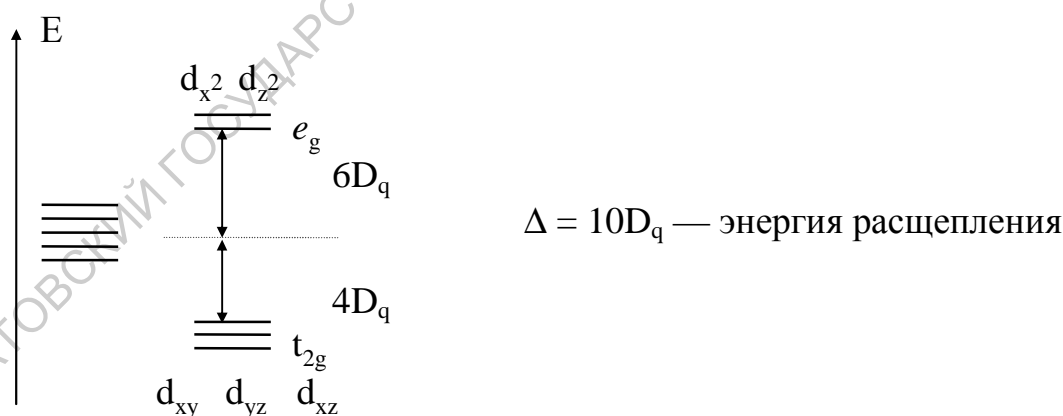


Рисунок 22. Расщепление *d*-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Понижение энергии трёхкратновырожденных орбиталей скомпенсировано повышением энергии двукратновырожденных орбиталей.

По характеру распределения электронов по орбиталям комплексные соединения делятся на *высокоспиновые* (большое число неспаренных электронов) и *низкоспиновые* — число неспаренных электронов мало или равно нулю. В подгруппах d-элементов при переходе от четвертого к пятому и в особенности к шестому периодам значение энергии расщепления (Δ , $10Dq$) однотипных комплексов возрастает. Поэтому комплексы 4d- и 5d-элементов почти все низкоспиновые.

В *тетраэдрическом комплексе* энергия расщепления меньше $4/9\Delta_{\text{окт}}$. Тетраэдрические комплексы формируются только лигандами со слабым полем (сильное поле лигандов благоприятствует плоскочкватратной геометрии).

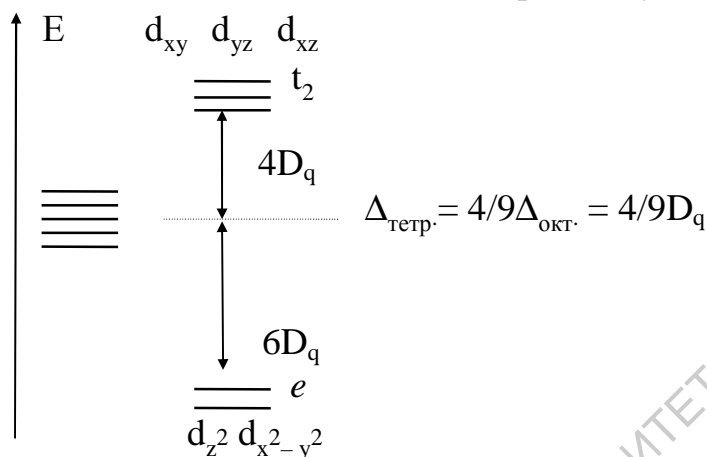
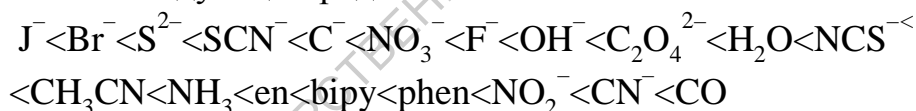


Рисунок 23 Расщепление d-орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом поле лигандов

По способности вызвать расщепление d-уровня лиганды можно расположить в следующий ряд:



Этот ряд называется спектрохимическим, был найден в результате исследования спектров поглощения комплексов.

