

Министерство образования Российской Федерации
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра "Общая и неорганическая химия"

9

**ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

Методические указания к практическим занятиям по курсу общей химии
для химических и нехимических специальностей

Нижний Новгород
2002

Составители: Л.Н.Четырбок., Г.Ф.Володин, Т.В.Сажина, А.И.
Гинкин, С.В. Краснодубская
УДК 54 (07)

Примеры решения задач по теме «Химическая связь и термодинамика»
Метод указания к практ. занятиям по курсу общей химии /
НГТУ, Сост. Н.Новгород, 2002. 42 с.

Методические указания включают примеры решения типовых задач

Научный редактор Ю.М.Тюрин

Редактор И.И.Морозова

Подготовлено: 20.06.02 Формат 60x84 1/16. Бумага газетная. Печать
оффсетная.

Печ.л. 2,5. Уч.-изд.л.2,2.Тираж 800 экз. Заказ 826.

Нижегородский государственный технический университет.
Типография НГТУ. 603600, Н.Новгород, ул.Минина, 24.

©Нижегородский государственный
технический университет, 2002

Химическая связь осуществляется валентными электронами. У *s*- и *p*-элементов валентными являются электроны внешнего слоя (*ns np*), у *d*- и *f*-элементов *s*- электроны внешнего слоя и *d* электроны предвнешнего слоя [(*n-1*)*d ns*].

Для описания природы и свойств химической связи наиболее широко используются две квантовомеханические теории: метод валентных связей – ВС и метод молекулярных орбиталей – МО. Для описания строения, образования и свойств комплексных соединений дополнительно используется теория кристаллического поля (ТКП).

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (метод ВС)

Согласно методу ВС ковалентная связь между двумя атомами образуется при помощи одной или нескольких общих (локализованных между двумя атомами) электронных пар. Такая связь является двухцентровой. Ковалентность атома равна числу общих электронных пар, образованных им в химическом соединении. Количество атомов или групп атомов, непосредственно связанных с центральным атомом (обозначаемым А), называется его координационным числом (обозначаемым *n*). Координационное число центрального атома равно числу σ -связей, образуемых им в молекуле. Пространственное расположение σ -связей определяет пространственную конфигурацию молекулы.

Общая пара может возникать за счет обобществления неспаренных электронов двух атомов. В этом случае говорят, что ковалентная связь образована по обменному механизму. Число неспаренных электронов в атоме может увеличиваться в результате его возбуждения, приводящего к распариванию валентных электронных пар и образованию большего числа связей. Возбуждение может быть выражено и в переходе неспаренных электронов на орбиталь, занятую другим неспаренным электроном (спаривание электронов). Возбуждение атомов до нового валентного состояния требует затрат энергии, которые затем компенсируются энергией, выделяемой при образовании связей.

Возможен и другой – донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. В этом случае один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) дает свободную валентную орбиталь. Валентные возможности атомов определяются, прежде всего, положением элементов в периодах и, в меньшей степени, положением в группе.

Элементы 1 периода имеют одну валентную орбиталь (1*s*). У элементов 2 периода валентными являются четыре орбитали внешнего энергетического уровня: одна 2*s*- и три 2*p*-орбитали. У элементов третьего и последующих периодов валентными являются не только *s*- и *p*-орбитали, но и *d*-орбитали. Однако, как показывают расчеты, *d*-орбитали обладают такой большой энергией, что возможность их участия в образовании связей незначительна.

Таким образом, у *s*- и *p*-элементов валентными являются электроны расположенные на внешнем уровне. У *d*-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей: одна *s*-орбиталь, три *p*-орбитали и пять *d*-орбиталей.

Если атом образует химические связи за счет электронов разных энергетических состояний, не сильно отличающихся по энергии (электроны разных подуровней), то связи формируются электронами не «чистых», а так называемых гибридных орбиталей (теория гибридизации атомных орбиталей). При гибридизации первоначальная форма и энергия электронных орбиталей (облаков), участвующих в образовании σ -связей, изменяется. Образуется такое же число одинаковых по форме и энергии гибридных орбиталей. Каждому типу гибридизации отвечает свой валентный угол и своя пространственная конфигурация молекулы или иона. В таблице 1 представлены типы гибридных состояний валентных орбиталей центрального атома и отвечающие им типы пространственных конфигураций молекул.

Таблица 1

Тип гибридизации атомных орбиталей	Пространственная конфигурация молекул
sp	линейная
sp^2	плоскотреугольная
sp^3	тетраэдрическая
sp^3d	тригонально - бипирамидальная
sp^3d^2	октаэдрическая
sp^3d^3	пентагонально- бипирамидальная

sp -гибридизации соответствует валентный угол в 180° , sp^2 – 120° , sp^3 – $109,5^\circ$ и т.д.

В некоторых случаях в гибридизации участвуют не образующие связь валентные электронные пары центрального атома (несвязывающие электронные пары). Пространственную конфигурацию молекулы или иона и тип гибридизации определяет суммарное число связывающих и несвязывающих σ -электронных пар. В случае участия в гибридизации несвязывающих пар происходит искажение правильной геометрии молекул и валентный угол отклоняется от теоретического. Конкретный тип гибридизации орбиталей трудно предсказать заранее. Представления о типе гибридизации можно использовать, если известна геометрия молекул.

Для предсказания и объяснения строения молекул, их геометрической формы и типа гибридизации, описывающего данную пространственную конфигурацию, используется теория локализованных электронных пар (метод Гиллеспи). Согласно этой теории пространственное расположение атомов вокруг центрального атома в молекуле определяется числом и расположением всех валентных связывающих и несвязывающих σ -электронных пар, окружающих атом.

Число связывающих электронных пар равно координационному числу центрального атома. Валентные пары электронов, окружающих атом, вследствие отталкивания располагаются в максимальной удаленности друг от друга. Связывающая электронная пара, которая в значительной степени сосредоточена между атомами, занимает меньше места, чем несвязывающая. Поэтому отталкивание проявляется в наибольшей степени между несвязывающими парами, несколько меньше – между несвязывающей и связывающей и наименьшее – между связывающими электронными парами.

Каждому числу локализованных электронных пар соответствует своя пространственная конфигурация молекулы. Если все электронные пары атома А являются связывающими (тип молекулы AB_n), то молекула имеет правильную геометрическую форму и описывается типом гибридизации с участием только связывающих электронных пар (табл.1). Если у атома А есть несвязывающие электронные пары (обозначаются Е), то молекулам соответствует тип AB_nE_m и другая пространственная форма, при этом в гибридизации принимают участие неподеленные пары электронов. Пространственная конфигурация некоторых молекул и тип гибридизации, отвечающий данной конфигурации, приведены в табл.2.

Число общих электронных пар, образующих ковалентные связи между двумя атомами, определяет кратность связи (одинарная, двойная, тройная). Одинарная связь всегда является σ -связью. Повышение кратности связи обусловлено наложением на σ -связь π - или δ -связи. Это приводит к упрочнению связи между атомами и уменьшению межъядерного расстояния, но не влияет на пространственную конфигурацию молекулы.

Экспериментально показано, что π -связи часто являются делокализованными на несколько атомов, связанных с центральным атомом в молекуле. В этом случае связь не является двухцентровой. Делокализованную π -связь принято изображать пунктиром, а пространственная конфигурация молекулы с изображением делокализованной π -связи вытекает из набора равноценных резонансных структур. Вследствие делокализации π -электронного облака порядок связи может быть дробным, а длина связи является промежуточной между одинарной и двойной.

Так в ионе CO_3^{2-} (см. пример 5) экспериментально найденная длина каждой связи С – О, равная 0,129 нм, имеет промежуточное значение между длиной одинарной ($d_{c-o}=0,143$ нм) и двойной ($d_{c=O}=0,122$ нм) связей. Равноценность всех связей объясняется делокализацией π -электронного облака между всеми атомами, отвечает порядку связи $1 \frac{1}{2}$ и соответствует следующей схеме:

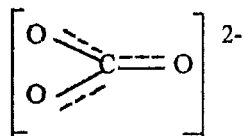


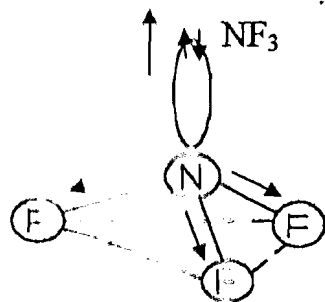
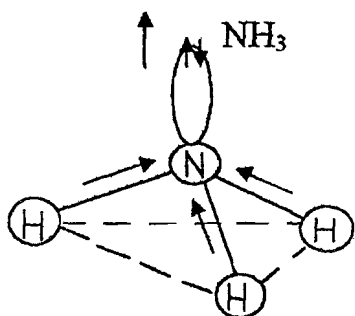
Таблица 2. Расположение валентных σ -электронных пар центрального атома А и пространственная конфигурация молекул (комплексов) AB_nE_m

Число локализованных σ -электронных пар атома А				Тип молекулы	Пространственная конфигурация молекул	Тип гибридизации, для данной конфигурации	Примеры
Общее число	Пространственное расположение электронных пар (метод Гиллеспи)	Число связыв. эл. пар	Число несвязыв. эл. пар (E)				
2	линейное	2	0	AB_2	линейная	sp	$BeH_2, BeCl_2, CO_2, CS_2$
3	треугольное	3	0	AB_3	плоский треугольник	sp^2	$BF_3, SO_3, COCl_2, CO_3^{2-}, NO_3^-, BO_3^{3-}$
		2	1	AB_2E	угловая		
4	Тетраэдрическое	4	0	AB_4	тетраэдр	sp^3	$CH_4, CHal_4, SO_4^{2-}, ClO_4^-, BF_4^-, BH_4^-, SiHal_4, PO_4^{3-}, S_2O_3^{2-} (SO_3S^{2-})$
		3	1	AB_3E	тригональная пирамида		
		2	2	AB_2E_2	угловая		
		1	3	ABE_3	линейная		
5	Тригонально-бипирамидальное	5	0	AB_5	тригональная бипирамида	sp^3d	PCl_5, PF_5
		4	1	AB_4E	искаженный тетраэдр		
		3	2	AB_3E_2	T-образная		
		2	3	AB_2E_3	линейная		
6	Тетрагонально-бипирамидальное (октаэдрическое)	6	0	AB_6	октаэдр	sp^3d^2	SF_6, SiF_6^{2-}
		5	1	AB_5E	квадратная пирамида		
		4	2	AB_4E_2	плоский квадрат		
7	Пентагонально-бипирамидальное	7	0	AB_7	пентагональная бипирамида	sp^3d^3	IF_7
		6	1	AB_6E	неправильный октаэдр		

Полярность ковалентной связи и полярность молекулы оцениваются величиной электрического момента диполя, или величиной дипольного момента $\mu = q \cdot l$, где l – длина диполя, или расстояние между центрами приложения положительных и отрицательных зарядов, а q – абсолютное значение этих зарядов).

