

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
“НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА”

**В.И. Наумов, Г.А. Паничева,
Л.Н. Четырбок, Ж.В. Мацулевич**

АТОМ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Монография

Нижегород 2012

УДК 546
ББК 24.1
Н 342

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *Н.Б.Мельникова*;

доктор химических наук *А.М. Кутьин*

Наумов В.И., Паничева Г.А., Четырбок Л.Н., Мацулевич Ж.В.

Н342 Атом. Химическая связь и строение вещества: монография/
В.И. Наумов [и др.]; Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева. –
Нижний Новгород, 2012. – 344 с.

ISBN 978-5-93272-990-8

Дается описание строения многоэлектронных атомов и рассмотрены причины, приводящие к изменению их физических и химических характеристик в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. На этой основе рассматриваются разновидности и особенности химической связи в металлах, ковалентных и ионных кристаллах, комплексных соединениях, электронодефицитных соединениях и других структурах.

Рассматриваются различные химические и физические процессы: формирование ковалентных, кластерных и металлических структур, комплексных соединений и кислотно-основных свойств соединений.

Предлагается новое изложение образования металлической связи, что позволяет без громоздкого и трудно понимаемого математического аппарата достаточно просто объяснить причины изменения прочностных, термических и других свойств металлов.

Предназначается для широкого круга читателей – научных работников, преподавателей высшей школы, студентов и аспирантов материаловедческих специальностей, физических и химических факультетов.

Рис.164. Табл. 68. Библиогр.: 81 назв.

УДК 546
ББК 24.1

ISBN 978-5-93272-990-8

© НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2012

© Наумов В.И., Паничева Г.А.

Четырбок Л.Н., Мацулевич Ж.В., 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА	8
Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	16
2.1. Теория Бора.....	16
2.2. Принцип неопределенности Гейзенберга.....	21
2.3. Уравнение Шредингера.....	24
2.4. Многоэлектронные атомы. Квантовые числа.....	25
2.5. Принципы заполнения орбиталей электронами	33
2.6. Распределение электронной плотности орбиталей.....	37
2.7. Периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева...40	
2.8. Энергия ионизации	50
2.9. Сродство атома к электрону	52
2.10. Электроотрицательность атома	50
2.11. Строение атома и магнетизм... ..	57
2.12. Строение атомных ядер. Изотопы.....	63
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	69
3.1. Физические основы образования молекул.....	69
3.2. Ионная связь	71
3.3. Ионные радиусы и межъядерное расстояние.....	82
3.4. Ковалентная связь.....	83
3.5. Донорно-акцепторный механизм связи.....	86
3.6. Дативный механизм образования связи.....	88
3.7. Кратность и направленность ковалентной связи.....	90
Глава 4. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ	92
4.1. Перекрывание атомных орбиталей.....	93
4.2. Гибридизация и пространственная конфигурация молекул.....	99
4.3. Теория локализованных электронных пар (метод Гиллеспи).....	108

Глава 5. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ	112
5.1. Условия возникновения молекулярных орбиталей.....	115
5.2. Молекулярные орбитали двухатомных молекул II периода.....	121
5.3. Гетероатомные молекулярные орбитали.....	128
5.4. Молекулярные орбитали многоатомных молекул.....	132
5.5. Связь в электронодефицитных молекулах.....	136
5.6. Резонансные структуры. Делокализация связей.....	139
5.7. Водородная связь.....	142
5.8. Межмолекулярные взаимодействия.....	150
Глава 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	154
6.1. Теория валентных связей комплексных соединений.....	163
6.2. Пространственная конфигурация комплексных соединений.....	174
6.3. Теория кристаллического поля.....	180
6.4. Комплексы лантаноидов.....	199
6.5. Цветность комплексных соединений.....	201
Глава 7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ	205
7.1. Аморфные и кристаллические тела.....	205
7.2. Металлы и металлоиды. Особенности химических связей и строения.....	210
7.3. Фуллерены и фуллереноподобные структуры.....	223
7.4. <i>p</i> -Металлы и полуметаллы.....	226
7.5. Кристаллогидраты.....	228
Глава 8. СВЯЗЬ В ИОННЫХ И КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ	231
8.1. Связь в ионных кристаллах.....	231
8.2. Связь в ковалентных кристаллах.....	238
Глава 9. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	242
9.1. Зонная теория.....	244
9.2. Металлические кластеры.....	248

9.3. Закономерности формирования металлических кластеров.....	252
9.4. Переходные металлы.....	256
9.5. Метод молекулярных орбиталей в приложении к металлической связи.....	260
9.6. Связь в металлах VI периода.....	266
9.7. Связь в переходных металлах IV периода.....	271
9.8. Переходные металлы V периода.....	276
9.9. Лантаноиды и актиноиды.....	279
9.10. Условия плавления и кристаллизации металлов и сплавов.....	282
9.11. Интерметаллические соединения.....	289
9.12. Межгалогенные соединения.....	292
9.13. Полупроводники и диэлектрики.....	294
Глава 10. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ИНДУКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.....	299
Глава 11. ОРГАНИЧЕСКИЕ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ.....	308
Глава 12. СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	319
Глава 13. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	327
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	333
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	337

*«Цель истинной науки - знать, чтобы предвидеть».
«Мощь и сила науки – во множестве фактов,
цель – в обобщении этого множества»*

Д. И. Менделеев

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях, особенно в производственной деятельности человека, при создании новых технологий, систем и аппаратов, фармакологии, биотехнологии, металлургии и других, химия играет исключительно важную роль. Фактически нет ни одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Промышленности нужны материалы и вещества с разными свойствами: легкоплавкие и тугоплавкие, твердые и пластичные, магнитные и немагнитные, легкие и прочные, коррозионно - и огнестойкие, хорошо проводящие тепло и электрический ток и непроводящие его совсем, биологически и химически активные, неактивные вещества и другие.

Природа дает нам лишь исходное сырье, из которого с помощью химических превращений получают разнообразные по своему функциональному применению продукты с заданными свойствами. Химические превращения всегда сопровождаются физическими изменениями, и поэтому химия тесно связана с физикой.

Так, например, электроны в атомах являются частицами, поведение которых описывается законами квантовой механики и которые в значительной мере определяют химические свойства элементов. Поэтому принято считать, что химия – это физика «электронных оболочек» атомов, которые и являются теми кирпичиками, из которых, посредством химической связи, складываются простые и сложные вещества.

Понимание того, как устроены атомы и их электронные оболочки, определяющие природу элементов (металл, металлоид, инертный газ), их реакционную способность, возможные степени окисления и другое, позволяет создать у читателя тот фундамент знаний, который дает возможность осознанно понимать причины возникновения тех или иных видов химической связи. Сама химическая связь возникает благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов, участвующих в образовании молекулы или кристалла, условием образования которых является уменьшение потенциальной энергии системы взаимодействующих в ней частиц.

Химические процессы всегда связаны с разрывом старых и образованием новых химических связей, которые в основном и определяют химические, физические и биологические свойства полученных материалов.

Чтобы создать вещества с заданной структурой и свойствами, необходимо хорошо ориентироваться в строении атомов и принципах образования химических связей. Химическая связь объясняет, почему атомы объединяются в малые и большие химические частицы, и позволяет сравнивать устойчивость этих частиц. Используя теорию химической связи, можно прогнозировать состав и строение различных соединений.

Развитие новых химических технологий, энергетика, авиационная, атомная, космическая и судостроительная промышленности постоянно расширяют рамки рабочих давлений и температур. По этой причине в книге введена отдельная глава, посвященная поведению металлов и других веществ в экстремальных условиях – сверхвысоких давлениях и низких температурах.

Основная трудность, возникшая при написании данной книги, заключалась в необходимости адаптации материала соответствующих курсов химии, физики и математики к уровню знаний студентов химических, биохимических, металлургических и материаловедческих специальностей технических вузов по физике и высшей математике. Преподавание химии, физики и математики в школах дается в усеченном варианте, а преподавание общей и неорганической химии ведется, как правило, на первом курсе вуза, когда студент фактически не готов усвоить материал, который должен базироваться на более глубоких знаниях по химии, общей физики и математики. С другой стороны, в современных учебных планах перечисленных специальностей имеет место дефицит учебных часов на преподавание высшей математики, а курс теоретической физики, как правило, вообще отсутствует. По этой причине, необходимо было обеспечить краткое, но достаточно глубокое изложение основ теоретической химии и квантовой механики с минимальным использованием математического аппарата и при этом избежать вульгаризации излагаемого материала.

Разумеется, книга не претендует на полное освещение вопроса, а отражает известный компромисс между ознакомительными и фундаментальными подходами.

Книга рассчитана на читателей с разным уровнем знаний, а также может быть полезна для студентов, аспирантов и научных работников, интересующихся вопросами прогнозирования и создания новых функциональных материалов.

Глава 1. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Краткая история развития химии

Алхимия. В IV—III веках до н. э. в Азии определилась наука алхимия, в которой соединились философские представления и ремесленные навыки того времени, а также магические и мистические представления. В это время были найдены новые химические элементы, такие как ртуть, сера и фосфор; охарактеризованы многие соли, азотная кислота и NaOH.

В VII веке н. э. алхимия проникла в Европу. В то время особой популярностью пользовались предметы роскоши и особенно золото, поскольку именно эти предметы служили основным товаром для торговли с Азией. Алхимиков интересовал способ получения золота из других металлов, а также проблема обработки металлов, то есть, практические аспекты. Вместе с тем, в этот период, арабская алхимия стала отдаляться от практики и утратила популярность. Из-за особенностей производства и распространения знаний (только от отца к сыну) алхимия развивалась очень медленно.

Только в XVI веке из-за необходимости развития металлургии (Агрикола) и медицины (Парацельс) был сделан скачок в этой науке.

Парацельс был первым ученым, давшим описание цинка, и первым, кто привнес химические элементы (цинк, ртуть и др.) в медицину.

Химия как наука определилась в XVII-XVIII веках, после ряда научных открытий, обосновавших механистическую картину мира, бурного развития промышленности, которой требовались краски, новые материалы и т.д. Развитию химии способствовало и появление буржуазного общества, которое на фоне развивающейся промышленности было более начитанным и прогрессивным и которое активно участвовало в обсуждении тех или иных проблем, в том числе и научных. Однако из-за того, что химия, в отличие от физики, не могла быть выражена количественно, существовали споры, является ли химия количественно воспроизводимой наукой или это некий вид иного познания.



Алхимики в поисках философского камня



Филипп Парацельс

В 1661 году Роберт Бойль создал труд «Химик-скептик», в котором объяснил разность свойств различных веществ тем, что они построены из разных частиц (корпускул), которые и отвечают за свойства вещества.

Так постепенно химия стала занимать более заметное место в науке. С развитием буржуазного общества продукция химии постепенно становится массовой, и химия превращается в мощную производительную силу.

Особенно большие успехи, повлиявшие на развитие химии и химической технологии, произошли на рубеже XIX – XX веков, когда химия стала составной частью любого развитого в промышленном отношении государства. Большой толчок развитию химии дала и Первая мировая война. Было систематизировано большое количество элементов и охарактеризованы их физические и химические свойства; разработаны базовые теории строения атома и химической связи; появились физические и химические методы идентификации и строения веществ; накоплено большое количество экспериментальных данных по кинетике и катализу; синтезу органических и неорганических веществ. Это и предопределило большие успехи в развитии современных химических технологий и всей химической промышленности в целом.

Полезность химических изделий для общества окупает все издержки на научные разработки и внедрение их в промышленность. Поэтому ничего нет удивительного в том, что в развитых странах средства, затрачиваемые на исследования в области химии, в среднем почти вдвое превышают ассигнования на другие отрасли промышленности. Почти 20 % мировых патентов выдаются на открытия или изобретения в области химии, в чем особенно ярко отражается прогрессивный характер этой науки.

Вещество – это совокупность взаимодействующих атомов, молекул, ионов, связанных между собой некоторыми силами. Состав и форма частиц, их пространственное распределение и природа химической связи определяют физические и химические свойства вещества.

Все вещества можно разделить на *простые* и *сложные*. Простое вещество – это соединение, состоящее из атомов одного элемента. Подавляющее большинство элементов в форме простого вещества существуют в виде атомов, молекул и кристаллов, например, H_2 , N_2 , O_2 , Li, Na, Fe, Ga, P_4 , S_8 .

При рассмотрении простых веществ нет проблем с определением состава, так как он одинаков по всему объему вещества. Однако представлять себе простые вещества как совокупность отдельно существующих атомов данного элемента, является глубоким заблуждением. Это связано с тем, что атомы простых веществ химически связаны между собой в молекулы и кристаллы. Связь между атомами специфична для каждого элемента. Кроме того, простым веществам присущи явления полиморфизма и аллотропии.

Полиморфизм – это способность твердых веществ существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе вещества.

Полиморфизм простых веществ обычно называют *аллотропией*, в то же время понятие полиморфизма не относится к некристаллическим аллотропным

формам (например, газообразным O_2 и O_3). Типичный пример полиморфных форм - модификации углерода (алмаз, графит, карбины, графен, фуллерен), которые резко различаются по свойствам. Наиболее стабильной формой существования углерода является графит, однако и другие его модификации при обычных условиях могут сохраняться сколь угодно долго.

Некоторые простые и сложные вещества имеют много полиморфных модификаций. Например, диоксид кремния имеет десять модификаций, фторид кальция - шесть, нитрат аммония – четыре аллотропные формы.

Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами α , β , γ , δ , ϵ ,..., начиная с модификаций, устойчивых при низких температурах. Например, при постепенном повышении температуры α - железо трансформируется в следующей последовательности $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$.

По этой причине при наличии немногим более 100 известных элементов существует около 400 разновидностей простых веществ.