Магнитные свойства. Для комплексов d-элементов магнитный момент близок к вычисленному по формуле для «чисто спиновой составляющей»:

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)},$$

где n – число неспаренных электронов, $\mu_{\text{эфф}}$ выражается в магнетонах Бора (мБ).

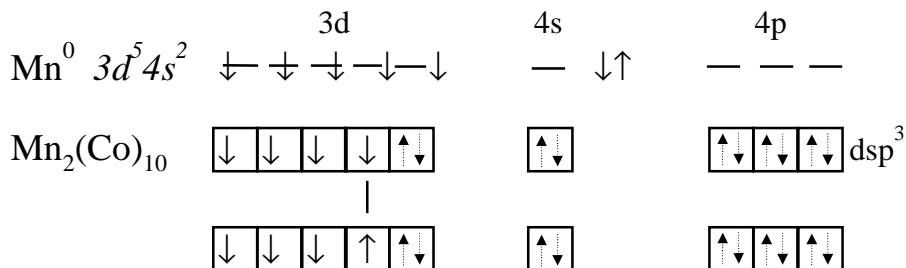
Пример 22. Магнитный момент комплекса $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ равен 6,06 мБ. Какова его электронная конфигурация?

Решение. Поскольку каждый изотиоцианатный лиганд несет один отрицательный заряд, степень окисления иона марганца +2. Этот ион имеет электронную конфигурацию d^5 и существует два возможных варианта октаэдрического комплекса: низкоспиновый t_{2g}^5 с одним неспаренным электроном и высокоспиновый с пятью неспаренными электронами $t_{2g}^3 e_g^2$. Наблюдаемый

магнитный момент составляет 6,06 мБ. Спиновая составляющая магнитного момента для пяти неспаренных электронов, рассчитанная по ранее указанной формуле равна 5,92 мБ. Следовательно, комплекс является высокоспиновым.

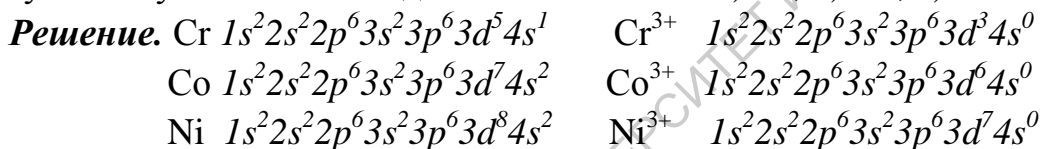
Пример 23. Объясните диамагнетизм молекулы карбонила марганца.

Решение. Рассмотрим образование химической связи по МВС в карбониле марганца. Если атом металла содержит нечетное количество электронов, то возникает кластер со связью Me—Me:



Неспаренных электронов нет, комплекс диамагнитный.

Пример 24. Запишите электронные конфигурации атома и трехзарядного катиона каждого из указанных ниже металлов, укажите, как размещаются электроны по *d*-орбиталям (ТКП), исходя из предположения, что комплексы образуются с участием лигандов сильного поля: а) Cr; б) Co; в) Ni.



Конфигурация *d*-подуровня центрального атома и энергия СКП в сильном октаэдрическом поле лигандов

d^n	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП	d^n	Конфигурация	Число неспаренных электронов	СКП
d^1	t_{2g}^1	1	$-4D_q$	d^6	t_{2g}^6	0	$-24D_q + 2P$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8D_q$	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18D_q + P$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12D_q$	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12D_q$
d^4	t_{2g}^4	2	$-16D_q + P$	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6D_q$
d^5	t_{2g}^5	1	$-20D_q + 2P$	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0D_q$

Пример 25. Ионы Al³⁺, Zn²⁺ и Co²⁺ находятся в октаэдрическом окружении лигандов. Какой из этих ионов может поглощать видимый свет и вследствие этого представляется нам окрашенным?