Мерой полярности связи является разность электроотрицательностей двух элементов, образующих связь. Чем больше эта разность, тем более полярной является связь. Принято считать, что дипольный момент связи – это вектор, направленный от центра приложения положительного заряда к центру приложения отрицательного заряда, т.е. от элемента с меньшей электроотрицательностью к элементу с большей электроотрицательностью. Дипольный момент молекулы, содержащей более двух атомов, зависит как от полярности отдельных связей, так и от пространственной конфигурации молекулы. Многоатомная молекула может быть полярной только в том случае, если связи в ней полярны. Однако и при наличии полярных связей молекула как целое может не иметь дипольного момента. Это наблюдается в том случае, если дипольные моменты отдельных связей компенсируют друг друга. Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов всех связей и несвязывающих электронных пар. Отсутствие дипольного момента свидетельствует о высокой симметричности структуры молекулы, а его наличие – о несимметричности. Например: молекула CO_2 , имея сильно полярные связи $\text{C}=\text{O}$, в целом является неполярной ($\mu = 0$), т.к. электрические моменты диполей, равные по величине, направлены в противоположные стороны под углом 180° и полностью компенсируют друг друга. По этой же причине неполярны высокосимметричные молекулы CH_4 , CF_4 , SF_6 и др. Несвязывающие электронные пары сильно влияют на величину дипольного момента молекул. Например молекулы NH_3 и NF_3 , имеющие одинаковую тригонально-пирамидальную форму, сильно отличаются величиной дипольного момента ($\mu_{\text{NH}_3} = 0,49 \cdot 10^{-23}$ Кл·м, $\mu_{\text{NF}_3} = 0,07 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Это объясняется тем, что в молекуле NH_3 направление дипольных моментов связей N-H и несвязывающей электронной пары совпадают и при векторном сложении обуславливают большой дипольный момент молекулы. В молекуле NF_3 моменты связей N-F и электронной пары направлены в противоположные стороны, поэтому они при сложении частично компенсируют друг друга.

(Значения дипольных моментов некоторых молекул представлены в табл.8[1]).



Задача 1

Составить электронные схемы (электронные структуры по Льюису) следующих молекул: PCl_3 , C_2H_4 , BF_3 , SF_6 .

Решение. Г.Н.Льюис предложил изображать элементы в виде символа этого элемента, окруженного точками, число которых равно числу валентных электронов. Молекулы с ковалентными связями принято изображать в виде электронных схем, в которых общую электронную пару обозначают чертой или парой точек, расположенных между символами элементов, а неиспользованные валентные электроны либо двумя точками (несвязывающая электронная пара), либо одной точкой (неспаренный электрон).

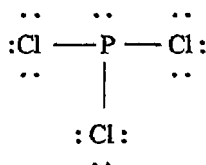
Согласно модели Льюиса атом в результате обобществления электронов стремится приобретать устойчивую электронную конфигурацию ближайшего благородного газа, т.е. два электрона – для элементов 1-го периода и восемь электронов – для элементов последующих периодов (правило октета).

Для составления электронных структур определяется число всех валентных электронов в молекуле или ионе. Для нейтральных частиц – это сумма валентных электронов всех атомов. В заряженных частицах электронов больше (в анионах) или меньше (в катионах) этой суммы на число, равное заряду иона.

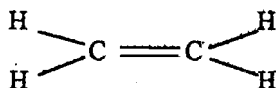
Правило октета не выполняется, если: а) в молекуле нечетное число электронов (ClO_2), б) число валентных электронов около атомов меньше восьми (BF_3), в) число электронов около атомов в молекуле больше восьми – если размер центрального атома допускает окружение его большим числом атомов, чем требует октет (центральный атом большого размера связан с небольшими сильно электроотрицательными атомами типа F, Cl, O).

Молекула PCl_3 . Атом фосфора имеет пять валентных электронов, каждый из атомов хлора – по семь валентных электронов (в соответствии с положением в периодической системе). Следовательно, суммарное число

валентных электронов в молекуле равно $5+(3 \cdot 7) = 26$. На образование 3-х σ -связей (по числу атомов хлора) использовано шесть валентных электронов. Остальные 20 электронов размещены так, чтобы каждый атом был окружен восемью электронами (октетом):

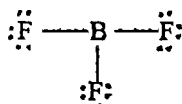


Молекула C_2H_4 . Число валентных электронов в молекуле равно $(4 \cdot 2) + (1 \cdot 4) = 12$. Это соответствует следующей валентной структуре:



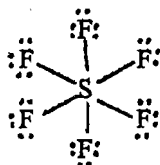
Между атомами углерода наряду с σ -связью образуется π -связь, при этом выполняется правило октета.

Молекула BF_3 . У атома бора три валентных электрона, у каждого атома фтора по семь валентных электронов, следовательно предстоит разместить $3 + (7 \cdot 3) = 24$ валентных электрона. На три σ -связи используется шесть валентных электронов. С учетом оставшихся 18 валентных электронов структура молекулы может быть представлена следующим образом:



Вокруг атома бора располагаются только шесть электронов, т.е. правило октета не выполняется.

Молекула SF_6 . Находим суммарное число валентных электронов в молекуле: $6 + (7 \cdot 6) = 48$. На шесть σ -связей (по числу атомов фтора) используется 12 электронов. Остальные 36 электронов распределяются в виде неподделенных электронных пар. Валентная структура молекулы имеет вид:



Центральный атом серы окружен двенадцатью электронами, т.е. правило октета не выполняется.

Задача 2.

Расположите следующие молекулы в порядке усиления полярности связи: CsF, CaCl₂, NaI, ClF, CO, HF, HCl, BeF₂, MgF₂. В какой из молекул наиболее ярко выражен ионный характер связи? (См. табл.3 [1].)

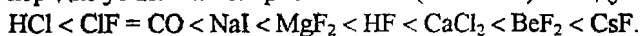
Решение. О степени полярности ковалентной связи А – В можно судить по разности электроотрицательностей элементов:

$$\Delta \text{Э.О.} = \text{Э.О.}(B) - \text{Э.О.}(A),$$

где Э.О. (А) и Э.О.(В) – соответствующие величины относительных электроотрицательностей элементов А и В (шкала электроотрицательностей по Полингу).

Молекула	CsF	CaCl ₂	NaI	ClF	CO	HF	HCl	BeF ₂	MgF ₂
Δ Э.О.	3,3	2,0	1,7	1,0	1,0	1,9	0,9	2,5	1,8

С увеличением разности электроотрицательностей элементов растет степень ионности. Путем сопоставления значений Δ Э.О. располагаем молекулы в порядке усиления полярности связи (ионности) в следующий ряд:



Наиболее ярко ионный характер связи выражен в молекуле CsF, имеющей наибольшее значение Δ Э.О.

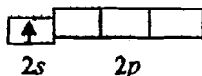
Задача 3

Оцените валентные возможности элементов второго периода. Какие из этих элементов могут участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму в качестве донора и какие – в качестве акцептора?

Объясните, почему валентные возможности элементов третьего и последующих периодов выше, чем у элементов второго периода.

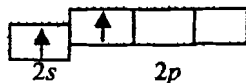
Решение. В образовании химической связи у элементов второго периода могут участвовать 4 валентные орбитали (одна s- и три p-орбитали) поэтому максимальная ковалентность этих элементов может достигать четырех.

Атом ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$

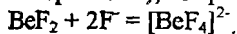


может образовать одну связь по обменному механизму за счет неспаренного электрона и три связи по донорно-акцепторному механизму (три свободные орбитали), выступая в качестве акцептора.

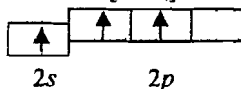
Возбужденный атом бериллия ${}_4\text{Be}^* 1s^2 2s^1 2p^1$



может образовать две связи по обменному механизму (два неспаренных электрона) и две связи по донорно-акцепторному, выступая в качестве акцептора (две свободные орбитали), например образование иона $[\text{BeF}_4]^{2-}$:

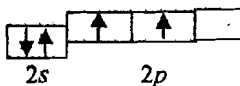


Возбужденный атом бора ${}_5\text{B}^* 1s^2 2s^1 2p^2$



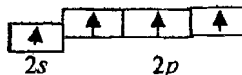
может образовать три связи по обменному механизму (три неспаренных электрона) и одну связь по донорно-акцепторному механизму в качестве акцептора (одна свободная орбиталь). Например, в ионе $[\text{BF}_4]^-$.

Невозбужденный атом углерода ${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$



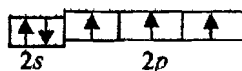
(например в молекуле CO) может образовать две связи по обменному механизму и одну связь по донорно-акцепторному, предоставляя свободную $2p$ -орбиталь, на которой располагается неподеленная электронная пара кислорода.

Возбужденный атом углерода ${}_6\text{C}^* 1s^2 2s^1 2p^3$

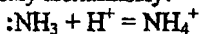


проявляет ковалентность равную 4 и донорно-акцепторных связей не образует.

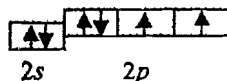
Атом азота ${}_7\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$



является потенциальным донором электронов за счет неподеленной электронной пары, расположенной на s -орбитали. В ионе NH_4^+ ковалентность азота равна 4 (три связи образованы по обменному и одна связь по донорно-акцепторному механизму):



Атом кислорода ${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$



способен образовать две связи по обменному механизму и предоставить двухэлектронную орбиталь, выступив в качестве донора. Например в ионе H_3O^+ .

В связи с увеличением заряда ядра и уменьшением радиуса атомов (при движении по периоду слева направо) донорные свойства ослабевают (электронные пары сильнее удерживаются атомом). Атом кислорода может предоставить из двух неподеленных пар только одну, атом фтора и тем более атом неона практически не образуют связей по донорно-акцепторному механизму.

Ион ${}_9\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6$



при образовании комплексных анионов выступает в качестве донора.

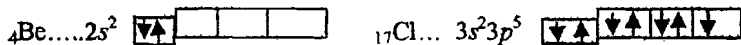
Валентные возможности элементов третьего и последующих периодов повышаются за счет наличия d -валентных орбиталей, которые могут участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму. Как правило, максимальная ковалентность элементов третьего периода равна шести.

Валентные d -орбитали либо участвуют в гибридизации с s - и p -орбиталями, давая добавочные σ -связи, либо порождают π -связи. Увеличение числа σ -связей соответствует повышению координационного числа центрального атома.

Задача 4

На основании теории гибридизации определить тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома и пространственную конфигурацию следующих молекул и ионов: BeCl_2 , $[\text{BeCl}_4]^{2-}$, BF_3 , CO_2 . Полярными или неполярными являются молекулы?

Решение. Молекула BeCl_2 . Электронные формулы и распределение валентных электронов по атомным орбиталям для атомов бериллия и хлора можно представить следующим образом:



Для образования двух σ -связей (по числу атомов хлора) атом бериллия переходит в возбужденное состояние:

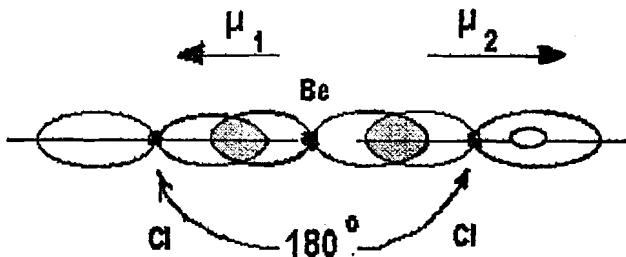


Все валентные электроны бериллия используются для образования σ -связей, орбиталей с несвязывающими электронами нет: $\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$.