При изучении фазовых равновесий между разными модификациями вещества, наблюдающимися в твердой фазе, широко используются диаграммы состояния, которые строятся на основе опытных данных. Такие диаграммы позволяют судить об устойчивости какой-либо фазы в данных условиях, границах и условиях перехода одной фазы в другую.

На рис.1.1 представлена диаграмма йодида серебра AgI , имеющего три кристаллические модификации α -, β - и γ . Каждой модификации, т.е. каждой фазе, отвечает определенная область диаграммы, отделенная от других фаз линиями 1,2,3, характеризующими равновесия между двумя отдельными фазами. Так, например, линия 1 характеризует равновесие между кристаллическими фазами α и β . Линии 2 и 3 – равновесия между кристаллическими модификациями β и γ , а также α и γ соответственно. Точка «О» на диаграмме состояния AgI называется *тройной точкой*. В ней пересекаются все три кривые. Эта точка отвечает равновесию между всеми тремя фазами: α -, β - и γ .

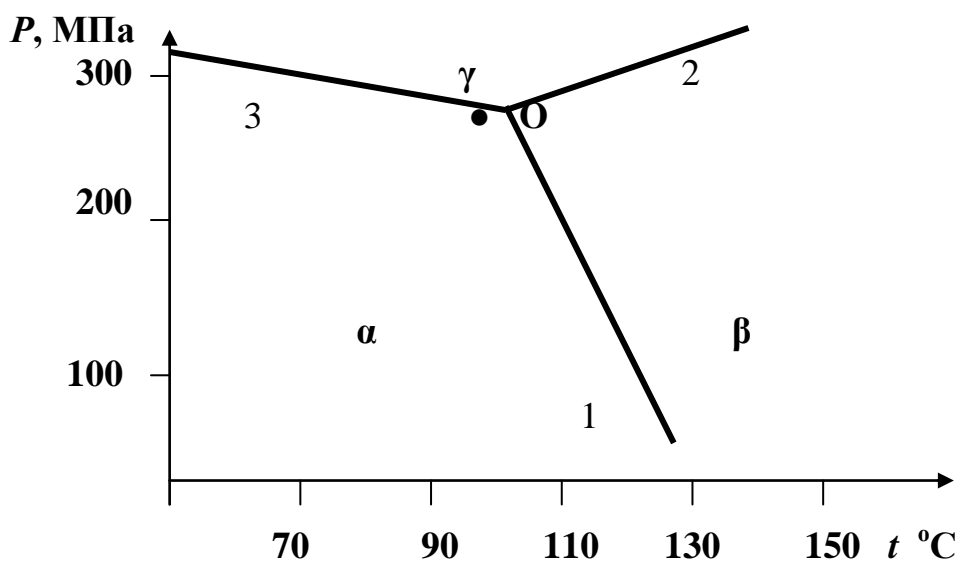


Рис. 1.1. Диаграмма состояния кристаллического AgI

В пределах каждой области диаграммы α -, β - и γ - система состоит из одной определенной фазы. Диаграмма позволяет определить, при каком давлении и температуре, какая из перечисленных модификаций будет устойчивой.

Кристаллические фазы при определенных условиях могут находиться в равновесии друг с другом. Например, равновесию $\alpha \leftrightarrow \beta$ при 120°C отвечает $P = 100$ МПа, а равновесию $\alpha \leftrightarrow \gamma$ при 70°C отвечает $P = 295$ МПа.

Таким образом, условия равновесия между фазами строго определены, и ни одно из них не может меняться самопроизвольно в отрыве друг от друга.

На Земле простые вещества в чистом виде встречаются довольно редко – самородное золото, серебро, платина, медь, редкие скопления ртути, графит и некоторые другие. Чаще всего элементы существуют в виде химических соединений с другими элементами. Чтобы получить простое вещество соответствующего элемента, приходится прибегать к непростым физическим и химическим методам извлечения этого вещества из смесей или соединений.

Фазовые состояния простых и сложных веществ. При нормальных условиях большинство простых веществ являются твердыми веществами (металлы, Si, Ge, As....), лишь 12 - являются газами (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , Ar, Ne, Ra....) и два вещества – жидкостями (Br_2 , Hg).

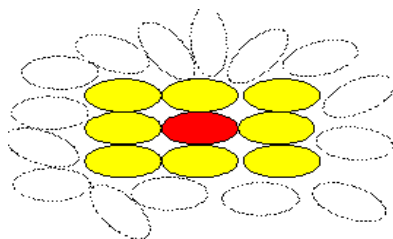
Для большинства веществ с ростом температуры характерны переходы: кристалл \rightarrow жидкость \rightarrow газ. Для некоторых веществ промежуточное жидкое состояние отсутствует: кристалл \rightarrow газ. Этот процесс называется *сублимацией* или *возгонкой*.

Газообразное состояние. Кинетическая энергия молекул газа, движущихся хаотически с большой скоростью, по сравнению с жидким и твердым состоянием максимальна, а энергия взаимодействия между атомами или молекулами, наоборот, минимальна. При этом атомы (молекулы) газа испытывают огромное число соударений в единицу времени: для одного моля газа порядка 10^{20} соударений/с при 25°C .

Газообразное состояние характеризуется значительным расстоянием и слабой связью между частицами, что и приводит к неупорядоченности их движения и поэтому газообразные вещества легко сжимаются.

Жидкое состояние. Молекулы в жидкости находятся значительно ближе друг к другу, чем в газах и удерживаются относительно друг друга силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ), поэтому характеризуются большей плотностью, более прочной связью и более медленным движением частиц.

Доля свободного объема в жидкости мала, поэтому жидкости считаются практически несжимаемыми.



Силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости соизмеримы с кинетической энергией движения молекул: $E_{\text{ММВ}} \approx E_{\text{кин}}$.

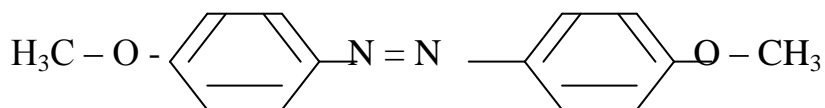
Тепловое движение частиц и сравнительно низкая вязкость жидкости приводят к неупорядоченному движению частиц, поэтому жидкости

обладают текучестью и способностью принимать форму той части сосуда, которую они занимают. Это ведет к изотропности (одинаковости) свойств жидкости в любой ее точке. Особенность структуры жидкости заключается в том, что отсутствует дальний, но присутствует ближний порядок расположения молекул.

Ближний порядок заключается в том, что молекулы, расположенные в первой сфере окружения данной молекулы, в большей мере задерживаются около нее и, таким образом, определяют некоторую упорядоченность, образуя так называемые кластеры. Например, в воде всегда присутствуют кластеры - фрагменты кристаллической решетки льда.

Жидкие кристаллы. При охлаждении некоторых жидких веществ появляется новое состояние, похожее и на жидкое и на твердое. В этом состоянии вещество сохраняет текучесть, но уже имеет анизотропные свойства и обладает определенной упорядоченностью структуры. Такое состояние вещества называют *жидкокристаллическим*.

Жидкие кристаллы образуют органические вещества, молекулы которых имеют форму палочек, вытянутых пластинок или дисков. Например, *n* - азоксианизол



Повышенный порядок в расположении молекул у жидких кристаллов обусловлен особым строением молекул, способных взаимодействовать боковыми частями, что приводит к взаимной ориентации молекул.

В жидких кристаллах образующие их частицы могут свободно перемещаться относительно друг друга, но ориентация их молекул в пространстве все время сохраняется.



Направленность жидких кристаллов легко меняется при умеренном нагревании, воздействии электрических или магнитных полей и механических напряжений и при этом изменяются их физические свойства. При достаточно сильном нагреве жидкие кристаллы могут перейти в обычную жидкость, обладающую изотропными свойствами.

По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок в расположении частиц.

Твердое состояние. Для твердого состояния справедливо соотношение энергий: $E_{\text{ММВ}} > E_{\text{кин}}$. Твердое состояние вещества в основном встречается в виде кристаллов. Кристаллы состоят из частиц (атомов, молекул, ионов) вещества, определенным образом ориентированных друг относительно друга.

Характер этой ориентации таков, что и достаточно удаленные от выбранной частицы вещества находятся в строго определенном положении и на фиксированном расстоянии. Это свойство называется *дальним порядком* в кристаллах.

Твердое тело имеет прочную связь между частицами, которые могут совершать только колебательные движения относительно узлов кристаллической решетки. Амплитуда колебаний атомов в решетке существенно меньше межатомных расстояний, поэтому кристалл в равновесном состоянии характеризуется определенным геометрически правильным расположением атомов или молекул.

Плазменное состояние. Плазма - это состояние вещества, характеризующееся высокой степенью ионизации частиц,



образующихся при высоких температурах ($T \geq 10000 \text{ } ^\circ\text{C}$). Плазма - это четвертое состояние вещества, широко распространенное во Вселенной. В плазменном состоянии находится 99% видимой материи. Оно возникает, если кинетическая энергия частиц вещества превышает энергию ионизации составляющих его атомов: $E_{\text{кин}} > E_{\text{ион}}$. Это условие соблюдается только при очень высоких температурах. В этом случае возникает ионизированный газ. В этом состоянии

образуются и мгновенно распадаются объединения молекул и ионов. При образовании плазмы возможны процессы: $\text{Э} - e \rightarrow \text{Э}^+$ - ионизация атомов элемента с отрывом электрона; $\text{Э}^+ + e \rightarrow \text{Э}$ - процесс рекомбинации, ведущий к уменьшению концентрации ионов; $\text{Э} + e \rightarrow \text{Э}^-$ - процесс захвата электронов другими атомами с образованием анионов.

Различают низкотемпературную и высокотемпературную плазму. Низкотемпературная плазма возникает при температурах $10^4 - 10^5 \text{ K}$. Для нее характерна сравнительно невысокая степень ионизации атомов вещества. Такая плазма присутствует при дуговой сварке и резке металлов, в лампах дневного света, электрических разрядах и т.д.

Для высокотемпературной плазмы (степень ионизации $\sim 100\%$) требуются температуры выше 10^5 K . Она существует на Солнце, во время молний, при термоядерном синтезе.

Для плазмы характерна высокая электропроводность, так как при этих температурах за счет ионизации молекул и атомов газ переходит в состояние с электронно-ионной проводимостью. В плазме наряду с обычными ионами присутствуют и экзотические, например, CH_5^+ , H_3^+ , Ne_2^+ и другие. Ионы, образующиеся в плазме в результате отщепления электронов очень активны и способны к дальнейшим химическим превращениям.

Чистота вещества. Абсолютно чистые вещества, не содержащие примесей других молекул, получить практически невозможно. Поэтому на практике *чистыми* называют вещества, состоящие из молекул одного вида, в котором

других молекул настолько мало, что они не влияют на его свойства.

Загрязнение примесями всегда происходит самопроизвольно, что обусловлено энергетикой процесса растворения одного вещества в другом.

Вопрос чистоты вещества является в какой-то мере относительным. Так, в германии полупроводниковой чистоты 99,999999 %, на 10^9 атомов Ge приходится всего один атом примеси. Тем не менее, в 1 см^3 этого особо чистого Ge содержится около 10^{13} атомов примеси. Очевидно, абсолютное число атомов примеси в единице массы или объема газообразного вещества даже при самой высокой степени очистки огромно.

Примеси коренным образом влияют на свойства многих веществ. Например, добавка 10^{-3} % мышьяка к германию увеличивает его электропроводность в 10000 раз. Хорошо известная хрупкость и исключительная твердость металлического хрома, но, как выяснилось, высокая твердость является следствием наличия в нем небольшого количества кислорода. Хром, полученный в условиях глубокого вакуума (обескислороженный), оказался мягким и пластичным металлом.

Другой пример: сухой хлор инертен по отношению к железу, но небольшие примеси воды делают хлор чрезвычайно реакционно-способным. Немало и других примеров, когда небольшие количества примесей существенно меняют свойства вещества.

По мере развития науки и техники возникают требования получения все более и более чистых веществ. До сравнительно недавнего времени использовались вещества, которые в настоящее время уже считаются грязными. Такие вещества и сейчас широко используются на практике. Для них разработана градация оценки чистоты на пяти уровнях: «технический» (Т); «чистый» (Ч); «чистый для анализа» (ЧДА) и «химически чистый» (ХЧ); «особо чистый» (ОСЧ) и «вещество эталонной чистоты» (ВЭЧ).

Так, серная кислота квалификации «Ч» содержит 10^{-2} масс. доли % примесей, «ЧДА» - $2 \cdot 10^{-3}$ масс. доли %, а «ХЧ» - $1 \cdot 10^{-3}$ масс. доли %.

В современных отраслях техники, таких как ядерная энергетика, микроэлектроника, прецизионная оптика и других требуются материалы значительно более высокой степени чистоты. Такие вещества можно получить только с помощью специальных физических и физико-химических методов очистки. К ним относятся методы сублимации, экстракции, хроматографии, направленной кристаллизации, зонной плавки и другие. Эти методы дают возможность получать вещества, которым присваивается квалификация «особо чистый» (ОСЧ) и «вещества эталонной чистоты» (ВЭЧ).

В веществах марки ВЭЧ лимитируется как общее содержание примесей, так и на более низком уровне содержание некоторых нежелательных примесей. Например, маркировка 003 ВЭЧ 4-5 означает, что содержание основного вещества составляет 99,997 %, лимитируется содержание четырех примесей и сумма их составляет 10^{-5} %.