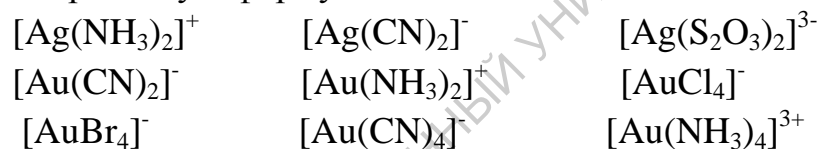
Решение. Ион Al³⁺ имеет электронную конфигурацию [Ne]. Поскольку у него нет внешних *d*-электронов, он не окрашен. Ион Zn²⁺ имеет электронную конфигурацию [Ar] — $3d^{10}$. В этом случае все *d*-орбитали заполнены электрона-

ми. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{x^2} не могут принять электрон, возбуждаемый с нижнего энергетического уровня орбиталями d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} . Поэтому комплекс Zn^{2+} тоже бесцветен. Ион Co^{2+} имеет электронную конфигурацию $[Ar] - d^7$. В этом случае возможно перемещение одного d -электрона с нижнего энергетического уровня орбиталями d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} на верхний энергетический уровень орбиталями $d_{x^2-y^2}$ и d_{x^2} . Поэтому комплекс иона Co^{2+} окрашен.

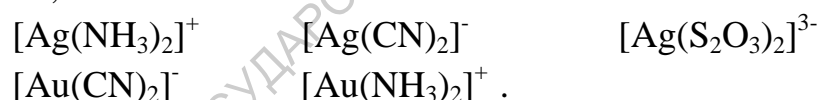
Пример 26. Используя теорию кристаллического поля, объясните, почему комплексный ион $[CuCl_2]^-$ в водном растворе бесцветный, а $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ окрашен в зеленый цвет?

Решение. Комплекс $[CuCl_2]^-$ образован катионом меди Cu^+ с электронной конфигурацией $3d^{10} 4s^0$, все d -орбитали заполнены, переход электронов невозможен, поэтому раствор не окрашен. Комплекс $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ образован катионом Cu^{2+} , электронная конфигурация которого $3d^9 4s^0$, следовательно на d -подуровне имеется вакансия. Переход электронов при поглощении света на d -подуровне определяет окраску комплекса. Аквакомплексы меди (II) имеют в водном растворе голубую окраску, введение во внутреннюю сферу комплекса хлорид-ионов приводит к образованию смешанно-лигандного комплекса, что и вызывает изменение окраски раствора на зеленую.

Пример 27. По методу валентных связей с учетом теории кристаллического поля определите тип гибридизации центрального атома и предскажите геометрическую форму комплексов:



Решение. Выберем среди указанных комплексов соединения, образованные Э^+ , это:



Химическая связь в данных комплексах образована по донорно-акцепторному механизму, донорами электронов являются лиганды: молекулы аммиака и цианид-ионы (монодентатные лиганды) и тиосульфат ионы (бидентатный лиганд). Акцептор электронов – катион Э^+ . Электронная конфигурация $(n-1)d^{10} ns^0 np^0$. В образовании двух связей с монодентатными лигандами принимают участие внешние ns - и np - орбитали, тип гибридизации центрального атома sp , геометрическая форма комплексов линейная, нет неспаренных электронов, ион диамагнитен. При образовании четырех донорно-акцепторных связей с бидентатным лигандом по МВС принимают участие одна s –орбиталь и три p -орбитали центрального атома, тип гибридизации sp^3 , геометрическая форма комплекса тетраэдрическая, нет неспаренных электронов.

Вторая группа комплексов:



образована ионом золота (III), электронная конфигурация которого $5d^8 6s^0$. Лиганды, принимающие участие в образовании комплексов, можно в соответствии со спектрохимическим рядом лигандов разделить на слабые: хлорид- и бромид-ионы и сильные: аммиак и цианид-ионы. На $5d$ -орбиталях в соответствии с правилом Хунда имеется два неспаренных электрона и они сохраняются при образовании донорно-акцепторных связей с лигандами слабого поля. Для образования связей катион золота предоставляет одну $6s$ - и три $6p$ -орбитали. Тип гибридизации центрального атома sp^3 . Пространственная структура комплексного иона – тетраэдрическая. Имеется два неспаренных электрона, комплекс парамагнитен.