Комбинация одной s - и одной p -орбиталей приводит к образованию двух гибридных орбиталей, расположенных под углом 180° . Атом бериллия находится в состоянии sp -гибридизации, а молекула BeCl_2 имеет линейную структуру. Дипольные моменты связей направлены в противоположные стороны, равны по величине и, следовательно, компенсируют друг друга.

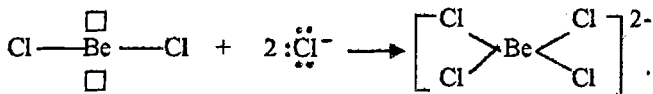
Суммарный дипольный момент равен нулю, и молекула, в целом, неполярна.

Схема перекрывания электронных облаков:



Ион $[\text{BeCl}_4]^{2-}$. В молекуле BeCl_2 атом бериллия имеет две свободные валентные орбитали, поэтому молекула BeCl_2 может быть акцептором двух электронных пар. Ионы хлора являются донорами электронных пар.

Присоединение двух ионов хлора к молекуле BeCl_2 приводит к образованию иона $[\text{BeCl}_4]^{2-}$.

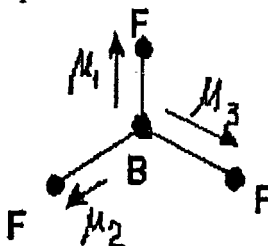


sp^3 -гибридизация валентных орбиталей бериллия обуславливает тетраэдрическое строение комплексного иона с валентным углом $109^\circ 28'$.

Молекула BF_3 . Электронная формула атома бора ${}_3\text{B} - 2s^2 2p^1$. При образовании трех σ -связей атом бора переходит в возбужденное состояние



Все валентные электроны бора используются на образование σ -связей, несвязывающих электронов нет. Атом бора находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Молекула имеет пространственную форму треугольника с валентным углом, равным 120° . Суммарный дипольный момент молекулы равен нулю, молекула неполярна



Молекула CO_2 . Атом углерода образует четыре ковалентные связи с атомами кислорода: две σ - и две π -связи.



Для образования четырех связей по обменному механизму атом углерода переходит в возбужденное состояние:



Электронная формула валентных орбиталей кислорода



В образовании σ -связей участвуют одна s - и одна p -орбиталь атома углерода, т.е. имеет место sp -гибридизация валентных орбиталей.

Не задействованные в образовании σ -связей две одноэлектронные p -орбитали углерода не участвуют в гибридации ("чистые" орбитали) и образуют две π -связи с p -электронами атомов кислорода.

Молекула CO_2 имеет линейную структуру, валентный угол равен 180° , дипольный момент молекулы равен нулю.

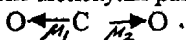
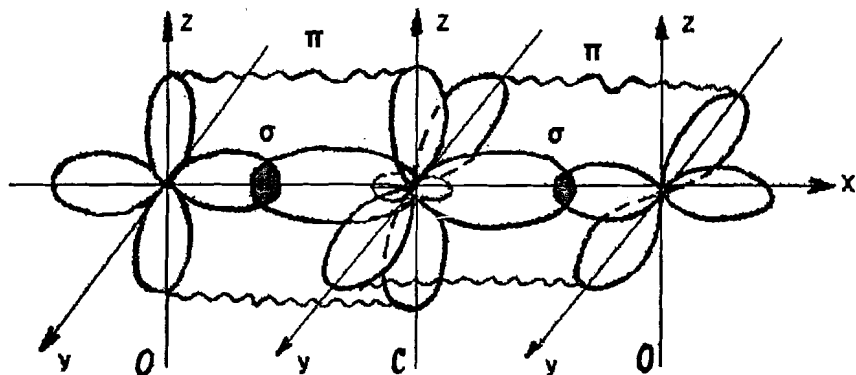


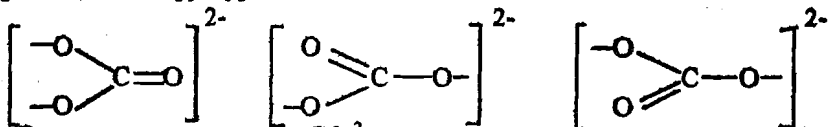
Схема перекрытия электронных облаков в молекуле (X):



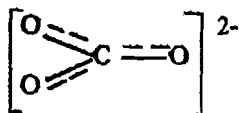
Задача 5

На основании теории гибридизации установить тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома и пространственную конфигурацию следующих ионов: CO_3^{2-} ; NO_3^- .

Решение. Ион CO_3^{2-} . Атом углерода, находясь в возбужденном состоянии, образует три σ -связи (по числу атомов кислорода), используя одну s - и две p - электронные орбитали. Это соответствует sp^2 -гибридному состоянию. Оставшийся валентный p -электрон участвует в образовании π -связи. Экспериментально установлено, что все связи $\text{C}-\text{O}$ в ионе абсолютно равноценны. Это свидетельствует о делокализации π -связи и отрицательного заряда между всеми атомами. Строение аниона можно представить как набор трех резонансных структур:

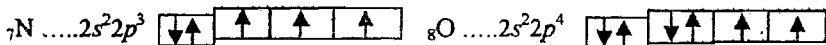


В итоге строение аниона CO_3^{2-} можно представить следующей схемой:

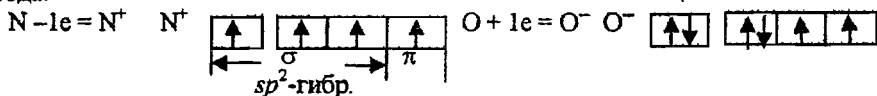


Ион CO_3^{2-} имеет треугольное строение, три σ -связи направлены под углом 120° (sp^2 -гибридизация), π -связь делокализована. Вследствие делокализации π -связи кратность связи C – O составляет $1\frac{1}{2}$.

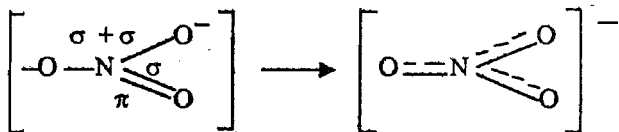
Ион NO_3^- . Электронная конфигурация и распределение электронов по атомным орбиталям у азота и кислорода можно представить следующим образом:



Атом азота, имея пять валентных электронов на четырех валентных орбиталях не может образовать пять σ -связей. Ион NO_3^- можно рассматривать как производное четырехвалентного иона N^+ . В ионе NO_3^- азот образует четыре ковалентные связи (три σ -связи и одну π -связь) и одну ионную, которая возникает в результате перехода одного из электронов атома азота к атому кислорода.



При образовании трех σ -связей имеет место sp^2 -гибридизация валентных орбиталей атома азота. Вследствие делокализации π -связи и отрицательного заряда иона три атома кислорода равноценны:



Ион имеет форму плоского треугольника с валентным углом ONO в 120° , кратность связи N-O = $1\frac{1}{2}$.

Задача 6

На основании метода локализованных электронных пар определить пространственную конфигурацию молекул CH_4 ; NH_3 ; H_2O . Объясните характер изменения валентных углов НЭО в ряду CH_4 ($109,5^\circ$), NH_3 ($107,3^\circ$), H_2O ($104,5^\circ$). Каким типом гибридизации описывается пространственная конфигурация этих молекул?

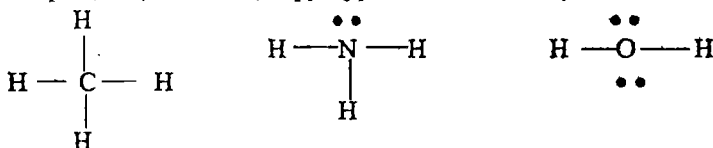
Рассмотрите конфигурацию этих молекул с позиции теории гибридизации. Объясните влияние неподеленной электронной пары на пространственную конфигурацию этих молекул. Полярны или неполярны эти молекулы?

Решение. Последовательность действий для предсказания геометрии молекул на основании теории локализованных электронных пар следующая:

1. Подсчитывают число валентных электронов молекулы или иона и записывают электронную валентную структуру (льиисову структуру); 2. По валентной структуре определяют число σ -связывающих и несвязывающих электронных пар, т.е. тип молекулы AB_nE_m (n -число σ -связей, m -число несвязывающих электронных пар); 3. По числу локализованных σ -электронных пар и типу молекулы предсказывают пространственную конфигурацию молекулы и тип гибридизации, описывающий эту пространственную конфигурацию (с помощью табл.2).

В молекулах CH_4 ; NH_3 ; H_2O по восемь валентных электронов ($CH_4 - 4+4$, $NH_3 - 5+3$, $H_2O - 6+2$), которые образуют по четыре σ -связывающие и несвязывающие электронные пары вокруг центрального атома.

Электронные (льиисовы) структуры для этих молекул имеют вид:



Вокруг атома углерода локализовано четыре σ -связывающие электронные пары (по числу атомов водорода), вокруг атома азота три σ -связывающие электронные пары (по числу атомов водорода) и одна несвязывающая электронная пара, вокруг атома кислорода - две σ -связывающие и две несвязывающие электронные пары. Данные молекулы относятся к типу AB_4 (CH_4), AB_3E (NH_3), AB_2E_2 (H_2O), что соответствует sp^3 -гибридизации. Молекула метана имеет форму правильного тетраэдра с атомом углерода в центре. В молекуле аммиака одна из вершин тетраэдра занята несвязывающей электронной парой, поэтому молекула имеет форму тригональной пирамиды. В молекуле воды две вершины тетраэдра заняты электронными парами, а сама молекула имеет угловую форму.

Увеличение числа несвязывающих электронных пар центрального атома, отталкивание между которыми проявляется в большей степени, приводит к уменьшению валентного угла $H-N-H$ в ряду этих молекул.

Рассмотрим пространственную конфигурацию этих молекул в рамках теории гибридизации.

Валентные электроны центральных атомов C, N и O распределены по атомным орбиталям следующим образом:





Молекула CH_4 . У атома углерода на четырех валентных орбиталях расположены 4 электрона, которые образуют 4 σ -связи с атомами водорода. Комбинация одной s - и трех p -орбиталей приводит к sp^3 гибридизации. Молекула имеет форму правильного тетраэдра, к вершинам которого и направлены гибридные орбитали. Валентный угол HCH равен $109^\circ 28'$. Симметричная молекула CH_4 имеет дипольный момент равный нулю (неполярна), т.к. векторная сумма дипольных моментов четырех полярных σ -связей равна нулю.

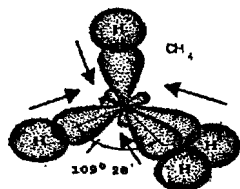
Молекула NH_3 . У азота на четырех валентных орбиталях находятся 5 электронов, которые образуют три σ -связи с атомами водорода. Одна пара электронов оказывается несвязывающей. Тип гибридизации sp^3 , но одна из вершин тетраэдра занята несвязывающей электронной парой, поэтому молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды. Валентный угол HNH равен $107^\circ 3'$. Векторная сумма дипольных моментов связей не равна нулю, молекула полярна.