В веществах марки ОСЧ на очень низком уровне лимитируется содержание большого числа нежелательных примесей. Маркировка ОСЧ-10-5 для материала означает, что в нем определено содержание 10 различных примесей, а их суммарное количество составляет 10^{-5} массовой доли % (степень чистоты вещества составляет 99,99999 %). Например, для особо чистого SiO_2 , широко используемого в микроэлектронике, нормируется 10 примесей (Al, B, Fe, Ca, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb), общее содержание которых не должно превышать $1 \cdot 10^{-5}$ %.

В большинстве случаев нет необходимости удалять все примеси, так как это очень дорого и при этом теряется большое количество исходного материала; достаточно удалить лишь некоторые, наиболее нежелательные примеси для данного целевого назначения материала.

При образовании простых веществ из атомов качественно меняются химические свойства. Например, атомарный азот является химически очень активным веществом, а молекула N_2 наоборот инертна, что связано с большой энергией связи (~ 900 кДж/моль) в этой молекуле. По этой же причине, многие из газов в атомарном состоянии (водород, кислород и другие) более химически активны, чем их молекулы.

Существует некоторое количество сложных веществ, которые существенно меняют свою структуру при переходе из жидкого состояния в твердое. Характерным примером таких веществ является пентахлорид фосфора PCl_5 . В газообразном состоянии он состоит исключительно из молекул PCl_5 , и из таких же молекул образована и жидкая фаза. Однако его кристалл содержит только ионы PCl_4^+ и PCl_6^- в равных количествах, что согласуется с требованиями электронейтральности вещества. Такие же свойства проявляет и оксид азота (V), который в газовой и жидкой фазах состоит из молекул N_2O_5 , а в кристаллической фазе - из ионов NO_2^+ и NO_3^- . В противоположность этому кристаллическая фаза LiF состоит из ионов Li^+ и F^- , а при испарении в газовой фазе при $T = 1100$ °C – из молекул LiF , Li_2F_2 и Li_3F_3 в соотношениях 1 : 0,73 : 0,32.

Таким образом, следует с очень большой осторожностью делать какие-либо обобщения о свойствах вещества и типе химических связей на основе изучения только одной его фазы.

По этой причине, изучение веществ по логике должно начинаться от самого первого «кирпичика» – конкретного атома, и далее - к молекуле, а затем к веществу. Только на основании свойств и строения атомов и молекул принципиально возможно установить свойства химических веществ.

Ричард Фейнман, Нобелевский лауреат в области физики, однажды обратился к аудитории: «Представьте себе, что вам надо оставить потомкам одно короткое предложение, выражающее наиболее важные достижения науки. Что это будет?» и, не дождавшись ответа, продолжил: «Можно выразить это одной фразой: материя состоит из атомов».

Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Химические элементы – это основные «кирпичики», из которых состоят вещества. Учитывая бесконечное разнообразие нашего мира, можно лишь поражаться тому, что к настоящему времени известно только 118 элементов, из которых почти двадцать это искусственно синтезированные.

Не все они играют одинаковую роль в природе и очень сильно отличаются по своей распространенности в ней. Девяносто процентов по массе той части Земли, из которой мы добываем все полезные ископаемые, состоят только из пяти элементов: кислорода, кремния, алюминия, железа и кальция.

Человечество с незапамятных времен задумывалось над тем, из чего же состоят окружающие нас вещества и мы сами. Было предложено много теорий, из которых наиболее значительной следует назвать атомистическую теорию Дальтона [1], но настоящий прорыв в этой области знаний произошел только в начале XX века и наиболее значимыми здесь следует считать работы Резерфорда и Бора. То, что прорыв в этой области произошел в начале XX века, было не случайным событием, так как к этому времени было идентифицировано более 50-ти химических элементов, накоплен большой фактический материал по их атомным весам, химическим и физическим свойствам. Стали известны спектры многих атомов; открыты «катодные лучи» – потоки электронов и измерены их масса и заряд. Были разработаны основы квантовой теории. Накопленные знания и дали толчок для бурного развития физики строения атома и его ядра.

2.1. ТЕОРИЯ БОРА

В начале XX века Резерфорд предложил свою теорию атома, согласно которой атом состоит из ядра, занимающего ничтожно малую часть пространства атома и обладающего положительным электрическим зарядом, вокруг которого вращаются отрицательно заряженные электроны. Сумма отрицательных зарядов равна положительному заряду ядра атома. В целом атом является электронейтральным [2].

Предложенная Резерфордом модель имела несколько существенных недостатков, в частности, она не могла объяснить, почему химические свойства атомов меняются с изменением заряда ядра и с чем связано появление линейчатых спектров атомов.

В 1913 г. Бор предложил базирующуюся на основе квантовой теории Планка модель строения атома водорода, рассчитал энергии и скорости электрона на орбитах и объяснил природу появления линейчатых спектров атома, которые были известны с начала XIX века [3].



Нильс Бор

Согласно квантовой теории, электромагнитная энергия или излучение испускается или поглощается не непрерывным потоком, а отдельными порциями - квантами энергии. Величина кванта энергии пропорциональна частоте излучения:

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка, равная $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; ν – частота излучения в Гц.

Что же не могла объяснить классическая механика в поведении атома до появления модели Бора? Поскольку электрон в атоме движется по круговой орбите, то, согласно классической механике, любое изменение скорости или направления движения заряженной частицы должно сопровождаться потерями энергии, и электрон, двигаясь по спирали, практически мгновенно ($\leq 10^{-6}$ с), должен был бы упасть на ядро, разрушив атом. Излучение электрона при таком вращательно-спиральном движении сопровождалось бы плавным увеличением частоты электромагнитного излучения, и наблюдаемый спектр должен бы быть сплошным.

На самом деле атом является очень устойчивой системой, а спектр излучения атомов имеет линейчатую структуру с характерным расположением спектральных линий.

Чтобы разрешить эти противоречия, в основу своей теории Бор положил два постулата:

1. Существуют некие разрешенные орбиты, по которым электрон может двигаться без потерь энергии;
2. При переходе электрона с одного разрешенного уровня на другой атом испускает или поглощает излучение строго определенной частоты.

Бор принял, что электрон вращается вокруг ядра по круговой орбите, где сила кулоновского притяжения e^2/r^2 электрона к ядру уравновешивается центробежной силой mv^2/r :

$$e^2/r^2 = mv^2/r, \quad (2.1)$$

где m – масса электрона; e – заряд электрона; v – скорость его движения; r – радиус орбиты.

Бор предположил также, что при вращении электрона на разрешенной орбите момент количества движения электрона mvr квантуется и равен величине:

$$mvr = (h/2\pi) \cdot n. \quad (2.2)$$

Число n может принимать значения целых чисел 1, 2, 3 до ∞ .

Условию (2.2) удовлетворяют не все орбиты, а лишь вполне определенные, стационарные или «боровские» орбиты. Два уравнения (2.1) и (2.2) с двумя неизвестными v и r можно совместно решить, найдя оба неизвестных:

$$r = (h^2/4\pi^2 e^2 m) \cdot n^2, \quad (2.3)$$

$$v = (2\pi e^2/h) \cdot 1/n, \quad (2.4)$$

где r – радиус любой стационарной орбиты; v – линейная скорость вращения электрона на ней.

Подставляя числовые значения: $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $m = 9,106 \cdot 10^{-31}$ кг, получим:

$$r = 0,53 n^2, \text{ \AA}, \quad (2.5)$$

$$v = 2187 \cdot 1/n^2, \text{ км/с}. \quad (2.6)$$

Для первой стационарной орбиты $n = 1$ радиус этой орбиты $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$, а скорость электрона на орбите $v_1 = 2187 \text{ км/с}$; для $n = 2$ - $r_2 = 2,12 \text{ \AA}$, а $v_2 = 1093 \text{ км/с}$; для $n = 3$ $r_3 = 4,75 \text{ \AA}$; $v_3 = 729 \text{ км/с}$.

Общий запас энергии электрона является суммой его потенциальной и кинетической энергий $E = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}$.

Кинетическая энергия электрона всегда положительна

$$E_{\text{кин}} = mv^2/2. \quad (2.7)$$

Сопоставляя уравнения (1.1) и (1.7), видим, что

$$E_{\text{кин}} = mv^2/2 = e^2/2r. \quad (2.8)$$

Потенциальная энергия электрона равна

$$E_{\text{пот}} = -e^2/r \quad (2.9)$$

и всегда отрицательна, так как значения потенциальной энергии отсчитываются от ее величины при бесконечном удалении электрона от ядра (при $r = \infty$), которая условно принята за нуль. Знак минус показывает, что при приближении электрона к ядру энергия выделяется.

Общая энергия электрона в атоме равна:

$$E = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}} = e^2/2r - e^2/r = -e^2/2r \quad (2.10)$$

Таким образом, электрон только тогда удерживается ядром, когда его кинетическая энергия меньше потенциальной энергии или той работы, которая требуется для отрыва электрона от атома, т.е. когда $mv^2/2 < e^2/r$.

Если в уравнение (2.10) вместо r подставить его выражение (2.3), получим:

$$E = -2\pi^2 e^4 m/h^2 \cdot 1/n^2. \quad (2.11)$$

Из уравнения (2.11) видно, что электрон в атоме может обладать лишь строго определенными значениями энергии, отвечающими целочисленным значениям n .

Число n , соответствующее номеру разрешенной боровской орбиты и определяющее энергию электрона на этой орбите и в дальнейшем, получило название *главного квантового числа*.

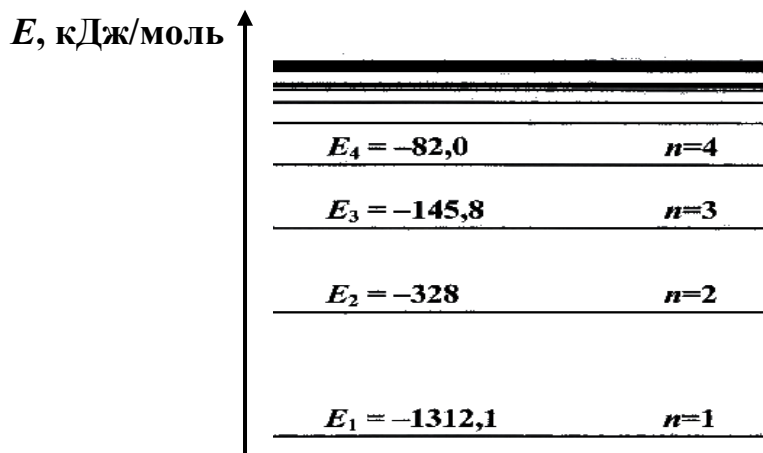


Рис. 2.1. Изменение энергии электрона атома водорода в зависимости от значения главного квантового числа

Таким образом, значения энергии электрона в атоме составляют дискретный ряд $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. При движении по первой орбите электрон обладает минимальным запасом энергии E_1 , где прочность его связи с ядром максимальна и в этом случае атом находится в устойчивом состоянии.

Если атом получит энергию извне за счет нагрева, освещения, бомбардировки электронами или при столкновении с другим атомом, то электрон перейдет на одну из более удаленных стационарных орбит, причем запас энергии его станет большим, а связь с ядром – менее прочной. Атом при этом переходит в неустойчивое или возбужденное состояние. Если атом оставить в покое, то электрон самопроизвольно перейдет на более низкую орбиту, и при этом атом будет излучать энергию в виде кванта света строго определенной частоты.

В основном состоянии атом может находиться неограниченное время, а в возбужденном - время существования его определяется 10^{-8} - 10^{-10} секунды.

Второй постулат Бора как раз и позволяет определить закономерности перехода электрона с одной стационарной орбиты на другую.

Величина кванта энергии ($h\nu$), излученного или поглощенного атомом водорода при переходе электрона с одной орбиты на другую, определяется разностью энергий его начального (E_n) и конечного (E_k) состояний:

$$h\nu = E_n - E_k = -e^2/2r_n - (-e^2/2r_k) = e^2/2 \cdot (1/r_k - 1/r_n). \quad (2.12)$$

Замена r его выражением (2.3) дает

$$\Delta E = h\nu = 2 \pi^2 e^4 m / h^2 (1/n_k^2 - 1/n_n^2). \quad (2.13)$$

Подстановка значений постоянных величин приводит уравнение (2.13) к следующему виду:

$$\nu = R \cdot (1/n_k^2 - 1/n_n^2), \quad (2.14)$$

где вычисленное из уравнения (2.13) значение $R = 2 \pi^2 e^4 m / h^3 = 109737 \text{ см}^{-1}$ называют постоянной Ридберга.

Пользуясь формулой (2.14), можно вычислить значения частот излучений, соответствующих переходам электрона в атоме водорода с одной орбиты на другую.

Стало ясно, что атомы – это квантовые системы и энергетические уровни стационарных состояний электронов в атоме дискретны.

К началу XX века уже были количественно изучены линейчатые спектры большинства известных к тому времени атомов. Было обнаружено, что спектр любого атома состоит из ряда серий (близко лежащих спектральных линий), приходящихся на различные значения длин волн спектра.