Под воздействием лигандов сильного поля происходит спаривание электронов иона золота (III) с освобождением одной $5d$ -орбитали. В образовании четырех донорно-акцепторных связей принимают участие одна $5d$ - ,одна $6s$ - и две $6p$ -орбитали центрального атома. Тип гибридизации dsp^2 . Это приводит к плоско-квадратной структуре комплексного иона. Нет неспаренных электронов, комплексы диамагнитны.

42. Пространственное строение кристаллов. Типы кристаллических решеток.

Большинство твердых веществ имеет кристаллическую структуру, которая характеризуется правильным расположением частиц в пространстве, занимаемом веществом. Если мысленно соединить все точки, в которых расположены частицы, прямыми линиями, то образуется пространственный каркас, который называют кристаллической решеткой. Точки, в которых расположены частицы, называются узлами кристаллической решетки. Под строением вещества понимают, из каких частиц (молекул или немолекул, т.е. атомов или ионов) построена кристаллическая решетка. В узлах решетки могут находиться ионы, атомы или молекулы. В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся молекулы (полярные или неполярные), называются молекулярными. Молекулы в таких решетках соединены слабыми межмолекулярными силами. Поэтому вещества с молекулярной кристаллической решеткой имеют невысокую твердость и низкие температуры плавления. Они нерастворимы или малорастворимы в воде. Растворы таких веществ практически не проводят электрический ток. Число неорганических веществ с молекулярной решеткой невелико – это твердые H_2O , CO_2 , HCl , HBr , HI , инертные (благородные газы), Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , P_4 , S_8 и др. Молекулярную кристаллическую решетку имеют большинство кристаллических органических веществ. Химическая связь в веществах молекулярного строения может быть ковалентной неполярной или

ковалентной полярной. Немолекулярное строение имеют все вещества с ионными или металлическими связями.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называются атомными. Атомы в решетке соединены между собой прочными ковалентными (полярными или неполярными) связями. Примером может служить алмаз, графит, оксид кремния (IV). Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую макромолекулу. Вещества с атомной решеткой имеют высокие температуры плавления, прочны и тверды, практически нерастворимы в жидкостях. Атомная кристаллическая решетка характерна для бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются ионными. Их образуют вещества с ионной связью. В ионных кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы, их нет. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую макромолекулу, состоящую из равного числа ионов противоположных знаков. Связи между ионами в таком кристалле прочны. Поэтому *вещества с ионной решеткой обладают высокой твердостью, тугоплавки и нелетучи.* Плавление ионных кристаллов приводит к разрушению кристаллической решетки. Ионы получают возможность перемещаться по всему объему, занимаемому веществом; расплавы проводят электрический ток. Вещества с ионной кристаллической решеткой легко растворяются в полярных жидкостях.

Металлическую кристаллическую решетку имеют металлы в твердом состоянии.

В веществах с атомной, ионной и металлической кристаллическими решетками нет молекул. Эти вещества относят к немолекулярным.

Основные понятия и термины

Химическая связь – это совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулу.

Длина связи – расстояние между центрами атомов, образующих химическую связь.

Энергия связи – энергия, необходимая для разрыва всех связей данного вида между атомами в молекулах, составляющих 1 моль вещества.

Валентный угол – это угол, между прямыми, проходящими через центры связанных атомов.

Дипольный момент – величина, равная произведению эффективного заряда на длину диполя.

Ковалентная связь – химическая связь, которая осуществляется путем образования общих электронных пар.

Обменный механизм образования связи – каждый атом предоставляет по одному неспаренному электрону с противоположным спином на образование общей электронной пары.

Донорно-акцепторный механизм образования связи – один из атомов (донор), участвующих в образовании химической связи, предоставляет неподеленную электронную пару, а второй атом (акцептор) – свободную орбиталь.