Молекула H_2O . У кислорода в молекуле H_2O на четырех валентных орбиталях располагаются 6 электронов, которые образуют 2 σ -связи с атомами водорода и две несвязывающие пары электронов. Тип гибридизации sp^3 .

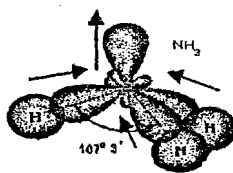
Две вершины тетраэдра заняты несвязывающими электронными парами, поэтому молекула H_2O имеет угловую форму. Валентный угол HOH равен $104^\circ 5'$. Векторная сумма дипольных моментов связей не равна нулю, молекула полярна.

С позиций теории гибридизации уменьшение валентного угла HЭН объясняется увеличением по периоду энергетического различия между $2s$ - и $2p$ - орбиталями и уменьшением вклада $2s$ -орбиталей при гибридизации с $2p$ -орбиталями. Это приводит к уменьшению валентного угла и приближению его к 90° .

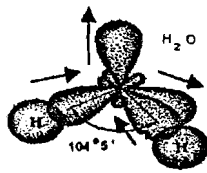
Перекрытие орбиталей в молекулах и направление дипольных моментов связей можно представить следующим образом:



$$\mu_{\text{CH}_4} = 0$$



$$\mu_{\text{NH}_3} \neq 0$$



$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} \neq 0$$

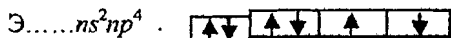
Как объяснить уменьшение валентных углов НЭН и приближение их к 90° в ряду соединений элементов VA-группы и VIA – группы с водородом?

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
$\angle \text{HЭН}^\circ$	107,3	93,3	92,0	92,0	91,0
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	
$\angle \text{HЭН}^\circ$	104,5	92,2	91,0	90,0	

Решение. Электронная конфигурация элементов V A группы



Электронная конфигурация элементов VIA группы



Согласно теории в гибридизации могут участвовать близкие по энергии и по плотности электронные облака.

При движении по группе вниз с увеличением атомного номера p -элементов увеличивается энергетическое различие ns - и np -орбиталей. Это можно объяснить с помощью представлений об экранировании ядра и проникновении электронов к ядру. Эффект экранирования ядра обусловлен действием электронов внутренних слоев, которые, заслоняя ядро, ослабляют притяжение к нему внешних электронов. Притяжение к ядру np -электронов ослаблено за счет экранирующего действия ns -электронов. Это приводит к повышению энергии p -электронов.

Электроны любой орбитали могут находиться в области, близкой к ядру, т.е. внешние электроны проникают к атомному ядру через слои внутренних электронов. Степень проникновения ns -электронов больше, чем у np -электронов (при одном и том же главном квантовом числе).

Энергия ns -орбиталей за счет эффекта проникновения к ядру – уменьшается. Энергия np орбиталей за счет экранирования ядра ns -электронами – увеличивается.

Кроме того, по мере увеличения размеров электронных облаков при движении по группе вниз, электронная плотность ns -электронов – уменьшается в большей степени, чем у np -электронов.

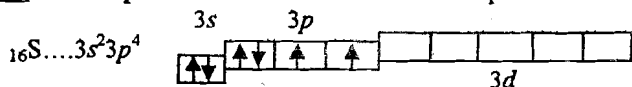
Увеличение энергетического различия между ns - и np -орбиталями внешнего слоя атома и увеличения различия в электронной плотности этих орбиталей при движении по группе вниз уменьшает для p -элементов возможность участия в гибридизации ns -орбиталей с np -орбиталями. В результате этого валентный угол НЭН в молекулах этих рядов уменьшается и приближается к 90° , что соответствует пространственной ориентации негибридных p -орбиталей.

Задача 8

На основе метода локализованных электронных пар указать вероятную пространственную конфигурацию и тип гибридизации, описывающий эту конфигурацию, для соединений серы: молекул SO_2 , SO_3 , иона SO_4^{2-} .

Полярны или неполярны молекулы SO_2 и SO_3 ?

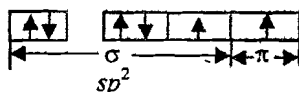
Решение. Атом серы имеет шесть валентных электронов:



В образовании химических связей участвуют два неспаренных электрона, а также одна или две неподеленные электронные пары. Кроме того, у атома серы как элемента третьего периода имеются вакантные $3d$ -орбитали.

Молекула SO_2 . В этой молекуле 18 валентных электронов ($6+12$), которые образуют 9 электронных пар. Атом серы образует две σ -связи (по числу атомов кислорода) и одну π -связь. Два неспаренных $2p$ -электрона участвуют в образовании σ - и π -связи с одним из атомов кислорода. Второй атом кислорода переходит в возбужденное состояние путем спаривания $2p$ -электронов и присоединяется к атому серы по донорно-акцепторному механизму.

Атом серы является донором валентной электронной пары, а атом кислорода – акцептором (на схеме это изображено в виде стрелки от атома серы к атому кислорода). У атома серы осталась еще одна неподеленная (несвязывающая) электронная пара



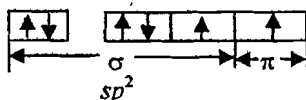
Таким образом, молекула SO_2 относится к типу AB_2E и в соответствии с числом σ -связывающих и несвязывающих электронных пар описывается sp^2 -гибридизацией и имеет угловую форму. Валентный угол OSO равен $\cong 120^\circ$ ($119,5^\circ$).

В молекуле SO_2 оба атома кислорода равноценны, π -связь делокализована на все атомы и является трехцентровой. Структурная формула молекулы имеет вид:



Угловая молекула SO_2 полярна.

Молекула SO_3 . В молекуле SO_3 24 валентных электрона ($6+6\cdot3$), т.е. в валентном слое 12 электронных пар. Атом серы образует три σ -связи (по числу атомов кислорода) и одну π -связь.

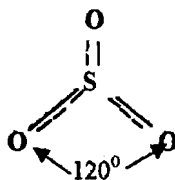
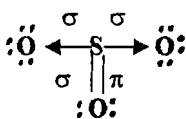


Два неспарных p -электрона участвуют в образовании σ - и π -связи с одним из атомов кислорода. Два других атома кислорода переходят в возбужденное состояние путем спаривания $2p$ -электронов и присоединяются к атому серы по

донорно-акцепторному механизму. Атом серы является донором электронных пар, а атомы кислорода – акцепторами. Таким образом, у атома серы три связывающие σ -электронные пары, молекула относится к типу AB_3 и описывается sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей серы. Валентный угол O-S-O равен 120° . Молекула плоскотреугольная.

Поскольку в молекуле SO_3 три атома кислорода равноценны, π -связь S-O делокализована на все атомы и является четырехцентровой.

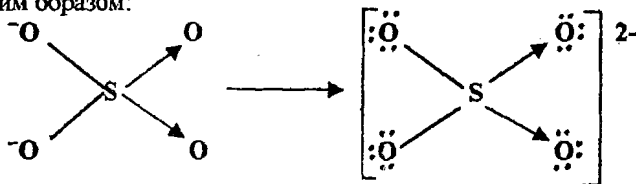
Структурная формула молекулы имеет вид



Симметричная молекула SO_3 неполярна.

Ион SO_4^{2-} . В валентной оболочке этого иона 32 валентных электрона ($6+6\cdot4+2$). Атом серы образует четыре σ -связи (по числу атомов кислорода) и две π -связи. Две σ -связи образованы по обменному механизму неспаренными $3p$ -электронами атома серы с двумя атомами кислорода, к которым присоединились по одному электрону. Две другие σ -связи образованы по донорно-акцепторному механизму за счет двух неподеленных электронных пар атома серы и свободных валентных орбиталей атома кислорода, которые образовались при переходе атомов в возбужденное состояние путем спаривания $2p$ -электронов.

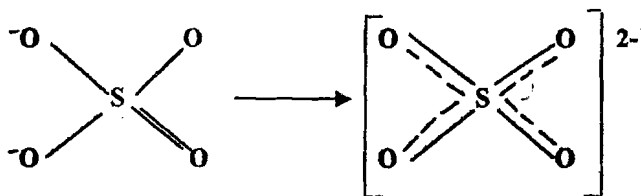
Электронное строение иона с учетом только σ -связей можно представить следующим образом:



Около атома серы локализовано четыре связывающие σ -электронные пары, тип молекулы AB_4 , что соответствует тетраэдрической структуре и sp^3 -гибридизации орбиталей атома серы.

Во внешнем слое сера имеет свободные d -орбитали, две из которых могут участвовать в образовании π -связей с неподеленными электронными парами атомов кислорода. Все атомы кислорода равноценны, связи S – O меньше по длине и более прочны, чем одинарные, но длиннее и менее прочные, чем двойные. Совокупность этих данных позволяет говорить о делокализации зарядов и π -связей S – O на все атомы кислорода.

В итоге структуру иона SO_4^{2-} можно представить следующим образом:



Задача 9

Экспериментально найденное значение дипольного момента молекулы HCl равно $3,47 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, длина связи $d_{\text{H-Cl}}$ в молекуле HCl составляет $1,27 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте эффективные заряды (δ) атомов водорода и хлора.

Решение. Эффективным зарядом атома (δ) называется реальный электрический заряд, который он приобретает в химическом соединении в результате смещения общих электронных пар в сторону более электроотрицательного атома и внутримолекулярного распределения зарядов.

Дипольный момент связи равен $\mu = q \cdot l$, где l – длина диполя, или расстояние между центрами приложения положительных и отрицательных зарядов; q – абсолютное значение этих зарядов. В общем случае длина диполя l не равна межъядерному расстоянию, т.е. длине связи (d).

В нашем случае простой двухатомной молекулы HCl будем приближенно считать, что центры тяжести зарядов совпадают с ядрами, т.е.

длина диполя l равна межъядерному расстоянию d . Если бы молекула HCl была чисто ионным соединением (q был бы равен заряду электрона), то дипольный момент был бы равен:

$$\mu = q \cdot l = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,032 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Это составляет

$3,47 \cdot 10^{-30} / 2,032 \cdot 10^{-29} \approx 0,17$ или 17% от значения, рассчитанного в предположении чисто ионного характера связи.

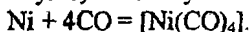
Таким образом, эффективные заряды атомов H и Cl в молекуле хлористого водорода равны $\pm 0,17$ абсолютного заряда электрона.

Задача 10

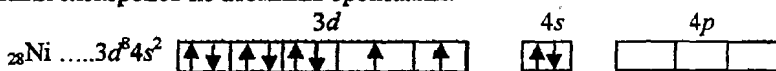
Используя метод валентных связей (ВС) установить пространственную конфигурацию тетракарбонила никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Решение. Метод ВС образование комплексных соединений объясняет донорно-акцепторным взаимодействием комплексообразователя (акцептор) и лигандов (доноры).

Карбонил никеля образуется в результате взаимодействия атомов никеля (степень окисления никеля равна нулю) и молекул монооксида углерода.