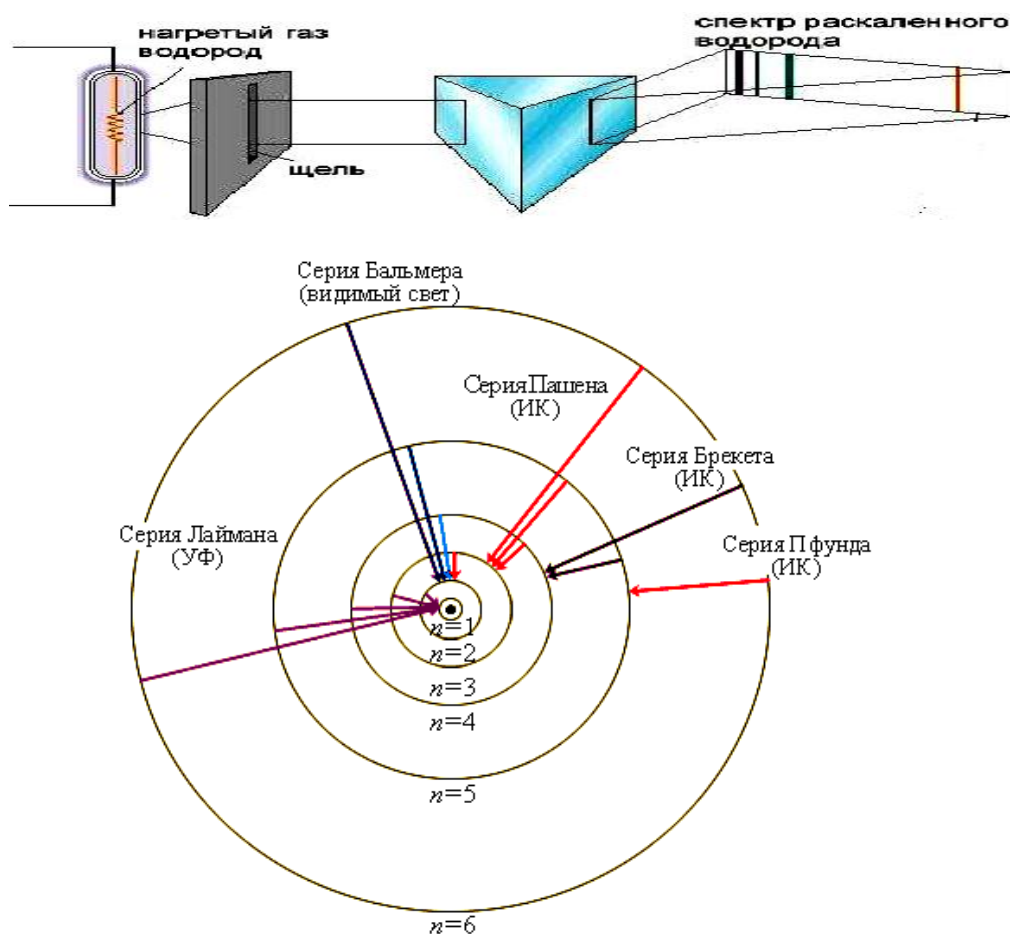


Рис. 2.2. Схемы спектрографа и образования спектральных серий атома водорода

Причины возникновения спектральных серий заключаются в следующем. При переходе электрона с первой стационарной орбиты на любую более удаленную и возвращении его на первую орбиту ($n_k = 1$) возникает серия линий, расположенных в ультрафиолетовой области спектра (серия Лаймана) (рис. 2.2). Переход электрона при возбуждении атома со второй стационарной орбиты на любую более удаленную и возвращении его на вторую орбиту дает серию линий, расположенных в видимой области спектра (серия Бальмера).

При переходе электрона с третьей боровской орбиты на любую более удаленную и возвращении его на третью орбиту в спектре образуется третья серия линий, соответствующая инфракрасной области спектра (серия Пашена).

Кроме этих трех серий линий в спектре водорода, имеются и другие серии, соответствующие переходам электрона на четвертую и пятую орбиты с более удаленных орбит соответственно (рис. 2.2) [4].

Теория Бора позволила произвести расчет спектров одноэлектронных частиц (H , He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}), содержащих один электрон.

Таким образом, теория Бора впервые позволила:

- объединить подходы квантовой и классической механики для объяснения особенностей поведения электрона в атоме;
- рассчитать энергию и скорость электрона на разрешенных орбитах, а также радиусы этих орбит;
- объяснить причины появления линейчатого спектра атомов;
- фактически ввела понятие главного квантового числа (n).

В то же время у этой теории имелись и очевидные недостатки:

- 1) она не могла прогнозировать поведение атома водорода в магнитном поле;
- 2) ей не удалось объяснить механизмы образования двухатомной молекулы водорода, и свойств более сложных атомов, например, атома гелия.

Все это заставило искать новые подходы, которые были разработаны на основе следующих положений:

1. Электрон имеет двойственную природу, т.е. обладает одновременно свойствами частицы (масса, размер, заряд) и свойствами волны.
2. Положение электрона в атоме неопределенно.

2.2. ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ГЕЙЗЕНБЕРГА



Де Бройль

По аналогии с фотоном, имеющим природу частицы и волны, Де Бройль высказал предположение, что двойственная природа присуща всем субатомным частицам, в том числе и электронам. Для таких движущихся частиц, обладающих определенной энергией, характерен поступательный импульс $p = mv$. Исходя из теории относительности, в 1924 г. Де Бройль показал, что между импульсом и длиной соответствующей волны имеет место соотношение $p = h / \lambda$ [5]. Откуда следует, что

$$mv = h / \lambda. \quad (2.15)$$

Таким образом, частице с массой m , движущейся со скоростью v , отвечает волна длиной λ , которая называется *волной Де Бройля*.

По предположению Де Бройля каждая орбита в атоме водорода соответствует волне, распространяющейся по окружности около ядра атома. Стационарная орбита возникает в том случае, когда волна непрерывно повторяет себя после каждого оборота вокруг ядра. Другими словами, стационарная орбита соответствует круговой стоячей волне де Бройля на длине орбиты (рис. 2.3).

Гипотеза де Бройля позволила объяснить, почему электрон в атоме может существовать только на стационарных орбитах.

Стационарными орбитами в атоме могут быть только такие, на длине окружности которых должно укладываться целое число длин волн электрона (волновое условие устойчивой орбиты) λ , то есть $n\lambda = 2\pi r$. Стоячая волна для внешнего наблюдателя неподвижна, а заключенная в ней энергия $E = h\nu = hc / \lambda$ соответствует энергии электрона на данной орбите. Эта картина наглядно показывает, что квантовое число n может быть только целым.

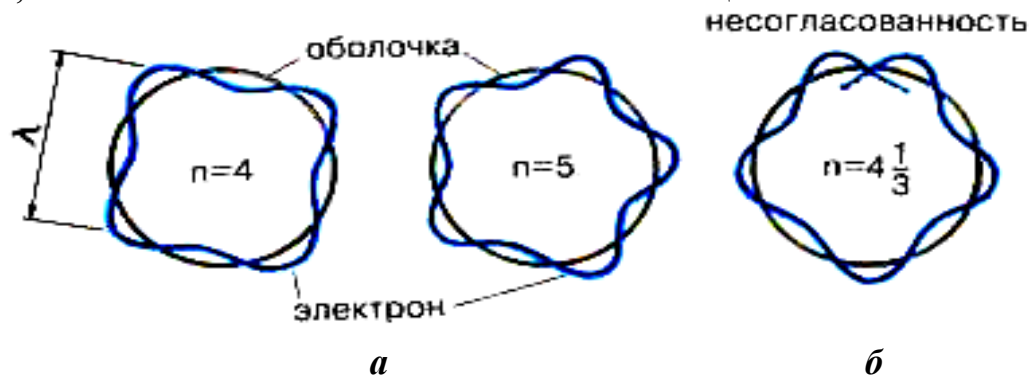


Рис. 2.3. Разрешенные (а) и неразрешенные (б) стоячие волны электрона в атоме

Обнаружение волновых свойств субатомных материальных тел привело к постановке новых вопросов, например, можно ли одновременно и точно определить их координаты и импульс?

Обычно местоположение и скорость любого тела определяется визуально в светлое время суток, либо с помощью приборов ночного видения (диапазон волн - инфракрасное излучение), либо с помощью радиолокатора (СВЧ-излучение) или по звуку, и при этом носителем информации являются отраженный от объекта свет, звук или СВЧ-излучение.

В макром мире падающий на объект свет никак не влияет на его местоположение и скорость, поскольку его масса намного больше массы фотона. Но если мы с помощью фотонов попытаемся наблюдать за электроном, то в результате столкновения фотона с электроном, движение электрона – его скорость и направление импульса изменятся.

Этот вывод можно подтвердить простыми расчетами.

Допустим, что мы хотим наблюдать за электроном, движущимся со скоростью $\sim 10^6$ м/с, пользуясь пучком зеленого цвета с частотой $\nu = 6 \cdot 10^{14}$ с⁻¹. Как соотносятся энергия одного фотона такого света с энергией наблюдаемого электрона? Для ответа на этот вопрос, необходимо рассчитать энергии того и другого.

Кинетическая энергия электрона равна $E = mv^2/2 = (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 10^{12} \text{ м}^2/\text{с}^2)/2 = 4,56 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Энергия фотона равна $E = h\nu = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 3,97 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Как видно, величины энергий фотона и электрона сравнимы, и поэтому столкновение фотона с электроном изменит скорость и координату последнего, но при этом изменятся параметры самого фотона.

Фотоны, взаимодействуя с электронами, передают им часть своей энергии ΔE . В соответствии с уравнением $\Delta E = hc / \lambda$ уменьшение энергии фотона после столкновения с электроном приводит к увеличению длины волны фотона. Это явление называется *эффектом Комптона*, который обнаружил, что при облучении различных веществ рентгеновскими лучами, длина волны рассеянного света оказывается больше, чем первоначальная.



В. Гейзенберг

В 1927 г. немецкий физик Гейзенберг пришел к выводу, что существует принципиальное ограничение точности, с которой можно узнать одновременно положение и импульс субатомной частицы. Он оформил это положение в виде принципа неопределенности [6]:

$$|\Delta p| \cdot |\Delta x| \geq h / 2 \pi, \quad (2.16)$$

где $\Delta p = m\Delta v$ – неопределенность в значении импульса; Δx – неопределенность в координате положения; Δ – неопределенность или средняя квадратичная ошибка измерения p и x .

Из данного принципа следует, что чем точнее определен импульс, тем с меньшей точностью могут быть определены координаты элементарной частицы и наоборот. Для макрочастиц отношение h/m слишком мало ($\sim 10^{-30}$). В этом случае ошибки в определении импульса и координаты ничтожны и поэтому мы определяем величины скорости и координаты макрообъектов достаточно точно.

Для микрочастиц, например, для электрона в атоме, соотношения существенно меняются. Атом имеет размеры порядка 10^{-10} м, поэтому для электрона в атоме расчет по уравнению (2.16) при $m_e = 9.10 \cdot 10^{-28}$ г и скорости первой боровской орбиты $v = 2 \cdot 10^6$ м/с и $\Delta x = 10^{-10}$ м, расчет дает $\Delta v = 7 \cdot 10^{-6}$ м/с, что в три раза превышает величину самой скорости.

Следует отметить, что принцип неопределенности применим для любых субатомных частиц (протонов, электронов, фотонов, позитронов и других) и поэтому этот принцип нужно понимать не как нашу неспособность точно измерить координату и импульс субатомных частиц, а как реальное свойство движущихся субмикронных объектов, обладающих волновыми свойствами.

Неопределенность в местоположении и скорости электрона заставила отказаться от анализа траектории движения электрона как таковой, поскольку можно говорить лишь о вероятностном местонахождении частицы в той или иной точке пространства. По этой причине, вместо боровских, планетарных орбит, квантовая механика ввела понятие *орбиталей*.

Под орбиталью следует понимать часть пространства атома, где нахождение электрона наиболее вероятно и где он проводит большую часть ($\geq 95\%$) времени. Эта область соответствует относительно высоким значениям электронной плотности.

2.3. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

В 20-е годы XX века на смену модели Бора пришла волновая модель электронной оболочки атома. Австрийский физик Э. Шредингер [7] предложил



Э. Шредингер

уравнение, позволяющее связать волновые и корпускулярные свойства элементарных частиц, а также энергию частиц и их электронную плотность в данном элементарном объеме пространства.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \psi = 0 \quad (2.17)$$

где h – постоянная Планка; m – масса покоя электрона; E_p – потенциальная энергия; E – полная энергия электрона; x, y, z – координаты трехмерного пространства в атоме; ψ – волновая функция (аналог амплитуды для волнового движения в классической механике), кото-

рая характеризует движение электрона в пространстве как волнообразное возмущение.

Таким образом, дифференциальное уравнение Шредингера в частных производных связывает волновую функцию Ψ с потенциальной (E_p) и полной энергией (E) электрона.

Это уравнение демонстрирует закон сохранения энергии применительно к субатомным частицам, одновременно проявляющим корпускулярные и волновые свойства.

Решениями уравнения Шредингера являются волновые функции. Для атома водорода выражение для потенциальной энергии электрона имеет следующий вид:

$$E_p = -e^2 / r, \quad (2.18)$$

где e – заряд электрона; r – расстояние от электрона до ядра.

Из уравнения Шредингера можно найти волновую функцию $\Psi = f(x, y, z)$, характеризующую амплитуду электронной волны. Приемлемые решения этого уравнения возможны только при вполне определенных значениях энергии электрона, о которых в свое время высказался Бор.

Квадрат волновой функции Ψ^2 по физическому смыслу выражает собой плотность электрического заряда в данной точке пространства. Виды волновых функций и формы орбиталей для различных типов электронов приведены далее.

Форма s -электронного облака. Это облако обладает сферической симметрией, т.е. имеет форму шара. График волновой функции Ψ расположен по одну сторону от оси абсцисс (рис. 2.4), т.е. волновая функция s -электрона положительна.