Ионная связь – химическая связь, осуществляемая за счет сил электростатического притяжения.

Водородная связь – особый вид химической связи с участием атома водорода и наиболее электроотрицательных атомов.

Металлическая связь – химическая связь, осуществляемая между всеми атомами в кристаллической решетке металла совокупностью обобществленных валентных электронов.

Комплексные соединения – соединения, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, особенностью которых является наличие центрального атома, окруженного лигандами. Центральный атом – акцептор электронов, лиганд – донор электронов.

Лиганды – нейтральные молекулы или кислотные остатки, которые координируются вокруг центрального атома.

Координационное число – число координационных мест (число ковалентных связей), занимаемых (образуемых) лигандами.

Координационная связь – химическая связь между комплексообразователем и лигандами, образованная по донорно-акцепторному механизму.

Координационная (внутренняя) сфера – совокупность центрального атома-комплексообразователя и непосредственно с ним связанных лигандов.

Дентатность лигандов – число ковалентных связей, образуемых лигандом с комплексообразователем.

Монодентатный лиганд – лиганд, который занимает одно координационное место.

Бидентатный лиганд – лиганд, который занимает в координационной сфере два координационных места.

Полидентатные лиганды – лиганды, которые имеют несколько донорных атомов и занимают в координационной сфере несколько координационных мест.

Внешняя сфера комплексного соединения – ионы и (или) молекулы, не находящиеся в непосредственной химической связи с комплексообразователем, но нейтрализующие заряд комплексного иона (внутренней сферы).

Высокоспиновая электронная конфигурация комплекса – электронная конфигурация с максимально возможным числом неспаренных электронов на атомных или молекулярных орбиталях.

Низкоспиновая электронная конфигурация комплекса – электронная конфигурация с максимально возможным числом спаренных электронов на атомных или молекулярных орбиталях.

Внутриорбитальные комплексы – комплексы, у которых в образовании химических связей принимают участие ns -, np - и $(n-1)d$ – орбитали комплексообразователя.

Внеорбитальные комплексы – комплексы, у которых в образовании химических связей принимают участие ns -, np - и nd - орбитали комплексообразователя.

Энергия расщепления – разность энергии подуровней, получаемых при расщеплении d -орбиталей центрального атома в поле лигандов; разность энергий e_g и t_{2g} – орбиталей.

Спектрохимический ряд лигандов – последовательность лигандов, расположенных по увеличению их влияния на расщепление d -подуровня комплексообразователя.

Изучив данную главу, вы должны

знать:

- основные особенности ковалентной, ионной и металлической связи;
- квантовомеханическое объяснение возникновения ковалентной связи;
- понятия: длина, кратность, энергия связи, валентный угол;
- два механизма образования ковалентной связи;
- основные положения метода валентных связей;
- типы гибридизации атомных орбиталей и геометрическая форма молекул;
- полярность связи;
- основные положения метода молекулярных орбиталей.
- понятия химии комплексных соединений; центральный атом – комплексообразователь; лиганд; координационное число;
- теории строения координационных соединений (МВС, ТКП);
- знать зависимость свойств веществ от особенностей их кристаллической решетки;

уметь:

- записывать электронные конфигурации основного состояния атомов и ионов комплексообразователя;
- записывать схемы образования молекул и ионов с позиций метода валентных связей;
- оценивать валентные возможности атомов (в основном и возбужденном состоянии);
- предсказывать и определять геометрическую конфигурацию молекул и ионов;
- объяснять, почему неподеленные электронные пары сильнее отталкивают другие пары, чем обобществленные в связях электронные пары;

- определять наличие или отсутствие у молекулы дипольного момента;
- предсказывать относительную полярность связей, используя положение элемента в периодической системе или численные значения относительных электроотрицательностей элементов, сопоставлять полярность различных связей;
- строить энергетические диаграммы двухатомных молекул (частиц), оценивать их прочность и магнитные свойства;
- определять тип кристаллической решетки, основываясь на виде химической связи и свойствах вещества
- определять центральный атом-комплексообразователь;
- распознавать донорный атом в лиганде;
- рассчитывать магнитный момент комплекса;
- применять теории строения координационных соединений для объяснения строения и свойств комплексов.