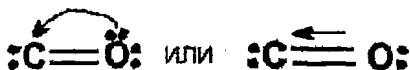
Электронная конфигурация атома никеля и схема распределения валентных электронов по атомным орбиталям:



В молекуле CO имеется тройная связь. σ -связь и одна π -связь образованы за счет $2p$ -электронов атомов углерода и кислорода, третья связь – по донорно-акцепторному механизму за счет свободной $2p$ -орбитали невозбужденного атома углерода и $2p$ -электронной пары кислорода.

Электронные конфигурации атомов углерода и кислорода ${}^6\text{C} \dots 2s^2 2p^2$; ${}^8\text{O} \dots 2s^2 2p^4$

Электронную структуру молекулы CO можно представить следующим образом:

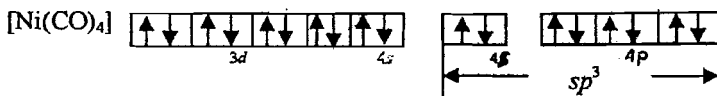


При образовании тетракарбонила никеля под влиянием лиганда CO происходит переход 4 s -электронов на $3d$ -орбитали и спаривание их с имеющимися там неспаренными электронами. Это возможно вследствие незначительного различия энергии $4s$ и $3d$ -электронов.

Образование данного комплекса осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных электронных пар монооксида углерода CO и свободных орбиталей комплексообразователя – атома никеля. Молекула :CO: в качестве лиганда координируется через атом углерода.

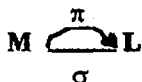
Атом никеля (акцептор) предоставляет одну *s*- и три *p*-орбитали, на которых размещаются неподеленные электронные пары четырех молекул CO (лиганды).

Схематически это можно представить следующим образом:



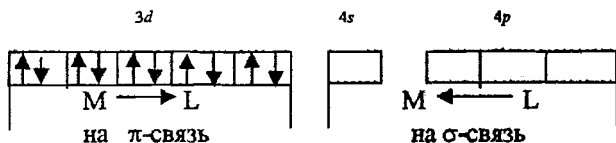
*sp*³-гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя обуславливает тетраэдрическое строение данного комплекса.

Устойчивость комплексных соединений *d*-элементов, в которых их степень окисления равна нулю, хорошо объясняется с позиций метода молекулярных орбиталей. Стабилизация таких молекул достигается за счет π-дативного взаимодействия, когда металл становится донором электронной пары, а лиганд – акцептором:



Молекула тетракарбон или никеля стабилизируется за счет π-связей, в образовании которых принимают участие 3*d*-электронные пары атома никеля и свободные π^{разр}-орбитали молекулы CO:

Ni (0)

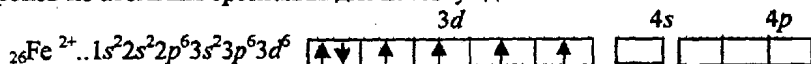


Задача 11

Используя метод ВС, определите характер гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя в ионах [FeF₆]⁴⁻ и [Fe(CN)₆]⁴⁻. Какой из данных комплексных ионов будет обладать большей реакционной способностью? Объясните, почему комплексный ион [FeF₆]⁴⁻ парамагнитен, а [Fe(CN)₆]⁴⁻ диамагнитен.

Решение. Комплексообразователем в данных ионах является ион Fe^{2+} .

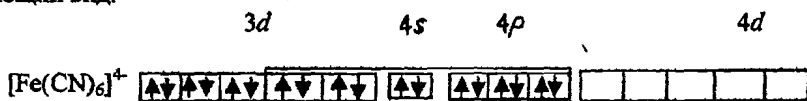
Составим электронную формулу и схему распределения валентных электронов по атомным орбиталям для невозбужденного иона Fe^{2+} :



При образовании иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет место сильное взаимодействие иона Fe^{2+} с ионами CN^- . Выделяющейся энергии достаточно для спаривания четырех d -электронов иона Fe^{2+} , при этом освободившиеся орбитали комплексообразователя заполняются неподеленными парами электронов, предоставляемых лигандами CN^- . Электронная структура атома углерода в ионе CN^- подтверждает его донорную способность:

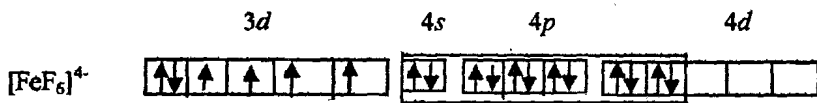


Электронная структура иона Fe^{2+} в комплексном ионе имеет следующий вид:



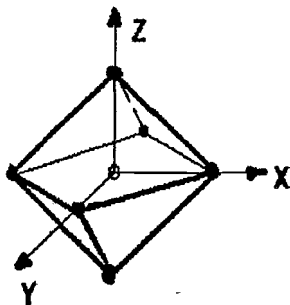
Образование данного иона сопровождается d^2sp^3 -гибридизацией с участием d -орбиталей предвнешнего энергетического уровня («внутриорбитальная» гибридизация). Отсутствие неспаренных электронов на $3d$ -подуровне обуславливает диамагнитные свойства $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

При образовании иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$ вследствие слабого поля лигандов F^- спаривания d -электронов комплексообразователя не происходит, и неподеленные электронные пары лиганда располагаются на s -, p - и d -подуровнях внешнего энергетического уровня.



В образовании данного иона принимают участие d -орбитали внешнего энергетического уровня комплексообразователя, что обуславливает sp^3d^2 -гибридизацию («внешнеорбитальная» гибридизация). Вследствие наличия неспаренных d -электронов комплексообразователя ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$ парамагнитен.

Реакционная способность комплекса определяется скоростью обмена лигандов на другие молекулы или ионы. Обмену лигандов благоприятствует «внешнеорбитальная» гибридизация, т.к. в этом случае связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при наличии «внутриорбитальной» гибридизации. d^2sp^3 - и sp^3d^2 -гибридизации обуславливают октаэдрическую форму данных комплексных ионов:



ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ТКП)

Для объяснения образования и свойств комплексных соединений, в частности, применяется теория кристаллического поля (ТКП).

Комплексные соединения образуют многие элементы, но особенно они характерны для d -элементов. В качестве центральных атомов могут выступать нейтральные атомы (Fe - $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, Cr - $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$) или ионы (Co^{3+} - $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В качестве лигандов обычно выступают отрицательные ионы или полярные молекулы.

Теория кристаллического поля рассматривает взаимодействие между комплексообразователем и лигандами как чисто электростатическое (ионная связь), но учитывает влияние поля лигандов на d -орбитали комплексообразователя.

В свободном атоме или ионе все пять d -орбиталей одного и того же энергетического уровня вырождены, то есть имеют одинаковую энергию. При внесении атома или иона в однородное электрическое поле (например, в центр сферы равномерно распределенного отрицательного заряда) на все d -электроны будут действовать одинаковые силы отталкивания. Это приводит к энергетическому возбуждению d -орбиталей (к увеличению их энергии), однако вырождение не снимается.

Иная картина возникает, если атом или ион комплексообразователя попадают в неоднородное поле, например, в поле, создаваемое вокруг центрального атома шестью лигандами, расположенными по вершинам октаэдра (октаэдрическое окружение) или четырьмя лигандами, расположенными по вершинам тетраэдра (тетраэдрическое окружение).

В этом случае силы отталкивания, действующие на d -электроны комплексообразователя, будут не одинаковы из-за разного расположения d -орбиталей в пространстве. Силы отталкивания будут тем больше, чем ближе к лигандам расположена d -орбиталь. Таким образом, под действием поля лигандов вырождение снимается и происходит расщепление энергетического d -подуровня.

Степень расщепления d -подуровня зависит от природы комплексообразователя, его степени окисления, природы лиганда, пространственной конфигурации комплексов.

В октаэдрическом поле лигандов $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ -орбитали,

ориентированные как и лиганды вдоль осей координат X, Y, Z , испытывают более сильное воздействие поля, чем орбитали d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ,

ориентированные между осями координат. В результате d -подуровень расщепляется на две группы орбиталей: направленных к лигандам и имеющих большую энергию- $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ (обозначаются d_e) и направленных между

лигандами с меньшей энергией- d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (обозначаются d_t).

Если комплексообразователь окружен четырьмя лигандами, то комплекс имеет тетраэдрическое или, реже, плоско-квадратное строение. В тетраэдрическом окружении, в отличие от октаэдра, наиболее близкими к лигандам являются d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} -орбитали, которые и имеют большую энергию, а орбитали $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ - относительно удаленные от лигандов,

имеют меньшую энергию.

Образование плоско-квадратных комплексов (характерных, в частности, для ионов металлов с электронной конфигурацией d^8 , например комплексы Pd, Pt, Ir, Au), можно, условно представить как результат удаления двух лигандов октаэдра, расположенных по оси Z . Это приводит к другому виду расщепления d -подуровня и другому виду энергетической диаграммы (см. рис. 1).

Энергетическая разность d -орбиталей называется энергией (параметром) расщепления и обозначается Δ .

При одном и том же комплексообразователе и одинаковой пространственной конфигурации комплексов лиганды можно расположить в спектрохимический ряд, в порядке убывания параметра расщепления: $\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Лиганды в начале ряда называются лигандами сильного поля, а в конце - лигандами слабого поля.

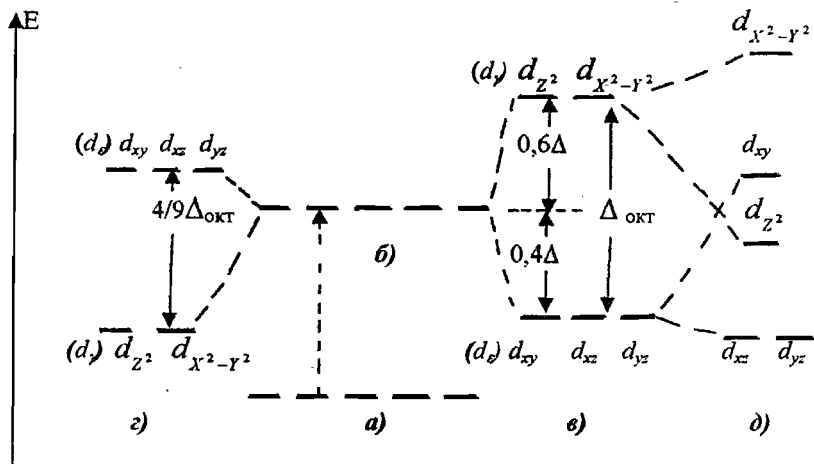


Рис.1. Расщепление d -подуровня кристаллическим полем лигандов разной симметрии: а) - свободный ион; б) - ион в однородном (сферическом) поле; в) - ион в октаэдрическом поле; г) - ион в тетраэдрическом поле; д) - ион в плоско-квадратном поле.

С увеличением степени окисления (заряда иона) d -элемента значение параметра расщепления (Δ) увеличивается. В подгруппах d -элементов при переходе от 4-го к 5-му и, особенно, к 6-му периодам значение Δ -возрастает.