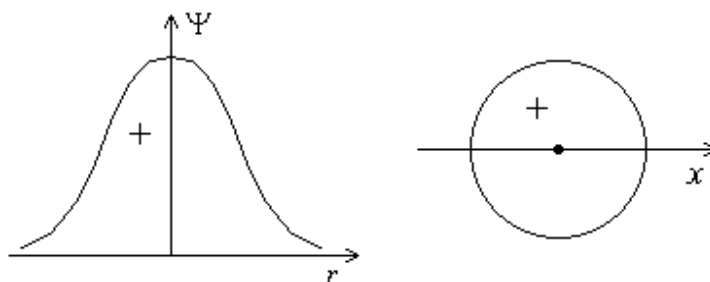


Рис.2.4. Волновая функция s -электрона в зависимости от расстояния до ядра. Форма s -орбитали

Форма p -электронного облака. Для p -электрона при удалении от ядра по некоторому направлению волновая функция имеет перегиб (рис.2.5). По одну сторону от ядра волновая функция Ψ положительна, а по другую – отрицательна (не путать знак волновой функции со знаком электрического заряда!). В начале координат Ψ обращается в нуль. В отличие от s -орбитали, p -орбиталь не обладает сферической симметрией, а имеет форму, напоминающую гантель (рис.2.5).

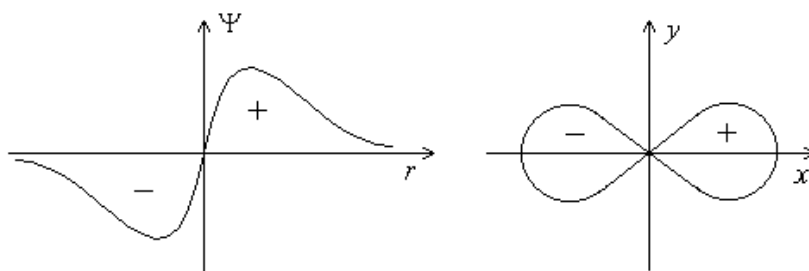


Рис. 2.5. График волновой функции p -электрона. Форма p -электронного облака

Знаки “+” и “-” относятся не к вероятности нахождения электрона (она всегда положительна и равна Ψ^2), а к волновой функции, которая в разных частях электронного облака имеет различный знак.

Еще более сложную форму имеют электронные облака d - и f -электронов. Например, d -орбитали могут иметь четырехлепестковое строение, причем знаки волновой функции в “лепестках” чередуются (рис.2.6):

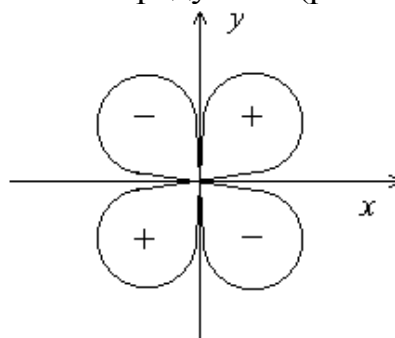


Рис. 2.6. График волновой функции d -электрона

Объемные фигуры подобного рода графически трудно изображать, а порой и воспринимать. По этой причине, ничего не теряя в информации, просто и наглядно, чаще всего оперируют величиной радиального распределения электронной плотности $4\pi r^2 |\psi|^2 dr$, которая позволяет на плоскости отображать изменение электронной плотности в зависимости от расстояния от ядра атома (рис. 2.7).

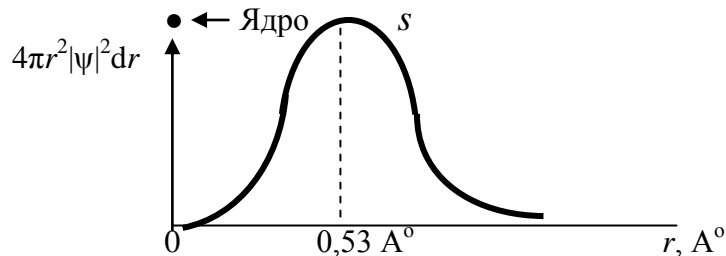


Рис. 2.7. Зависимость формы радиального распределения электронной плотности (радиальной части волновой функции) s -орбитали атома водорода

Из рис. 2.7 видно, что вероятность нахождения электрона в ядре равна нулю, а максимальная электронная плотность в точности соответствует первому боровскому радиусу. Отсюда следует, что боровские орбиты отвечают местам наибольшей вероятности нахождения электрона в атоме. Более подробное описание дано в п. 2.4 и п. 2.5, где приводятся примеры радиального распределения электронной плотности и распределения ее для многоэлектронных атомов.

2.4. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Более «тонкое» изучение спектров многоэлектронных атомов выявило следующие расхождения с теорией Бора:

1) отдельные спектральные линии имеют более сложный характер и на самом деле они состоят из нескольких тонких, близко расположенных друг к другу линий. Так как любая линия в спектре возникает при определенных квантовых переходах, то наличие расщепления линий должно соответствовать неким новым энергетическим подуровням;

2) для многоэлектронных атомов теория не дает совпадающие с экспериментом значения частот и энергий электронов.

Указанные расхождения связаны с тем:

- что электрон в многоэлектронном атоме движется не только в поле ядра, но и в полях других электронов, которые между собой взаимодействуют;
- электроны ниже лежащих уровней частично экранируют заряд ядра, и поэтому кулоновское взаимодействие внешних электронов с положительно заряженным ядром оказывается слабее расчетного.

Учет всех этих взаимодействий стал возможен после того, как в модель Бора помимо главного квантового числа n были введены еще три квантовых числа: побочное, или орбитальное, магнитное и спиновое.

1. Главное квантовое число – «n». Оно определяет энергию электрона в атоме водорода и одноэлектронных системах (He^+ , Li^{2+} и т. д.). В этом случае энергия электрона

$$E = -2\pi^2 m e^4 / n^2 h^2 = -1312,1 / n^2 \text{ (кДж/моль)}, \quad (2.19)$$

где n принимает значения от 1 до ∞ . Чем меньше n , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром. При $n = 1$ атом водорода находится в основном состоянии, так как в этом случае его энергия минимальна. При $n > 1$ электрон переходит в возбужденное состояние.

В многоэлектронных атомах главное квантовое число n также определяет энергию энергетического уровня (слоя), на котором находится данный электрон. Квантовое число может принимать любые положительные целочисленные значения. Чем больше значение n , тем выше энергия и больше размер орбитали.

Таким образом, каждому значению главного квантового числа отвечает определенное значение энергии электрона. Уровни энергии с определенными значениями n иногда обозначают буквами $K, L, M, N...$ (для $n = 1, 2, 3, 4...$).

2. Орбитальное квантовое число (побочное) (l). В многоэлектронных атомах, в отличие от атома водорода, энергия электрона определяется не только главным квантовым числом, но и побочным (или орбитальным).

Орбитальный момент количества движения M электрона подчиняется законам квантования и определяется побочным квантовым числом (l):

$$M = h/2\pi\sqrt{l(l+1)}. \quad (2.20)$$

Число l характеризует форму орбитали и различие в энергетическом состоянии электронов на различных подуровнях одного и того же энергетического уровня; l – может принимать целочисленные значения, зависящие от главного квантового числа, изменяясь в пределах от 0 до $(n - 1)$: $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

Таблица 2.1

Взаимосвязь значений главного и орбитального квантовых чисел

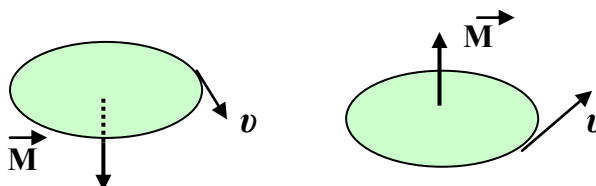
$n = 1$	$l = 0$	-	-	-
$n = 2$	$l = 0$	$l = 1$	-	-
$n = 3$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	-
$n = 4$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$

Видно, что число подуровней строго определено и их количество численно равно главному квантовому числу n . Квантовые подуровни с $l = 0, 1, 2, 3$ для удобства принято обозначать буквами: s -, p -, d - и f -подуровни, а электроны, находящиеся на этих подуровнях, соответственно s -, p -, d -, f -электронами.

Таким образом, все энергетические уровни, которые имеют значения $n > 1$, подразделяются на подуровни, каждый из которых имеет свое значение энергии и орбитального квантового числа.

3. Магнитное квантовое число – m . Электроны одного и того же подуровня в свою очередь также могут различаться по энергиям. Это проявляется в том случае, если атом поместить в магнитное поле. Р.Зееман [9] обнаружил, что спектр атома, находящегося в магнитном поле, более сложен, чем спектр такого же атома в отсутствие внешнего магнитного поля. На спектрах это выражается в виде дальнейшего расщепления спектральных линий.

Причина расщепления кроется в том, что электрон, двигаясь по орбите, создает собственное магнитное поле с вектором \vec{M} , которое может взаимодействовать с внешним магнитным или электрическим полем.



Здесь \vec{M} – магнитный момент, создаваемый движущимся электроном.

Третье магнитное квантовое число m определяет направление вращения электрона и ориентацию орбитали в пространстве. В этом случае квантуется проекция атомной орбитали на направление магнитного поля. Это означает, что вращающаяся элементарная частица не имеет права принимать произвольную ориентацию по отношению к некоторой выбранной оси.

Магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Для каждого значения l магнитное квантовое число m может принимать $2l + 1$ значений. В рамках модели Бора это соответствует заданию угла θ наклона плоскости электронной орбиты относительно направления магнитного поля, как показано на рис. 2.8,а.

Например, если $l = 3$ (f – подуровень), то существует $(2l + 1)$ проекций, т.е. семь различных дискретных значений угла или 7 атомных орбиталей. Эти орбитали могут иметь различную ориентацию в пространстве по отношению к направлению магнитного поля H (рис. 2.8,б).

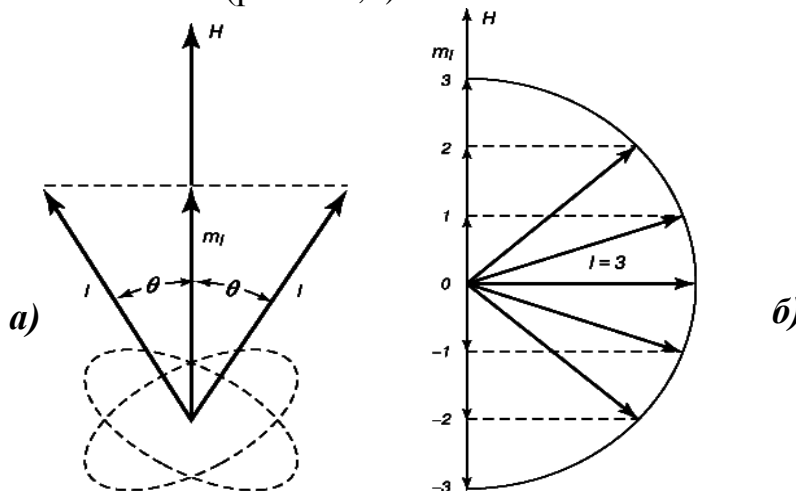


Рис. 2.8. Схема формирования значений магнитного квантового числа

p -Орбитали ($l = 1$) могут быть ориентированы тремя способами ($m = -1, 0, +1$); d -орбитали ($l = 2$) – пятью ($m = -2, -1, 0, +1, +2$) (табл. 2.2).

Таблица 2.2

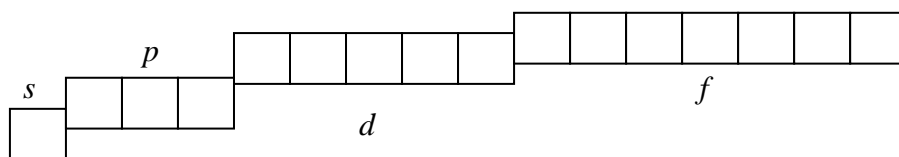
Допустимые значения квантовых чисел

n	l	Обозначение орбитали	m	Количество орбиталей
1	0	$1s$	0	1
2	0	$2s$	0	1
	1	$2p$	-1, 0, 1	3
3	0	$3s$	0	1
	1	$3p$	-1, 0, 1	3
	2	$3d$	-2, -1, 0, 1, 2	5
4	0	$4s$	0	1
	1	$4p$	-1, 0, 1	3
	2	$4d$	-2, -1, 0, 1, 2	5
	3	$4f$	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

Из табл. 2.2 видно, что f -подуровень содержит семь орбиталей, характеризующихся следующими значениями m : -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, а d -подуровень – пять орбиталей, характеризующихся значениями m : -2, -1, 0, 1, 2. p – подуровень имеет только три орбитали, а на s -подуровне находится всего одна шарообразная орбиталь, не имеющая направления.

Таким образом, по своему физическому смыслу магнитное квантовое число m характеризует число атомных орбиталей на данном подуровне, а также ориентацию атомных орбиталей в пространстве.

Количество орбиталей для наглядности в литературе принято изображать в виде отдельных ячеек.



Орбитали с одинаковой энергией в рамках одного подуровня называются вырожденными. Таким образом, p -состояние вырождено трехкратно; d -состояние пятикратно; f -состояние семикратно.

Атомные орбитали отличаются энергией, размером, формой и положением в пространстве относительно ядра. Согласно квантово-механическим расчетам, s -орбитали имеют форму шара, p -орбитали – форму гантели; d -орбиталь в зависимости от характеризующих ее квантовых чисел может принимать две различные формы (гантель с тором и форму лепестка), а f -орбиталь – четыре различные формы (рис. 2.9). Указанные p -, d - и f -орбитали в зависимости от магнитного квантового числа m могут по-разному ориентироваться в пространстве (рис. 2.9) [8]. Описание магнитного квантового числа будет дано далее в этом же параграфе.