Решение одного из вариантов тестового контроля

1. Какая связь в соединении $Al_2(SO_4)_3$ имеет более **ионный** характер?

- 1) между атомами кислотного остатка
- 2) между металлом и кислотным остатком
- 3) $Al - O$ 4) $Al - S$

Решение: Чисто ионной связи нет, предельный случай ковалентной полярной связи - ионная связь; мерой полярности связи является различие в электроотрицательности атомов, образующих химическую связь. Указанное вещество имеет ионную кристаллическую решетку. Ионная связь имеет место между катионом алюминия и сульфат ионом. Ответ – 2

2. Молекула какого вещества является **полярной**?

- 1) H_2 2) H_2O 3) CO_2 4) CCl_4

Решение: H_2, CO_2 - линейное строение, неполярные молекулы; CCl_4 - тетраэдрическое строение, симметричная неполярная молекула. Следовательно, полярной молекулой является H_2O . Ответ - 2

3. Укажите тип **гибридизации** атомных орбиталей центрального атома в молекуле CO_2 :

- 1) sp 2) sp^2 3) sp^3 4) d^2sp^3

Решение: CO_2 - линейное строение, тип гибридизации sp ; алгоритм определения типа гибридизации АО центрального атома подробно разбирается в руководстве. Ответ - 1

4. Сколько связей по обменному механизму может образовывать атом **азота**?

- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5

Решение: Атом азота γN имеет электронное строение $1s^2 2s^2 2p^3$, на внешнем энергетическом уровне имеет 3 неспаренных электрона и может предоставить их для образования 3 связей по обменному механизму. Ответ - 2

5. Как меняется длина связи в ряду $HF - HCl - HBr - HI$?

- 1) уменьшается 2) увеличивается 3) не меняется
4) сначала уменьшается, затем увеличивается

Решение: В указанных соединениях связь водород - галоген определяется радиусом атома галогена. По ряду фтор - хлор - бром - иод радиус атома увеличивается и соответственно длина связи увеличивается. Ответ - 2

Ниже представлены варианты тестовых заданий, которые студенты могут использовать для самоконтроля изученного материала. Компоновка вопросов может быть иной при выполнении аналогичных заданий при работе в аудитории.

1. Какая связь в соединении $NaHCO_3$ имеет более **ионный** характер?

- 1) C - O 2) H - O 3) Na - кислотный остаток
4) между атомами кислотного остатка

2. Укажите **неполярные** молекулы, имеющие полярную ковалентную связь:

- 1) CO_2 2) H_2O 3) NH_3 4) CH_4

3. Молекула BF_3 имеет геометрическую структуру:

- 1) линейную 2) тетраэдрическую
3) треугольную 4) октаэдрическую

4. Какие АО могут принимать участие в образовании **сигма-связей**?

- 1) s - s 2) s - p 3) p - p 4) s - d

5. Как меняется **прочность** связи $\Delta - H$ в ряду $NH_3 - PH_3 - AsH_3$?

- 1) не меняется 2) увеличивается 3) уменьшается
4) сначала увеличивается, затем уменьшается

6. В каком из перечисленных веществ больше всего выражена **полярность** связи:

- 1) кислород 2) метан 3) аммиак 4) хлороводород

7. Валентные орбитали атома кремния в молекуле SiF_4 **гибридизованы** по типу:

- 1) d^2sp^3 2) sp^3 3) sp^2 4) sp

8. Какие АО могут принимать участие в образовании **пи-связей**?