Распределение электронов по d -орбиталям зависит от соотношения величин параметра расщепления и энергии межэлектронного отталкивания спаренных электронов (P). Если $\Delta < P$ (слабое поле лигандов) электроны заполняют d -орбитали в соответствии с правилом Хунда, занимая столько же орбиталей, что и в свободном ионе. Комплекс с таким же числом неспаренных электронов, что и у свободного иона, называется высокоспиновым.

Если $\Delta > P$ (сильное поле лигандов), то сначала происходит заполнение орбиталей с меньшей энергией, а затем орбиталей с большей энергией. В этом случае образуется низкоспиновый комплекс, т.е. комплекс, у которого число неспаренных электронов меньше, чем у свободного иона.

В тетраэдрических комплексах параметр расщепления меньше, чем в октаэдрических, поэтому все тетраэдрические комплексы относятся к высокоспиновым ($\Delta < P$). Плоско-квадратные комплексы, напротив, почти всегда низкоспиновые, диамагнитные.

В ТКП введено понятие энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Из рис.1 видно, что энергия расщепления Δ разделена на две части -

верхнюю и нижнюю по сравнению с энергией d -подуровни в однородном (сферическом) поле. В случае октаэдрического комплекса каждый электрон, находящийся на одной из

25 орбиталей нижнего уровня (d_e), стабилизирует комплекс на величину $0,4 \Delta$ за счет выигрыша в энергии по сравнению с его энергией на вырожденных орбиталях

(сферическое поле). Этот эффект называется энергией стабилизации кристаллическим полем. Электрон, находящийся на d -орбиталях верхнего уровня (d_r), дестабилизирует комплекс на величину $0,6 \Delta$ по сравнению с его энергией на вырожденных орбиталях. Полная энергия стабилизации комплекса представляет собой сумму отдельных энергий стабилизации каждым электроном.

ТКП объясняет магнитные свойства комплексных соединений. По отношению к внешнему магнитному полю различают парамагнитные и диамагнитные соединения. Парамагнитные частицы имеют хотя бы один неспаренный электрон и втягиваются в магнитное поле. У диамагнитных частиц все электроны спарены и из внешнего магнитного поля слабо выталкиваются.

Большинство комплексных соединений d -элементов как в твердом состоянии, так и в растворах окрашены. ТКП объясняет окраску комплексов переходных металлов. Разность энергий между (d_e)- и (d_r)-орбиталями (параметр расщепления) имеет величину того же порядка, что и энергия фотонов в видимой области спектра. Поэтому комплексные соединения переходных металлов способны поглощать энергию той же величины. Поглощаемый фотон вызывает переход электронов с нижнего энергетического уровня d -орбиталей на более высокий. Окраска комплекса определяется тем, в какой области длин волн избирательно поглощает комплекс. Окраска определяется совокупностью цветов не поглощенных веществом (пропущенными цветами). Черный предмет поглощает весь видимый спектр, белый — отражает все волны. Если, например, вещество поглощает все лучи, кроме оранжевых, то оно имеет оранжевую окраску. Но оно же будет казаться оранжевым, если пропускает все лучи кроме голубых. И наоборот, если образец поглощает только оранжевые лучи, то он кажется голубым. Голубой и оранжевый цвета называются дополнительными цветами. Дополнительные цвета можно определять с помощью так называемого «круга дополнительных цветов» (рис.2). Цвета в диаметрально противоположных секторах (например оранжевый и голубой) являются дополнительными друг к другу.



Рис.2 Соотношение цветов и длин волн в видимой части спектра

Длины волн спектра и соответствующие им окраски представлены также в [1].

Параметр расщепления, следовательно, и окраска, для одного и того же иона зависят от природы лиганда.

Например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ окрашен в желтый цвет, а $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ - в фиолетовый. ТКП объясняет это следующим образом. При замене молекул аммиака на молекулы воды уменьшается параметр расщепления (аммиак является лигандом более сильного поля, чем вода). Максимум поглощения в спектре аквакомплекса смещается в более длинноволновую область спектра по сравнению с аммиаком, результатом чего и является изменение окраски комплексного иона.

Задача 12

Используя значения параметра расщепления (Δ) и энергии межэлектронного отталкивания (P) для комплексных ионов $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, распределите d -электроны комплексообразователя по d_e и d_t орбиталям. Определите, высоко- или низкоспиновым являются эти ионы; пара- или диамагнитными свойствами они обладают?

Решение. Распределение 3 d -электронов иона Co^{3+} по атомным орбиталям:

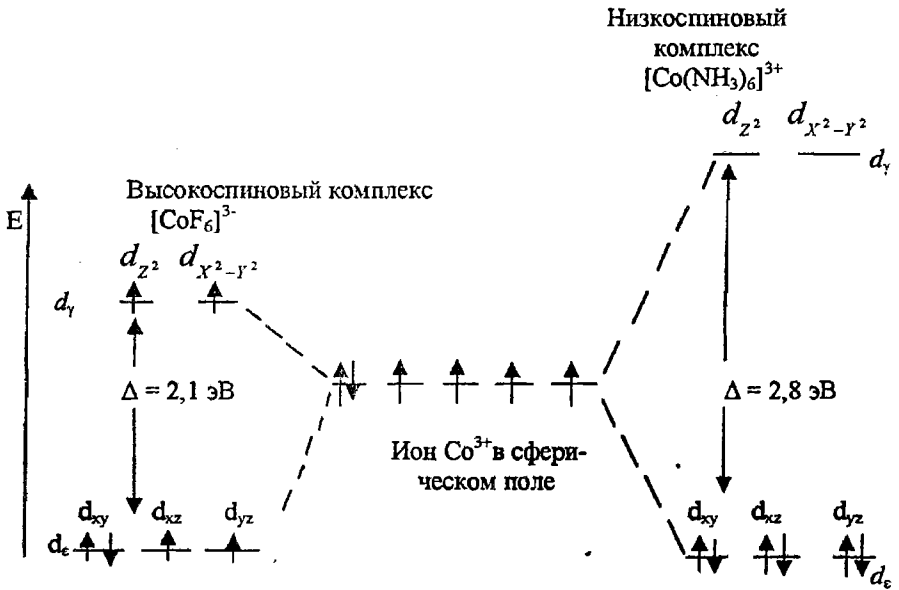


Энергия межэлектронного отталкивания (P) для иона Co^{3+} равна 251,4 кДж/моль, параметр расщепления (Δ) в поле лигандов F^- составляет 155,4 кДж/моль, а в поле лигандов NH_3 - 275,7 кДж/моль. [1]. В октаэдрическом поле ионов F^- $\Delta < P$, поэтому все d -орбитали заполняются в соответствии с правилом Хунда и число неспаренных электронов на расщепленном подуровне такое же, как и у свободного иона Co^{3+} .

Ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет четыре неспаренных электрона и является высокоспиновым парамагнитным комплексом. В методе ВС это соответствует sp^3d^2 -гибридизации, называемой внешнеорбитальной.

В поле лигандов NH_3 , $\Delta > P$, и d -электроны иона Co^{3+} располагаются только на d_e -орбиталях. У иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ все электроны спарены, он является низкоспиновым диамагнитным комплексом. В методе ВС это соответствует d^2sp^3 гибридизации, называемой внутреннеорбитальной.

Схема распределения $3d$ -электронов в обсуждаемых октаэдрических комплексах:



Задача 13

Объяснить, почему многие соединения d -элементов окрашены? Почему соединения иона Cu(I) бесцветны, а Cu(II) – окрашены?

Решение. В ТКП окрашенность комплексных соединений объясняется наличием электронных вакансий на верхних d - орбиталях, то есть с возможностью перехода электронов с более низкого на более высокий энергетический уровень при поглощении атомом энергии в видимой области спектра (возбуждением d -электронов комплексобразователя).

Ион Cu^+ имеет конфигурацию $\dots 3d^{10}$, у него заполнены все d -орбитали. Переходы электронов с одной d -орбитали на другую невозможны, и, поэтому,

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МЕТОД ЛКАО-МО)

В этой теории молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где каждый электрон движется в поле всех ядер и остальных электронов. Электроны могут находиться на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях (МО). Число молекулярных орбиталей определяется числом атомных орбиталей. Атомные орбитали могут перекрываться как по σ -, так и по π -типу. В результате формируются σ - и π -молекулярные орбитали. Число электронов на молекулярных орбиталях равно числу электронов на перекрывающихся атомных орбиталях. На каждой МО может находиться не более двух электронов.

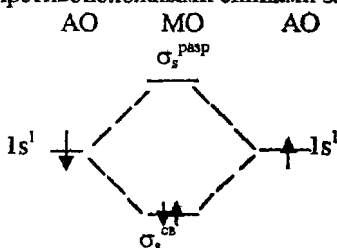
Двухатомные гомоядерные молекулы

1 период

Задача 16

Используя метод МО, составьте электронные конфигурации молекул H_2 , He_2 ; ионов H_2^+ , He_2^+ . Определите порядок связи. Объясните изменение энергии диссоциации.

Решение. Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов и имеет два электрона. Согласно принципу наименьшей энергии и принципу Паули эти два электрона с противоположными спинами занимают σ_s^{cb} -орбиталь.



В системе из 2^x атомов He_2 четыре электрона, два из которых находятся на связывающей и два на разрыхляющей орбитали.

В молекулярном ионе H_2^+ всего один электрон, который заполняет связывающую орбиталь. В ионе He_2^+ - три электрона, два из которых заполняют σ_s^{cb} , а третий электрон σ_s^{rasp} орбиталь.

Порядок связи можно рассчитать по формуле:

$$\text{порядок связи} = \frac{\sum e^{cb} - \sum e^{rasp}}{2},$$

где $\sum e^{cb}$ - сумма связывающих электронов, а $\sum e^{rasp}$ - сумма электронов на разрыхляющих МО.

По мере заполнения связывающих орбиталей энергия диссоциации возрастает, длина связи уменьшается. С появлением электронов на разрыхляющих орбиталях наблюдается обратная зависимость.

МО	H ₂ ⁺	H ₂	He ₂ ⁺	He ₂
$\sigma_s^{\text{разр}}$	—	—	↑	↑↓
$\sigma_s^{\text{св}}$	↓	↓↑	↑↓	↑↓
Энергия диссоциации, кДж/моль	255,7	435	230	-
Длина связи, нм	0,106	0,074	0,108	-
Порядок связи	0,5	1,0	0,5	0

II период

У элементов II периода в образовании МО принимают участие $2s$, $2p_x, 2p_y$ и $2p_z$ атомные орбитали. Можно пренебречь комбинацией $1s$ -орбиталей вследствие ничтожно малой степени их перекрытия (радиус внутренних орбиталей мал по сравнению с наружными). Согласно спектроскопическим данным МО двухатомных молекул элементов, расположенных в конце периода, заполняются в следующем порядке:

$$\sigma_{1s}^{\text{св}} < \sigma_{1s}^{\text{разр}} < \sigma_{2s}^{\text{св}} < \sigma_{2s}^{\text{разр}} < \sigma_{2p_z}^{\text{св}} < \pi_{2p_x}^{\text{св}} = \pi_{2p_y}^{\text{св}} < \pi_{2p_x}^{\text{разр}} = \pi_{2p_y}^{\text{разр}} < \sigma_{2p_z}^{\text{разр}}$$

Задача 17

Пользуясь методом МО, составьте электронные конфигурации молекул II периода. Определите кратность связей в молекулах Э₂. Какие молекулы будут обладать парамагнитными свойствами?