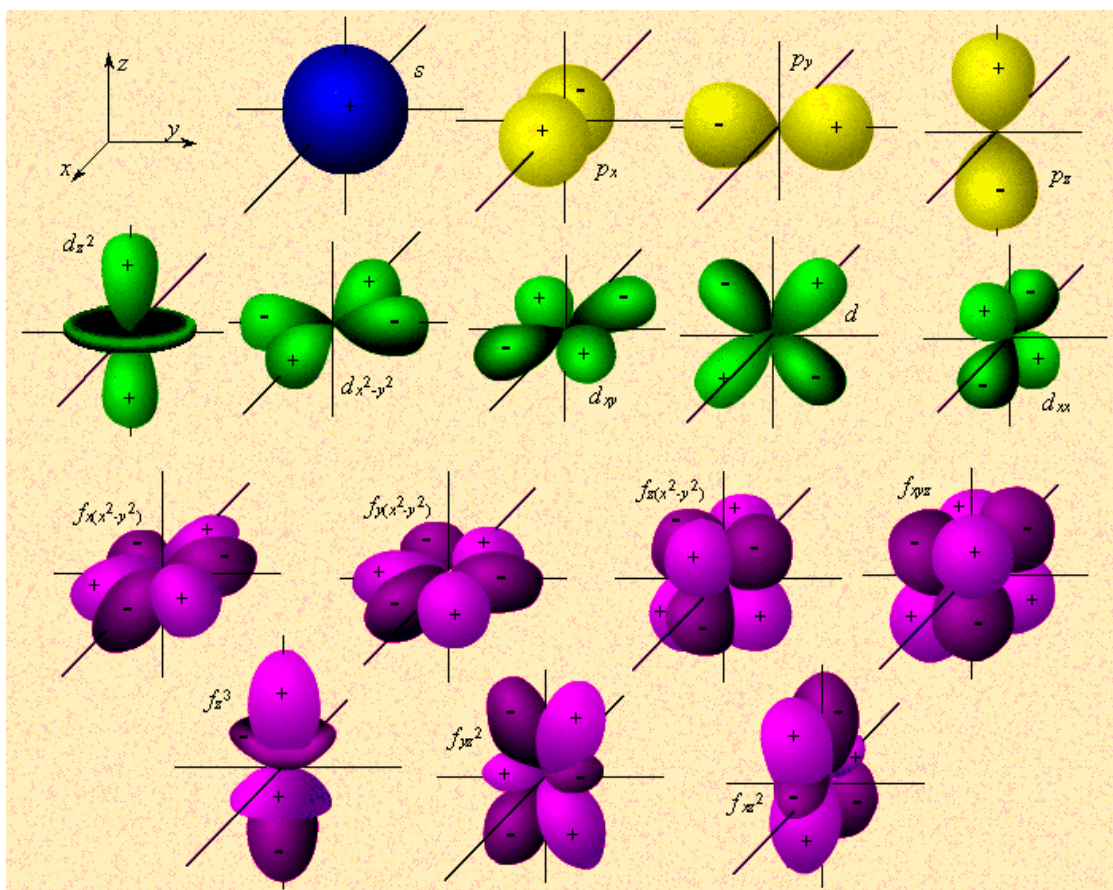


Рис. 2.9. Пространственная конфигурация орбиталей различных типов

s-Орбитали сферически симметричны для любого n и отличаются друг от друга только размером сферы. Их максимально симметричная форма обусловлена тем, что при $l = 0$ и $m = 0$ (m – магнитное квантовое число).

p-Орбитали существуют при $n \geq 2$ и $l = 1$, поэтому возможны три варианта ориентации в пространстве: $m = -1, 0, +1$. Все p -орбитали обладают узловой плоскостью, делящей орбиталь на две области, а сами граничные поверхности имеют форму гантелей, ориентированных в пространстве под углом 90° друг относительно друга. Осями симметрии для них являются координатные оси, которые обозначаются p_x, p_y, p_z .

d-Орбитали определяются квантовым числом $l = 2$ ($n \geq 3$), при котором $m = -2, -1, 0, +1, +2$, то есть характеризуются пятью вариантами ориентации в пространстве. d -Орбитали, ориентированные лопастями по осям координат, обозначаются d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, а ориентированные лопастями по биссектрисам координатных углов – d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} .

Семь **f-орбиталей**, соответствующих $l = 3$ ($n \geq 4$), изображаются в виде граничных поверхностей, приведенных на рис. 2.9.

Как видно, f -орбитали имеют довольно сложную конфигурацию и их весьма редко используют при обсуждении свойств различных соединений, поскольку расположенные на них электроны находятся на предвнешних слоях и практически не принимают участия в химических превращениях.

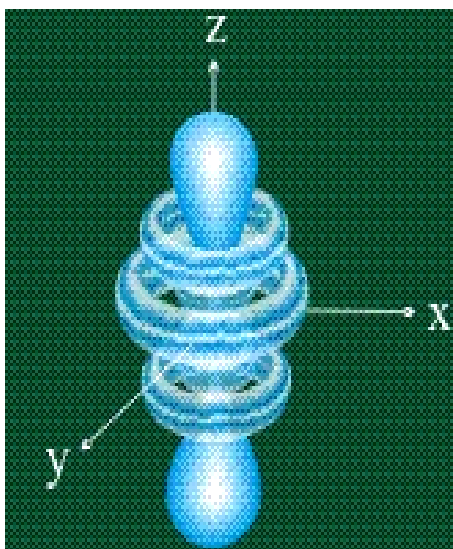


Рис. 2.10. Форма g – орбитали

На восьмом электронном уровне, согласно прогнозам, должно находиться девять g -орбиталей. Форма g -орбиталей, вычисленная методами квантовой химии, еще более сложная, чем у f -орбиталей, и область наиболее вероятного местонахождения электрона в данном случае выглядит следующим образом (рис. 2.10).

Таким образом, в многоэлектронных атомах для каждого энергетического уровня энергия электрона зависит уже не только от n , но и от орбитального квантового числа l .

4. Спиновое квантовое число – s . Квантовые числа n , l и m не полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Спектроскопия высокого разрешения показала, что многие линии в спектре представляют собой дублеты (линия, состоящая из двух близко расположенных тонких линий), которые не удается объяснить, исходя только из орбитального движения электронов. Для объяснения частого появления дублетов в спектрах Дж. Уленбеком и С Гаудсмитом [10] было выдвинуто предположение, что электрон имеет еще одно квантовое число, так называемый спин. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси в ту или иную сторону. Спиновое квантовое число s имеет только два значения $s = \pm 1/2$, представляющие собой две проекции углового момента движения (вращения) электрона на выделенную ось. Вращение электрона вокруг собственной оси создает спиновый магнитный момент, имеющий направленность соответствующую его спину.

Существование спина было экспериментально подтверждено Штерном и Герлахом [11], которые сумели разделить пучок атомов водорода в неоднородном магнитном поле на две одинаковые части, согласно их спинам (рис.2.11).

Спиновый магнитный момент электрона каждого атома водорода взаимодействует с внешним магнитным полем, что и заставляет атом водорода отклоняться от исходной прямолинейной траектории. Направление, в котором отклоняется атом, зависит от ориентации спина его электрона и атомы водорода со спиновым квантовым числом $+ 1/2$ отклонялись в одну сторону, а атомы со спиновым квантовым числом $- 1/2$ – в противоположную.

Спин электрона играет важную роль во многих процессах и явлениях, например, при заполнении электронами орбиталей атома, образовании ковалентной связи и обеспечении устойчивости атомов.

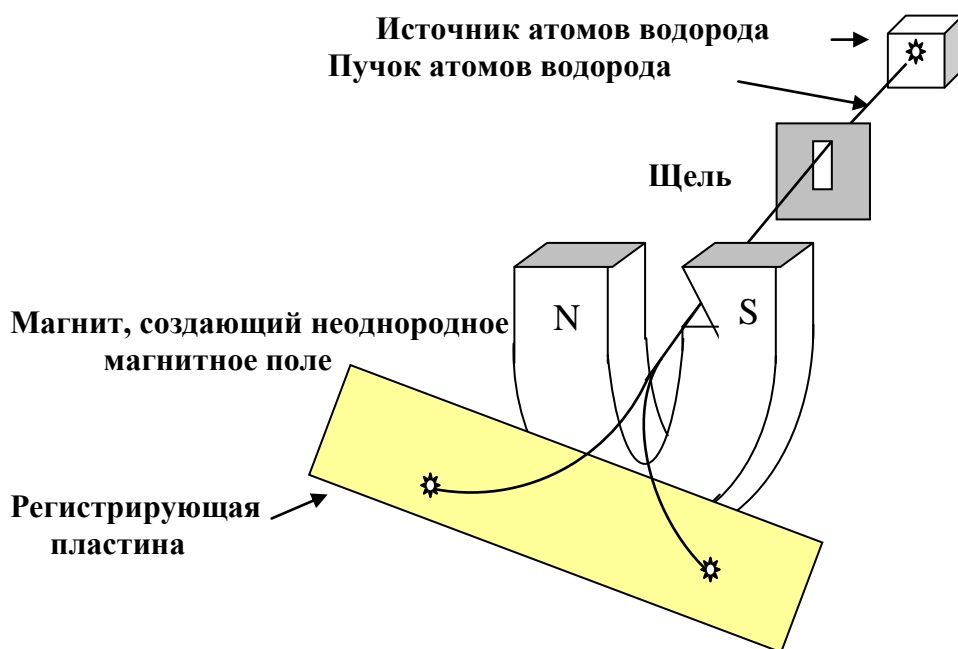


Рис. 2.11. Схема эксперимента Штерна и Герлаха

Необходимо уточнить такие основные понятия, как энергетический уровень и подуровень. Совокупность состояний электрона в атоме с одним и тем же значением n называют *энергетическим уровнем*. Число уровней, на которых находятся электроны в основном состоянии атома, совпадает с номером периода, в котором располагается элемент. Номера этих уровней обозначают цифрами: 1, 2, 3,...

Таблица 2.3

Физический смысл квантовых чисел и их допустимые значения

Квантовое число	Символ	Описание	Значения
Главное	n	Определяет общую энергию электрона на данном энергетическом уровне	Положительные целые числа: 1, 2, 3...
Орбитальное	l	Определяет форму АО и энергетический подуровень s, p, d и f	Целые числа от 0 до $(n - 1)$
Квантовое	m	Число АО и ориентацию орбиталей в пространстве	Целые числа от $-l$ до $+l$, включая ноль
Спиновое	s	Вращения электрона вокруг собственной оси. Характеризует собственный момент импульса и связанный с ним магнитный момент	$+1/2$ и $-1/2$

Энергетический подуровень – совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одними и теми же значениями квантовых чисел n и l .

Подуровни обозначают буквами: $s, p, d, f...$ Первый энергетический уровень не делится на подуровни, второй имеет два подуровня, третий – три подуровня и так далее.

Таким образом, главное квантовое число n характеризует энергетический уровень, совокупность главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$ – энергетический подуровень, совокупность главного, орбитального и магнитного квантовых чисел $(n + l + m)$ – атомную орбиталь, а все четыре квантовых числа $(n + l + m + s)$ – электрон.

Таким образом, электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным, побочным (орбитальным), магнитным и спином. С помощью этих чисел можно определить энергию электрона в атоме, форму орбитали и различие в энергетическом состоянии электронов на различных подуровнях одного и того же энергетического уровня, а также ориентацию орбитали в пространстве.

2.5. ПРИНЦИПЫ ЗАПОЛНЕНИЯ ОРБИТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОНАМИ

Заполнение электронами уровней, подуровней и орбиталей в многоэлектронных атомах происходит в соответствии с принципом Паули и правилами Гунда и Клечковского [12-15].



В. Паули

В 1925 г. В.Паули [12] сформулировал **принцип запрета**, который чаще называют **принципом Паули**: в любой многоэлектронной системе не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Из этого следует, что на одной АО или молекулярной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Два электрона, имеющие противоположные спины и находящиеся на одной орбитали, называются *спаренными*

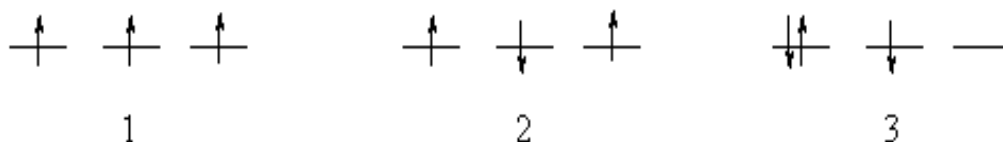
Паули предложил простое правило: в каждом отдельном квантовом состоянии может находиться только один электрон. Это означает, что набор чисел, отвечающих данным l и m , зависит от n . Например, при $n = 1$ возможно лишь $l = 0$; следовательно, $m = 0$ и единственное различие состояний связано с $s = +1/2$ и $-1/2$. Отсюда ясно, что на каждой орбитали может находиться не более двух электронов.

Правило Гунда: в устойчивом состоянии атома электроны размещаются в пределах одного электронного подуровня таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален.

Это правило было выведено немецким физиком Ф. Гундом в 1927 г. на основе анализа атомных спектров. Согласно этому правилу, заселение орбиталей, относящихся к одному и тому же энергетическому подуровню, начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами.

В результате суммарный спин ($\sum s$) всех электронов в атоме должен быть максимальным и только в этом случае обеспечивается минимум энергии

в атоме. После того, как электроны с одинаковым спином займут все свободные орбитали, дальнейшее заселение электронами будет сопровождаться появлением электронных пар. Например: для атома, находящегося в невозбужденном состоянии с электронной конфигурацией внешнего подуровня $2p^3$, возможны следующие варианты размещения электронов:



1. Суммарный спин электронов: $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$;

2. Суммарный спин электронов: $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$;

3. Суммарный спин электронов: $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$.

Видно, что только в первом случае, когда каждой АО соответствует электрон со спином $+\frac{1}{2}$, достигается максимальный суммарный спин. Значит, это и есть самое выгодное энергетическое состояние системы. Состояния атома с меньшими значениями суммарного спина электронов будут менее выгодными и, в отличие от первого, называемого основным, будут относиться к возбужденным состояниям.