- 1) s - s 2) s - p 3) p - p 4) s - d

9. Наличие **неподеленных** электронных пар в молекулах $H_2S - H_2Se - H_2Te$ приводит к:

- 1) увеличению валентного угла 2) уменьшению валентного угла
3) валентный угол не меняется 4) не знаю

10. Преимущественно **ионная** связь между атомами имеет место в веществе:

- 1) PCl_3 2) $CuSO_4$ 3) SO_2 4) H_2S

11. В каких соединениях между атомами образуется ковалентная связь по **донорно-акцепторному** механизму:

- 1) KCl 2) CaS 3) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 4) PH_4I

12. Определите тип **гибридизации** АО атома фосфора в соединении PF_5 :

- 1) dsp^3 2) sp^3 3) sp^2 4) sp

13. Сколько связей по обменному механизму может образовывать атом **железа**?

- 1) 2 2) 3 3) 8 4) 6

14. Как изменяется величина валентного угла в молекулах ЭН_3 при переходе от PH_3 к SbH_3 ?

- 1) не меняется 2) уменьшается 3) увеличивается
4) сначала уменьшается, затем увеличивается

15. Преимущественно **ионная** связь между атомами имеет место в веществе:

- 1) NH_3 2) H_2Se 3) Na_2S 4) CCl_4

16. **Полярность** связи $\text{Э} - \text{F}$ увеличивается в ряду:

- 1) C - F, Sn - F 2) Na - F, P - F
3) H - F, Br - F 4) S - F, N - F

17. Значения **моментов диполей** молекул в ряду: $\text{ClF} - \text{BrF} - \text{IF}$

- 1) увеличивается 2) уменьшается 3) не меняется
4) сначала уменьшается, а затем увеличивается

18. Сколько связей по обменному механизму может образовывать атом **серы**?

- 1) 2 2) 8 3) 4 4) 6

19. Число **сигма-связей** имеется в молекуле H_2SO_4 ?

- 1) 4 2) 6 3) 8 4) 10

20. Как изменяется **прочность** связи в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$?

- 1) уменьшается 2) увеличивается 3) не меняется
4) сначала увеличивается, затем уменьшается

21. Какая из связей характеризуется наибольшей степенью **ионности**?

- 1) K - Cl 2) Fe - Cl 3) N - Cl 4) Mg - Cl

22. Какие АО участвуют в образовании химической связи в молекуле SiF_4 ?

- 1) s - s 2) s - p 3) p - p 4) s - d

23. Сколько связей по обменному механизму может образовывать атом **кислорода**?

- 1) 3 2) 4 3) 2 4) 6

24. В какой молекуле **длина** связи C - C наименьшая?

- 1) CH_4 2) C_2H_4 3) C_2H_2 4) C_6H_6

25. Какое влияние оказывает неподеленная электронная пара на **углы** между связями при переходе от H_2O к NH_3 ? Угол между связями:

- 1) не меняется 2) увеличивается 3) уменьшается 4) не знаю

26. Как изменяется **длина** связи в ряду $\text{ClF} - \text{BrF} - \text{IF}$?