МО	F ₂ (F...2s ² 2p ⁵)	O ₂ (O...2s ² 2p ⁴)	O ₂ ⁺ (O...2s ² 2p ³)
$\sigma_z^{\text{разр}}$	—	—	—
$\pi_x^{\text{разр}}$ — $\pi_y^{\text{разр}}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ —
$\pi_x^{\text{св}}$ — $\pi_y^{\text{св}}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma_z^{\text{св}}$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{разр}}$	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_s^{\text{св}}$	↑↓	↑↓	↑↓
Энергия диссоциации, кДж/моль	159	494	629
Длина связи, нм	0,142	0,121	0,112
Порядок связи	1,0	2,0	2,5

Решение. Орбитали в молекулах элементов II периода располагаются в порядке возрастания энергии и приведенный выше ряд справедлив для элементов, находящихся в конце II периода.

При энергетической близости 2s и 2p орбиталей электроны на σ_{2s} и σ_{2pz} -орбиталях взаимоотталкиваются, и поэтому, π_{2px}^{cb} и π_{2py}^{cb} -орбитали энергетически более выгодны, чем σ_{2pz}^{cb} -орбиталь. Порядок заполнения МО изменяется:

$\sigma_{1s}^{cb} < \sigma_{1s}^{разр} < \sigma_{2s}^{cb} < \sigma_{2s}^{разр} < \pi_{2px}^{cb} = \pi_{2py}^{cb} < \sigma_{2pz}^{cb} < \pi_{2px}^{разр} = \pi_{2py}^{разр} < \sigma_{2pz}^{разр}$ Такой порядок заполнения характерен для двухатомных молекул начала II периода, вплоть до N_2 .

МО	$B_2 (B..2s^2 2p^1)$	$C_2 (C..2s^2 2p^2)$	$N_2 (N..2s^2 2p^3)$	$N_2^+ (N..2s^2 2p^3)$
$\sigma_z^{разр}$	—	—	—	—
$\pi_x^{разр}$ $\pi_y^{разр}$	—	—	—	—
σ_z^{cb}	—	—	—	—
π_x^{cb} π_y^{cb}	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow $\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{разр}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s^{cb}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Энергия диссоциации, кДж/моль	288,4	627	940	828
Длина связи, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Порядок связи	1,0	2,0	3,0	2,5

Удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к возрастанию энергии диссоциации молекул, уменьшению длины связи (ср. O_2 и O_2^+). Удаление электрона со связывающей орбитали приводит к увеличению длины связи и уменьшению энергии диссоциации молекулы (ср. N_2 и N_2^+). Аналогичная картина характерна для энергии ионизации. Для молекул, у которых верхняя занятая орбиталь является связывающей, энергия ионизации выше, чем у атома ($N_2 - 15,58$ эВ, $N - 14,53$ эВ). Если верхняя занятая орбиталь молекулы разрыхляющая, то энергия ионизации молекулы меньше, чем у атома ($O_2 - 12,08$ эВ, $O - 13,62$ эВ). Если в молекуле имеются неспаренные электроны, то такие молекулы парамагнитны. Если все электроны, имеющиеся в молекуле спарены, то молекула – диамагнитна. В приведенном примере парамагнитными свойствами будут обладать молекулы O_2 и B_2 , а молекулы F_2 , C_2 , N_2 – диамагнитны.

Гетероядерные молекулы

Гетероядерные двухатомные молекулы описываются так же, как и гомоядерные двухатомные молекулы, но в гетероядерных молекулах энергия атомных орбиталей и их относительный вклад в МО различны.

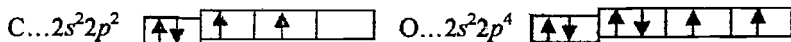
В связывающую МО больший вклад вносит атомная орбиталь более электроотрицательного элемента, а в разрыхляющую – орбиталь менее электроотрицательного атома.

Различие в энергии исходных атомных орбиталей определяет полярность связи.

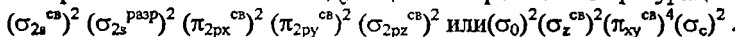
Задача 17

Используя метод МО, описать электронные конфигурации гетероядерных молекул CO и NO.

Решение. Рассмотрим электронное строение молекулы монооксида углерода (CO).



В молекуле CO на молекулярных орбиталях располагаются 10 валентных электронов. Это отвечает следующей электронной конфигурации



В молекуле CO тройная связь: σ_z^{cb} - электронная пара обеспечивает σ -связь, а электроны дважды вырожденного π_{xy}^{cb} -уровня соответствуют двум π -связям. Две пары электронов на несвязывающих σ_o - и σ_c -орбиталях преимущественно локализованы у атома кислорода и атома углерода. Вследствие тройной связи молекула CO характеризуется очень большой энергией диссоциации и малой длиной связи.

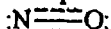
МО	CO ⁺ [$\bullet C \equiv O:$]	CO[:C \equiv O:]	CO[:C \equiv O:]
$\sigma_z^{разр}$ $\pi_x^{разр}$ — $\pi_y^{разр}$ σ_z^{cb} π_x^{cb} — π_y^{cb} $\sigma_s^{разр}$ σ_s^{cb}			
Энергия диссоциации, кДж/моль	803	1071	
Длина связи, нм	0,1115	0,1128	
Порядок связи	2,5	3,0	2,5

Электрический момент диполя молекулы CO очень мал ($4 \cdot 10^{-31}$ Кл·м). Это объясняется тем, что большая часть электронов находится на связывающих орбиталях, расположенных ближе к ядру атома кислорода, компенсируя его избыточный заряд.

Молекула NO



Атом кислорода имеет 2 неспаренных электрона, а атом азота 3. В молекуле NO эти атомы образуют две ковалентные связи по обменному механизму, после чего у азота остается один неспаренный электрон, а у кислорода – неподеленная электронная пара на 2p-подуровне. Эти орбитали вступают в частичное донорно-акцепторное взаимодействие и образуют дополнительное связывание атомов азота и кислорода, в результате чего в молекуле NO связь является промежуточной между двойной и тройной:



В молекуле NO на молекулярных орбиталях располагается 11 валентных электронов, при этом один из электронов является неспаренным, что и определяет парамагнитные свойства молекулы. Электронная конфигурация молекулы: $(\sigma_{2z}^{cb})^2 (\sigma_{2z}^{расп})^2 (\pi_{2px}^{cb})^2 (\pi_{2py}^{cb})^2 (\sigma_{2px}^{расп})^2 (\pi_{2px}^{расп})^1$. Порядок связи равен 2,5.

Сравним электронное строение молекулы NO со строением ионов NO⁻ и NO⁺.

MO	NO ⁺ [N ≡ O:] ⁺	NO[:N ≡ O:]	NO ⁻ [N≡O:] ⁻
$\sigma_{2z}^{расп}$ $\pi_{2x}^{расп} \quad \pi_{2y}^{расп}$ σ_{2z}^{cb} $\pi_{2x}^{cb} \quad \pi_{2y}^{cb}$ $\sigma_{2px}^{расп}$ σ_{2s}^{cb}			
Энергия диссоциации, кДж/моль	1046	678	
Длина связи, нм	0,106	0,115	0,118
Порядок связи	3,0	2,5	2,0

Неспаренный электрон в молекуле NO находится на разрыхляющей π -орбитали. Его потеря в ионе NO^+ сопровождается уменьшением длины связи и ростом энергии диссоциации. Подобная структура NO хорошо согласуется и с ее электрическим моментом диполя $2 \cdot 10^{-31}$ Кл·м.

Задача 18

Используя метод МО, опишите строение водородных соединений элементов второго периода.

Решение. В случае многоатомных молекул молекулярные орбитали возникают из орбиталей центрального атома и групповой орбитали. Групповая орбиталь – это результат комбинации орбиталей периферийных атомов (лигандов).

Рассмотрим молекулы BeH_2 , BH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O .

Молекула BeH_2 – линейная с центральным атомом Be, а атомы водорода – лиганды. У Be валентные орбитали $-2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, у водорода $-1s$. $1s$ – орбитали двух атомов водорода образуют две групповые орбитали, которые могут дать следующие сочетания с орбиталями центрального атома $\sigma_s^{\text{об}}$, $\sigma_s^{\text{расп}}$, $\sigma_z^{\text{об}}$, $\sigma_z^{\text{расп}}$. Все эти орбитали являются трехцентровыми. Для орбиталей $2p_x$ и $2p_y$ атома Be нет подходящих групповых орбиталей, поэтому $2p_x$ и $2p_y$ орбитали не принимают участия в образовании молекулярных орбиталей. Они переходят в молекулу BeH_2 без изменений в качестве несвязывающих одноцентровых молекулярных орбиталей, принадлежащих атому Be. Эти орбитали обозначаются π -МО. Химическая связь в молекуле BeH_2 осуществляется за счет двух электронных пар в трехцентровых $\sigma_s^{\text{об}}$ и $\sigma_z^{\text{об}}$ -орбиталях. Электронные пары в равной степени принадлежат обоим атомам водорода, поэтому порядок связи Be – H равен 1 и строение молекулы H – Be – H линейно. Обе связи являются равноценными по энергии и длине.

В образовании молекулярных орбиталей молекулы CH_4 принимают участие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -орбитали атома углерода и $1s$ -орбитали четырех атомов водорода. Комбинация $2s$ -орбитали углерода и $1s$ -орбиталей четырех атомов водорода приводит к возникновению пятицентровых молекулярных орбиталей $\sigma_s^{\text{об}}$ и $\sigma_s^{\text{расп}}$. Комбинация $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - орбиталей углерода и $1s$ -орбиталей атомов водорода приводит к образованию трех $\sigma_p^{\text{об}}$ и $\sigma_p^{\text{расп}}$ пятицентровых орбиталей. Характер перекрывания $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - орбиталей углерода и $1s$ -орбиталей атомов водорода одинаков. Следовательно три молекулярные орбитали $\sigma_p^{\text{об}}$ или $\sigma_p^{\text{расп}}$ имеют одинаковую энергию. Распределение 8 валентных электронов молекулы CH_4 соответствует следующей электронной конфигурации: $(\sigma_s^{\text{об}})^2(\sigma_x^{\text{об}})^2(\sigma_y^{\text{об}})^2(\sigma_z^{\text{об}})^2$. $2s$ -орбитали атома углерода по энергии резко отличаются от $1s$ -орбиталей атомов водорода, поэтому эти орбитали практически не перекрываются друг с другом. $2s$ -орбиталь углерода в молекуле метана играет роль несвязывающей. Связь осуществляется за счет двух $2p$ -электронов углерода и $1s$ -электронов четырех атомов водорода.