Первое правило Клечковского: При увеличении заряда ядра атома заполнение электронами атомных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы.

Электронное строение атомов К и Са соответствует этому правилу. Действительно, для $3d$ -орбиталей ($n = 3$ и $l = 2$) сумма равна 5, а для $4s$ -орбитали ($n = 4$ и $l = 0$) равна 4. Следовательно, $4s$ -подуровень должен заполняться раньше, чем $3d$ подуровень, что в действительности и происходит.

Второе правило Клечковского: При одинаковых значениях суммы ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа n .

Эта ситуация наблюдается, например, при переходе от кальция к скандию.

Наиболее устойчивое состояние атома это такое состояние, в котором суммарная энергия электронов минимальна. Порядок заполнения электронами энергетических уровней основан на принципе сохранения минимума энергии электрона. В многоэлектронных атомах исходные энергетические состояния можно расположить в ряд в порядке возрастания энергии орбиталей:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p \text{ и т.д.}$$

В принципе, электрон может занять любую свободную орбиталь, но, исходя из правила минимума энергии, всегда, в первую очередь, предпочитает ту орбиталь, у которой энергия ниже. Принцип запрета Паули ограничивает число электронов на каждой орбитали двумя электронами.

Правило Гунда определяет порядок заселения электронами атомных орбиталей, имеющих одинаковую энергию, в соответствии с их спинами.

Из рис. 2.12 следует, что энергия $(n - 1)d$ -орбиталей больше энергии ns - орбиталей. В электронной структуре f -элементов наблюдается отставание на два подуровня (сравни $4f$ - и $6s$ - орбитали).

Согласно правилу Клечковского, после заполнения $4s$ -орбитали электронами (Ca ; $4s^2$), должен заполняться $3d$ -подуровень, энергия которого меньше, чем энергия электронов $4s$ -подуровня. Подобная картина наблюдается в V и VI периодах.

Картина, представленная на рис. 2.12, относится к энергиям орбиталей, которые не заполнены электронами или имеют число электронов не более 20. В атомах элементов с более высокими порядковыми номерами происходит изменение последовательности энергетических подуровней в соответствии с данными, представленными на рис.2.13 [11-13]. Из рис. 2.13 следует, что при увеличении заряда ядра и соответственно числа электронов (при $N > 20$), энергии $(n - 1)d$ - и $(n - 2)f$ - орбиталей уменьшаются более резко, чем энергии np - и ns - орбиталей. В конечном итоге, в устойчивом состоянии атома, энергии $(n - 1)d$ - и $(n - 2)f$ - орбиталей становятся меньше энергии ns - орбиталей.

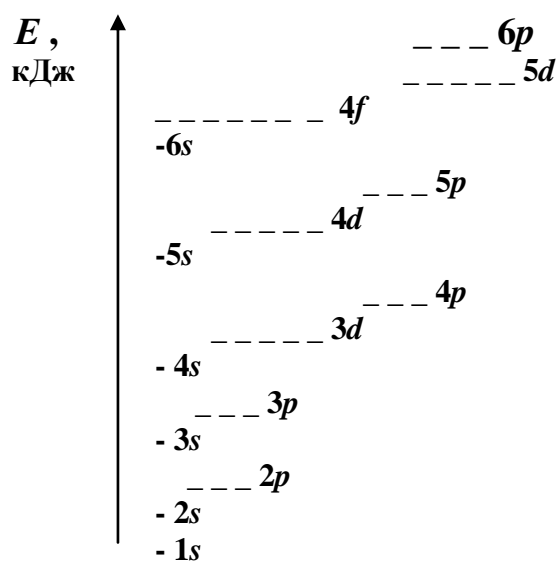


Рис. 2.12. Энергетическая схема исходного расположения энергетических подуровней в порядке возрастания их энергии в многоэлектронных атомах

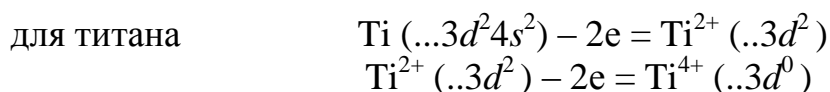
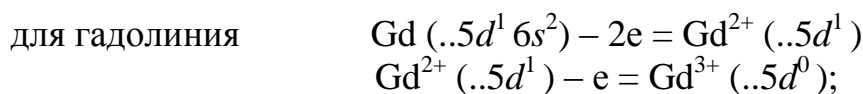
Такой поворот порядка заполнения электронных состояний связан с тем, что с увеличением числа занятых d - и f - электронами орбиталей изменяется эффективность экранирования заряда ядра. Электроны внешнего слоя, как правило, это s - электроны, экранируют заряд ядра в меньшей степени (коэффициент экранирования равен 0,35), а d - и f - электроны за счет проникновения во внутреннюю область электронного облака в большей степени экранируют ядро (коэффициенты экранирования 0,75 - 1,0) (см. п. 2.8).

Таким образом, с увеличением числа d – и f – электронов на орбиталях, наблюдается возрастание кулоновского взаимодействия между ядром и электронами, в результате чего происходит сжатие d – и f – орбиталей и понижение их энергии.

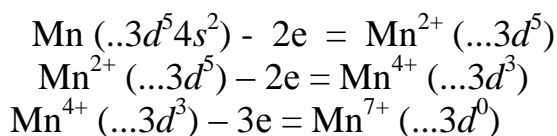
В устойчивом состоянии атома после заполнения электронами соответствующих атомных орбиталей расположение электронов по подуровням в I–VI периодах соответствует схеме:

Первый период	$1s^2$
Второй период	$1s^2 2s^2 2p^6$
Третий период	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Четвертый период	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
Пятый период	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
Шестой период	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Справедливость подобного расположения электронов можно подтвердить на примерах Gd (... $4f^7 5d^1 6s^2$); Ti (... $3d^2 4s^2$); Mn (... $3d^5 4s^2$). При последовательном удалении электронов у атомов гадолиния, титана и марганца сначала удаляются $6s^2$ – электроны, образуя ионы Gd^{2+} , Ti^{2+} и Mn^{2+} , а только затем удаляются d – электроны с образованием соответствующих ионов:



Аналогично для марганца:



Полностью заполненные электронами атомные орбитали различных энергетических уровней имеют следующую электронную емкость: при $n = 1$ емкость энергетического уровня равна двум электронам ($1s^2$); для $n = 2$ емкость равна восьми электронам ($2s^2 + 2p^6$); для $n = 3$ максимальное число электронов на энергетическом уровне равно восемнадцати электронам ($3s^2 + 3p^6 + 3d^{10}$); для $n = 4$ электронная емкость равна тридцати двум электронам ($3s^2 + 3p^6 + 3d^{10} + 3f^{14}$).

Таким образом, руководствуясь принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Гунда, можно определить порядок заселения орбиталей электронами и расписать электронную формулу любого элемента.

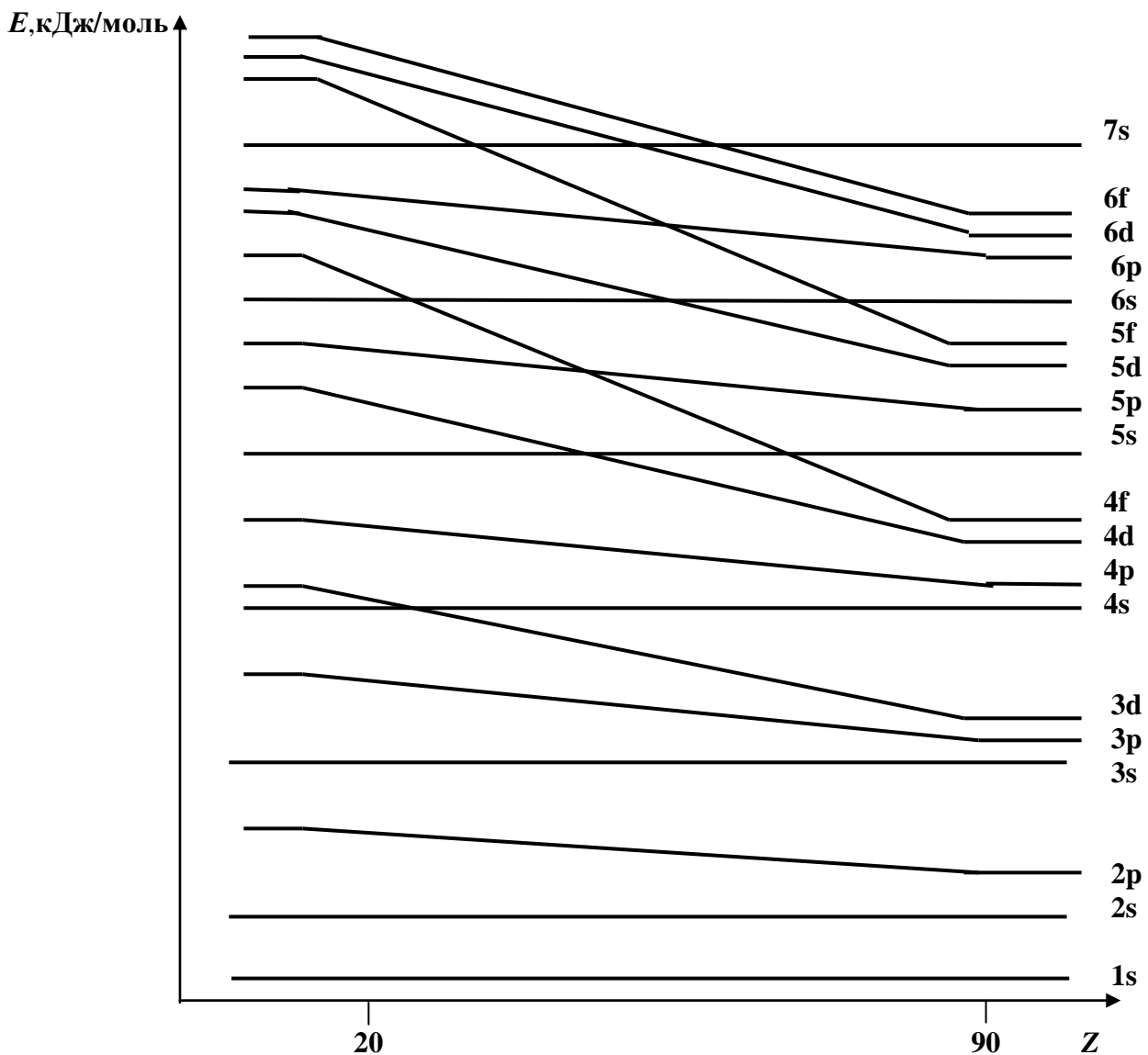


Рис. 2.13. Зависимость энергии электрона от порядкового номера элемента

2.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ОРБИТАЛЕЙ

Согласно [7,12], пространственное распределение заряда электрона называется *электронной плотностью*. Исходя из того, что вероятность нахождения электрона в элементарном объеме dV равна $|\psi|^2 dV$, можно рассчитать функцию радиального распределения электронной плотности.

Если за элементарный объем принять объем шарового слоя толщиной dr на расстоянии r от ядра атома, то

$$dV = 4\pi r^2 dr, \quad (2.21)$$

а функция радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме (вероятности электронной плотности) в этом случае будет равна

$$\rho(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr. \quad (2.22)$$

Она представляет собой величину вероятности обнаружения электрона в сферическом слое толщиной dr на определенном расстоянии слоя от ядра атома.

На рис. 2.14 изображены кривые распределения вероятности $\rho(r) = 4\pi r^2 |\Psi|^2$ обнаружения электрона в атоме водорода на различных расстояниях от ядра в состояниях $1s$ и $2s$.

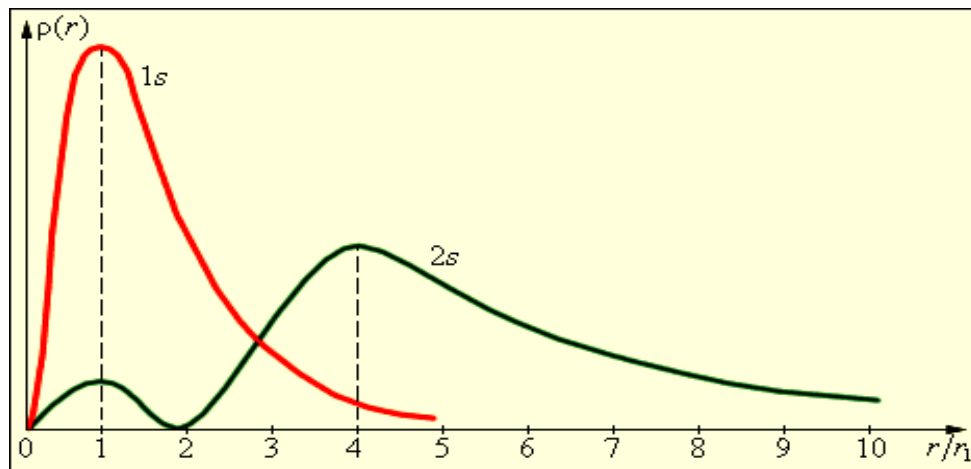


Рис. 2.14. Распределение вероятности обнаружения электрона в атоме водорода в состояниях $1s$ и $2s$; $r_1 = 5,29 \cdot 10^{-11}$ м – радиус первой боровской орбиты

Из рис. 2.14 видно, что электрон в состоянии $1s$ (основное состояние атома водорода) может быть обнаружен на различных расстояниях от ядра, но с наибольшей вероятностью его можно обнаружить на расстоянии, равном радиусу r_1 первой боровской орбиты.