- 1) уменьшается 2) увеличивается 3) не меняется

- 4) сначала увеличивается, затем уменьшается
27. В каком ряду водородные связи расположены в порядке **возрастания** их прочности:
- 1) $O - H \dots Cl$, $O - H \dots N$, $N - H \dots O$,
2) $N - H \dots O$, $O - H \dots Cl$, $O - H \dots N$,
3) $O - H \dots Cl$, $N - H \dots O$, $O - H \dots N$,
4) $N - H \dots O$, $O - H \dots N$, $O - H \dots Cl$.
28. Молекула какого вещества является **полярной**?
- 1) SO_2 2) SO_3 3) AlH_3 4) SiH_4
29. Сколько связей по обменному механизму может образовывать атом **фосфора**?
- 1) 2 2) 3 3) 5 4) 9
30. Какая частица имеет наиболее **прочную** химическую связь?
- 1) BF_3 2) BCl_3 3) BBr_3 4) BI_3
31. Сколько связей по обменному механизму может образовывать атом **хлора**?
- 1) 1 2) 3 3) 5 4) 7
32. Как меняется степень **ионности** связи элемент – хлор в ряду **$BeCl_2, AlCl_3, MgCl_2$** :
- 1) не меняется 2) уменьшается 3) увеличивается
4) сначала увеличивается, затем уменьшается
33. Укажите тип **гибридизации** АО центрального атома в молекуле **SF_6** :
- 1) sp 2) sp^2 3) sp^3 4) d^2sp^3
34. Какую функцию может проявлять атом **азота** в молекуле **NH_3** ?
- 1) донор электронов 2) акцептор электронов
3) акцептор протонов 4) донор протонов
35. Как меняется **энергия** связи **$H - \text{Э}$** в ряду **$HF - HCl - HBr - HI$** ?
- 1) уменьшается 2) увеличивается 3) не меняется
4) сначала увеличивается, затем уменьшается
36. **Полярность** связи **$O - H$** в ряду **$HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$** :
- 1) уменьшается 2) увеличивается 3) не меняется
4) сначала увеличивается, затем уменьшается
37. Укажите тип **гибридизации** АО центрального атома в молекуле **Cl_2O** :
- 1) sp 2) sp^2 3) sp^3 4) d^2sp^3
38. Сколько **пи-связей** имеется в молекуле **$HClO_4$** :
- 1) 1 2) 4 3) 2 4) 3
39. **Длина** связи **$\text{Э} - O$** в ряду **CO_2, SO_2, I_2O_5** :
- 1) не меняется 2) увеличивается 3) уменьшается
4) сначала увеличивается, затем уменьшается
40. Число **пи-связей** в ряду **SO_3, H_2SO_4, H_3PO_4**
- 1) не меняется 2) уменьшается 3) увеличивается
4) сначала увеличивается, затем уменьшается

41. В каком ряду приведены вещества с преимущественно **ионной** связью?
- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 1) SiO_2, CaO, Na_2SO_4 | 2) MgO, NaI, Cs_2O |
| 3) $HClO_4, CO_2, NaBr$ | 4) $H_2O, AlCl_3, RbI$ |
42. Как изменяется **полярность** связи $O - H$ при переходе от H_2SO_4 к H_3PO_4
- | | |
|------------------|----------------|
| 1) увеличивается | 2) не меняется |
| 3) уменьшается | 4) не знаю |
43. Укажите тип **гибридизации** АО центрального атома серы в молекуле SO_2
- | | | | |
|---------|-----------|-----------|--------------|
| 1) sp | 2) sp^2 | 3) sp^3 | 4) d^2sp^3 |
|---------|-----------|-----------|--------------|
44. **Энергия** химической связи $\Delta - Cl$ в ряду соединений $NCl_3, PCl_3, AsCl_3, SbCl_3$:
- | | | |
|---|------------------|----------------|
| 1) не меняется | 2) увеличивается | 3) уменьшается |
| 4) сначала уменьшается, затем увеличивается | | |

Список литературы

- Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия: в 3 т.- М.: Академия, 2004. – Т.1. – 240с.
- Гельфман М.М., Юстратов В.П.Химия. Серия «Учебники для ВУЗов Специальная литература». – СПб.: Лань. 2000. – 480с.
- Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.Н. Общая и неорганическая химия в вопросах: пособие для ВУЗов / Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Дрофа, 2004. – 304с.
- Коровин Н.В. Общая химия: учебник для технических направлений и спец. ВУЗов. – М.: Высш.шк., 1998. – 559с.
- Неорганическая химия: учеб. для вузов/ Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин. – 3-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591с.
- Химия: Справочные для старшеклассников и поступающих в вузы / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС КНИГА, 2012. – 512 с.
- Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов: в 2 т. / Под ред. А.Ф. Воробьева Том 1. Теоретические основы химии. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 371 с.
- Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю.М. Корнев, А.Н. Григорьев, Н.Н.Желиговская, К.Б. Дунаева. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
- Органическая химия: Теорет. Основы: Углубл. Курс: Учеб.для общеобразоват. Учреждений с углубл. Изучением предмета. / А.И. Атременко. – 2-е изд. -М.: Просвещение, 2001.- 384 с.