BeH_2 $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_z^{cb})^2$	- линейная,
BH_3 $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_x^{cb})^2(\sigma_y^{cb})^2$	- треугольная,
CH_4 $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_x^{cb})^2(\sigma_y^{cb})^2(\sigma_z^{cb})^2$	- тетраэдрическая,
NH_3 $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_x^{cb})^2(\sigma_y^{cb})^2(\sigma_z)^2$	- пирамидальная,
H_2O $(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_z^{cb})^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2$	- угловая.

Из приведенных электронных конфигураций молекул видно, что изменение пространственного строения молекулы сопровождается увеличением числа молекулярных σ -орбиталей. При этом появляются σ - и π -связывающие орбитали.

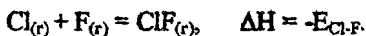
Задача 19.

Вычислить энергию связи $E_{\text{Cl-F}}$ в молекуле ClF , если энтальпия образования молекулы равна $-62,7$ кДж/моль, энергия диссоциации молекулы хлора на атомы составляет $242,4$ кДж/моль и энергия диссоциации молекулы фтора на атомы равна $154,7$ кДж/моль.

Решение. Реакцию образования молекулы ClF из простых веществ



можно разбить на следующие промежуточные стадии: диссоциация молекул Cl_2 и F_2 на атомы и образование молекул ClF из атомов



Согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий

$$\Delta H_{\text{обр. Cl-F}} = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс Cl}_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс F}_2} - E_{\text{Cl-F}}, \text{ тогда}$$

$$E_{\text{Cl-F}} = -\Delta H_{\text{обр. Cl-F}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс Cl}_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс F}_2}.$$

$$E_{\text{Cl-F}} = 62,7 + 242,4/2 + 154,7/2 = 261,25 \text{ кДж/моль.}$$

Приведенные рассуждения можно представить в виде энтальпийной диаграммы. Различие в уровнях энтальпий исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов отвечает тепловым эффектам соответствующих реакций.

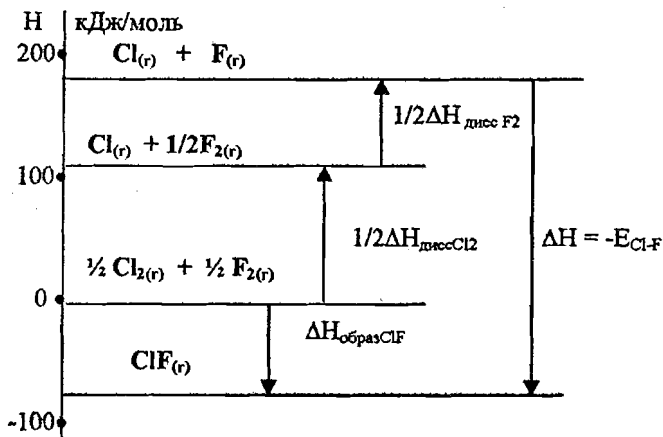


Рис.3. Энтальпийная диаграмма образования ClF из простых веществ.

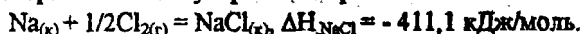
Задача 20

Рассчитать энергию кристаллической решетки хлорида натрия исходя из следующих данных: теплота сублимации (возгонки) металлического натрия $\Delta H_{\text{субл. Na}} = 108,3$ кДж/моль; энергия ионизации натрия $\Delta H_{\text{иониз. Na}} = 495,8$ кДж/моль; теплота диссоциации молекулы хлора на атомы $\Delta H_{\text{дисс. Cl}_2} = 242,6$ кДж/моль; энергия сродства хлора к электрону $\Delta H_{\text{эл.ср. Cl}} = -351,4$ кДж/моль; теплота образования кристаллического хлорида натрия $\Delta H_{\text{NaCl}} = -411,1$ кДж/моль.

Решение. Энергия кристаллической решетки оценивается энергией, которую необходимо затратить для ее разрушения на составные части и удаления их друг от друга на бесконечно большое расстояние.

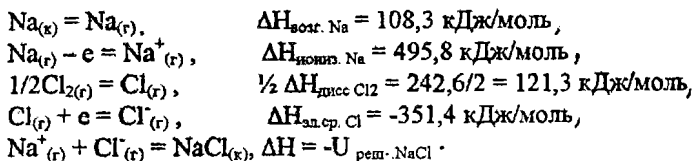
Расчет энергии кристаллической решетки NaCl основан на использовании термохимического цикла Борна-Габера. В этом цикле предусматривается переход от твердого металлического натрия и газообразного хлора к кристаллическому хлориду натрия (ионная решетка) двумя способами.

Первый способ – образование кристаллического NaCl непосредственно из газообразного молекулярного хлора и металлического натрия



Второй способ заключается в превращении натрия и хлора в состояние газообразных ионов $\text{Na}^+_{(г)}$ и $\text{Cl}^-_{(г)}$, и образовании из них кристаллического NaCl.

Энергия кристаллической решетки ($U_{\text{кр. NaCl}}$) равна по абсолютной величине и противоположна по знаку той энергии, которая выделяется при образовании NaCl из газообразных ионов.



На основании закона Гесса можно записать:

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = \Delta H_{\text{субл. Na}} + \Delta H_{\text{иониз. Na}} + 1/2 \Delta H_{\text{дисс. Cl}_2} + \Delta H_{\text{эл.сп. Cl}} - U_{\text{кр. NaCl}};$$

$$-411,1 = 108,3 + 495,8 + 121,3 - 351,4 - U_{\text{реш. NaCl}}, \text{ откуда } U_{\text{реш. NaCl}} = 785,1 \text{ кДж/моль}.$$

Для хлорида натрия цикл Борна-Габера можно представить в виде энтальпийной диаграммы:

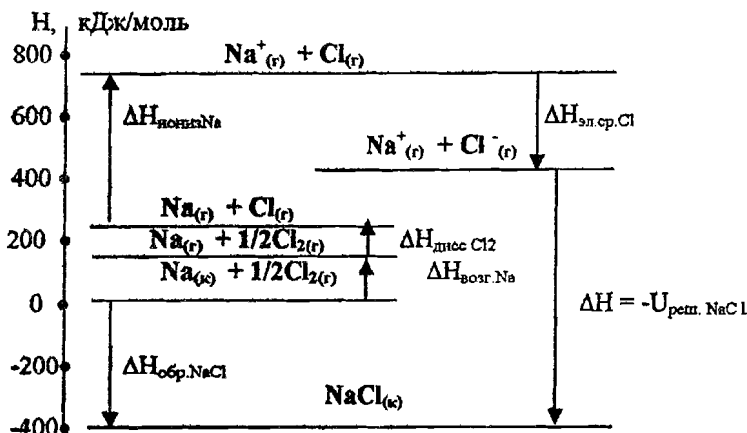


Рис.4. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии кристаллической решетки NaCl (цикл Борна-Габера).

Задача 21

Как изменяется поляризуемость и поляризующее действие ионов в ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$?

Решение. Свойства ионных соединений во многом определяются взаимной поляризацией входящих в их состав ионов. Поляризация иона выражается в смещении электронов внешней электронной оболочки по отношению к ядру и возникновении индуцированного дипольного момента (при этом валентные электроны смещаются в сторону катиона). Такая деформация электронной оболочки ведет к понижению степени ионности связи.

Каждый из близко расположенных противоположно заряженных ионов поляризуется сам и оказывает поляризующее действие на другой ион.

Поляризуемость ионов – это их способность деформироваться под действием внешнего электрического поля. Поляризующее действие ионов – это их способность деформировать, поляризовать другой ион.

Поляризуемость и поляризующее действие определяются строением внешней электронной оболочки, радиусом и зарядом иона.

Поляризуемость анионов при одинаковом абсолютном значении заряда и равных радиусах больше поляризуемости катионов. Поляризуемость ионов-аналогов элементов в каждой подгруппе периодической системы растет с увеличением их порядкового номера. Это объясняется увеличением числа электронных слоев, то есть увеличением радиуса иона и усилением экранирования ядра внутренними электронными слоями, что способствует большей деформации ионов. При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризуемость минимальна у ионов с конфигурацией благородного газа (например Na^+ , Ca^{2+}) и максимальна у ионов с 18 внешними электронами (например Cu^+ , Cd^{2+}).

Поляризующее действие ионов тем значительнее, чем больше их заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка иона. Поляризующее действие ионов-аналогов уменьшается с увеличением ионного радиуса, то есть уменьшается в каждой подгруппе периодической системы с увеличением порядкового номера. Наиболее сильное поляризующее действие (при одном и том же заряде иона) проявляют катионы с 18 электронной структурой внешнего слоя (Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}). Так как для анионов характерны большие размеры, чем у катионов, и малый заряд, то анионы обладают меньшей поляризующей способностью, чем катионы. При взаимодействии катиона с анионом поляризации подвергается преимущественно анион, поляризацией катиона в большинстве случаев можно пренебречь.

В ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ при одинаковой электронной структуре внешнего слоя и одинаковом заряде ионов, увеличивается число электронных слоев, то есть увеличивается радиус иона и усиливается экранирование ядра внутренними электронными слоями. Поэтому в данном ряду возрастает поляризуемость и уменьшается поляризующее действие ионов.

Задача 22

Как можно объяснить уменьшение устойчивости в ряду солей CuF_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , CuI_2 ?

Решение. Взаимная поляризация частиц обуславливает многие особенности свойств различных веществ, в частности устойчивость соединений.

В ряду CuF_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , CuI_2 устойчивость галогенидов меди уменьшается за счет роста поляризуемости в ряду ионов $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Так CuI_2 неустойчив при уже обычной температуре. Ион Cu^{2+} обладает сильным поляризующим действием, а ион иода сильно терзается высокой

поляризуемостью. Поляризация аниона Γ катионом Cu^{2+} приводит к полному переходу электронов от аниона к катиону. Ион Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+ , а ион Γ окисляется до свободного I_2 . Соединение CuI_2 не существует.

Задача 23

Максимум поглощения видимого света ионом $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ соответствует длине волны $\lambda = 5,03 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Вычислить параметр расщепления (Δ) d-подуровня.

Решение. Энергия поглощаемого кванта света (E) равна энергии (параметру) расщепления (Δ). В расчете на 1 моль вещества, поглощающего свет, справедливо выражение

$$\Delta = E \cdot N_A = h \cdot \nu \cdot N_A = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda},$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ – скорость света; λ – длина волны поглощаемого света (м); $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – постоянная Авогадро

$$\Delta = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{5,03 \cdot 10^{-7}} = 2,38 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = 238 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 24

Для иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ параметр расщепления (Δ) равен 207,6 кДж/моль. Какова окраска соединений хрома (III) в водных растворах?

Решение. Связь между длиной волны поглощаемого света (λ) и параметром расщепления (Δ) описывается уравнением:

$$\Delta = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda}, \text{ откуда}$$

$$\lambda = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\Delta} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{207,6 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}} = 9,77 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 977 \text{ нм}.$$

Следовательно, ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ поглощает свет в желто-зеленой области спектра (см. рис.2) и окраска водного раствора этого соединения будет фиолетовой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочные материалы по курсу общей химии / НГТУ; Сост.: Л.Н.Четырбок, Г.А.Паничева, А.Д.Самсонова. Н.Новгород, 1998.-35с.