Вероятность обнаружения электрона в состоянии $2s$ максимальна на расстоянии $r = 4r_1$ от ядра. В обоих случаях атом водорода можно представить в виде сферически симметричного электронного облака, в центре которого находится ядро. Как видно, в случае $2s$ -орбитали на кривой появляются два максимума и узловая плоскость, где вероятность обнаружения электрона равна нулю.

В общем случае для орбитали, характеризующейся квантовыми числами n и l , число узловых плоскостей на графике функции радиального распределения вероятности равно $(n - l - 1)$.

В этой связи необходимо ввести понятие граничная поверхность атомной орбитали или электронного облака.

Наиболее часто орбитали графически изображают как область пространства, в которой вероятность пребывания электрона достаточно велика (см., например, рис. 2.14, 2.15 и рис. 2.16). При этом следует иметь в виду, что плотность электронного облака определяется квадратом абсолютного значения волновой функции. Плоский рисунок орбитали на самом деле изображает объемную границу поверхности, внутри которой находится примерно 95 % величины $|\psi|^2$ [13], а знаки $+$ и $-$ относятся к знаку самой функции ψ .

Таким образом, **граничная поверхность** это поверхность, ограничивающая часть электронного облака вокруг ядра, где электрон проводит более 95 % своего времени.

Уравнение Шредингера для многоэлектронных атомов дает распределение электронной плотности для p - и d -орбиталей (рис. 2.15).

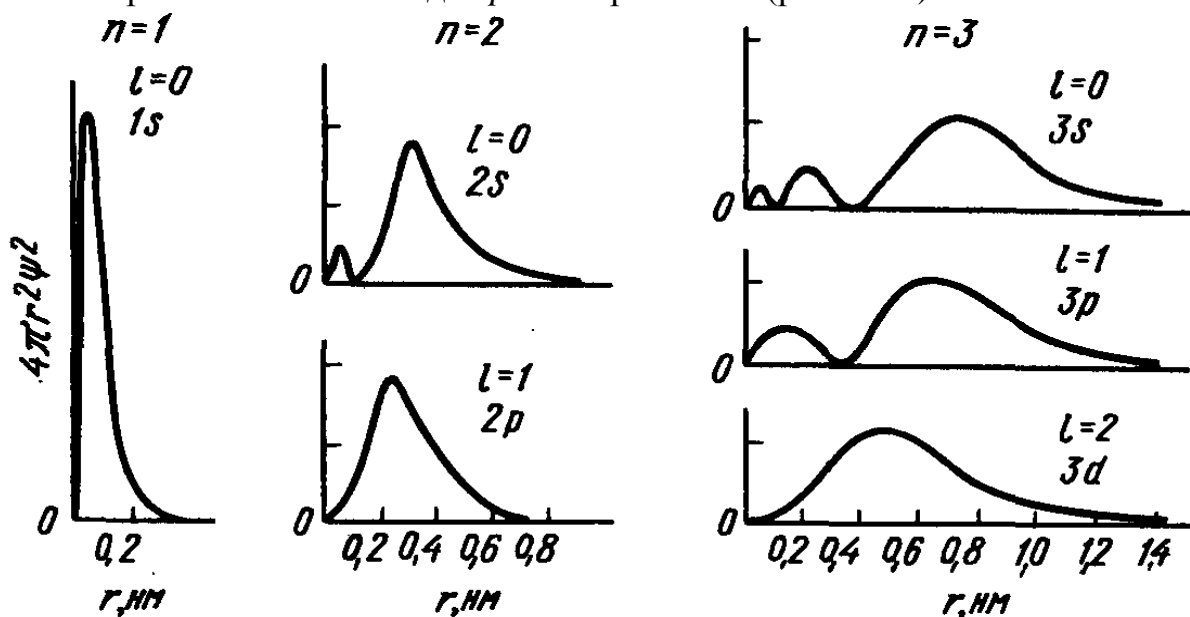


Рис. 2.15. Радиальное распределение электронной плотности в атоме для различных типов орбиталей на расстоянии r от ядра

Из рис. 2.14 - 2.16 следует, что имеет место взаимное проникновение s -, p - и d -орбиталей электронов различных энергетических уровней. Как видно, все типы электронов способны проникать в область, которая расположена близко к ядру атома. Эффект проникновения увеличивает прочность связи внешних электронов с ядром.

Если бы взаимного проникновения электронов различных подуровней не было, то подуровни многоэлектронных атомов располагались бы дальше от ядра. Особенно сильно взаимное проникновение проявляется для d - и f - электронов. Это явление называется d - и f -сжатием орбиталей.

На рис. 2.16 изображены парциальные кривые радиального распределения электронной плотности для s -, p - и d - электронов и соответствующая им суммарная электронная плотность энергетического слоя атома аргона.

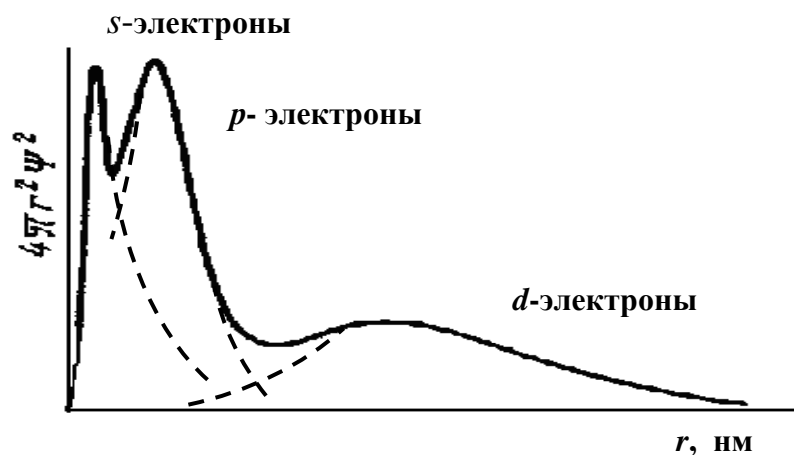


Рис. 2.16. Суммарное распределение электронной плотности для s -, p - и d - электронов

2.7. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

«Было бы опрометчиво утверждать, что квантовая механика до конца объяснила периодическую таблицу. Но можно сказать, что удастся, по крайней мере, качественно понять многие химические свойства элементов»

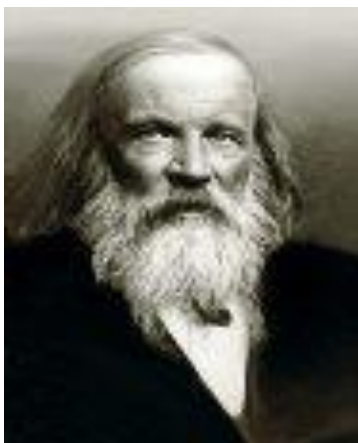
Ричард Фейман, нобелевский лауреат

«Появление периодической системы открыло новую подлинно научную эру в истории химии, физики, минералогии, техники и ряде смежных наук»

Нильс Бор, нобелевский лауреат

После утверждения атомно-молекулярной теории строения вещества важнейшим событием в химии было открытие Периодического закона [1]. Это открытие, сделанное в 1869 г. русским ученым Д.И. Менделеевым, создало новую эпоху в химии, определив пути ее развития на десятки лет вперед. Классификация химических элементов, которую Д.И. Менделеев выразил в форме Периодической системы, сыграла очень важную роль в изучении свойств химических элементов и дальнейшем развитии учения о строении вещества.

Поскольку химические свойства обусловлены строением электронных оболочек атома, **Периодическая система Менделеева** – это естественная классификация элементов по электронным структурам их атомов.



Д.И. Менделеев

Простейшая основа такой классификации – число электронов в нейтральном атоме, которое равно заряду ядра. Но при образовании химической связи электроны могут перераспределяться между атомами, а заряд ядра остается неизменным, поэтому современная формулировка Периодического закона гласит: **«Свойства элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов».**

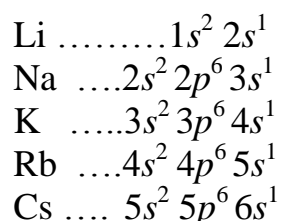
Это обстоятельство отражено в Периодической системе в виде горизонтальных и вертикальных рядов – периодов и групп (см. табл.П1).

Период – горизонтальный ряд, имеющий одинаковое число электронных слоев, номер периода совпадает со значением главного квантового числа n внешнего уровня (слоя); таких периодов в периодической системе семь. Второй и последующие периоды начинаются щелочным элементом (ns^1) и заканчиваются благородным газом (ns^2np^6).

По вертикали Периодическая система подразделяется на восемь групп, которые делятся на *главные* – А, состоящие из *s*- и *p*-элементов, и *побочные* – В-подгруппы, содержащие *d*-элементы. Подгруппа III В, кроме *d*-элементов, содержит по 14 *f*-элементов (4*f*- и 5*f*-семейства). Главные подгруппы имеют на внешнем электронном слое одинаковое число электронов, которое равно номеру группы.

В главных подгруппах валентные электроны (электроны, способные образовывать химические связи) расположены на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня, в побочных – на *s*-орбиталях внешнего и *d*-орбиталях предвнешнего слоя. Для *f*-элементов валентными являются $(n - 2)f$ -, $(n - 1)d$ - и *ns*-электроны.

Первоначально все периодические системы строились на основании наблюдаемого сходства химических и физических свойств элементов. Например, щелочные металлы помещали в одну группу потому, что все они обладали очень схожими химическими свойствами. Однако выяснения причины этого сходства пришлось ждать до тех пор, пока не была создана удовлетворительная модель строения атома. Согласно современной модели, из электронных формул щелочных металлов



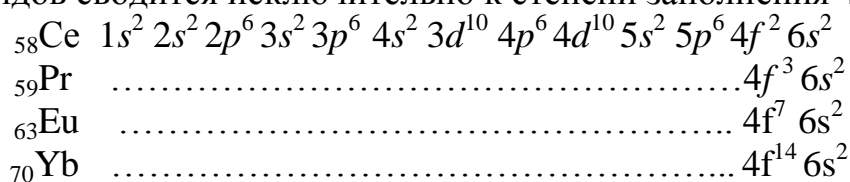
видно, что каждый элемент этого семейства имеет один электрон в *s*-состоянии во внешнем слое и идентичное внутреннее строение двух ниже лежащих слоев.

Это подобие электронной конфигурации и ведет к сходству химических и физических свойств щелочных металлов. Такое же сходство наблюдается и в остальных группах периодической системы. Сходство элементов внутри каждой группы – наиболее важная закономерность в периодической системе.

Периодичность накопления электронов около ядра влечет за собой периодичность в изменении свойств атомов: валентность, радиусы атомов и ионов, окислительно-восстановительные потенциалы, сродство к электрону и т.п.

Таким образом, природа периодичности заключается в периодичности повторения электронной конфигурации атомов элементов, которая и определяет периодичность физических параметров и химических свойств.

В дополнение к подобию по вертикали для некоторых элементов существует сходство и по горизонтали Периодической системы. В первую очередь это относится к лантаноидам и *d*-элементам. Различие электронных конфигураций у 14 лантаноидов сводится исключительно к степени заполнения 4*f*-подуровня:



Поскольку $4f$ - подуровень расположен ниже валентных $5d$ - и $6s$ - подуровней, то электроны $4f$ - подуровня мало влияют на свойства элементов, вследствие чего и проявляется большое химическое сходство всех редкоземельных элементов.

Классификация элементов по способу застраивания электронной оболочки электронами

Исходя из электронной конфигурации, можно различать четыре класса (семейства) элементов: s -, p -, d - и f -элементы. Эта классификация основана на том, в какой степени заполнены электронами соответствующие подуровни.

s - и p - Элементы. В их атомах застраиваются s - и p -подуровни наружных слоев (уровней). Более внутренние электронные слои остаются неизменными. Элементов этого типа – 44 (по два в каждом периоде и по шесть последних во втором - шестом периодах).

d -Элементы. У этих элементов застраивается d -подуровень слоя, соседнего с наружным слоем. В наружном слое этих атомов находится чаще $2s$ -электрона, реже $1s$ -электрон. Валентные орбитали этих атомов имеют электронную конфигурацию $(n - 1)d^{1+10} ns^2$ или $(n - 1)d^{1+10} ns^1$.

f -Элементы. В атомах этих элементов застраиваются электронами f -подуровень. Этим элементам 28. Они делятся на два семейства – лантаноиды, в атомах которых электронами заполняется $4f$ -подуровень, и актиноиды, которые начинаются с элемента № 90 и у которых заполняется $5f$ -подуровень. Электронная конфигурация в этих атомах имеет вид $(n - 2)f^{1+14} (n - 1)d^{0+1} ns^2$.

Электронные конфигурации элементов в периодах

Из изложенного ранее следует, что структура электронной оболочки атомов элемента меняется периодически с ростом порядкового номера элемента. С другой стороны, химические и физические свойства элемента определяются строением электронной оболочки и, следовательно, находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома. Далее рассматриваются некоторые периодически изменяющиеся свойства элементов.

Первый период ($n = 1, l = 0$) состоит из двух элементов H ($1s^1$) и He ($1s^2$).

Во втором периоде ($n = 2, l = 0, 1$) заполняются s - и p -орбитали от Li до Ne. Элементы называются соответственно s - и p -элементами. Максимальное число электронов на втором энергетическом уровне равно восьми ($2s^2 2p^6$).

В третьем периоде появляются пять d -орбиталей ($n = 3, l = 0, 1, 2$). Пока они вакантны, и третий период, как и второй, содержит восемь элементов от Na до Ar.

Следующие за аргоном, калий и кальций имеют на внешнем уровне $4s$ -электроны (четвертый период). Появление $4s$ -электронов при наличии свободных $3d$ -орбиталей обусловлено экранированием ядра плотным $3s^2 3p^6$ -электронным слоем.

В связи с отталкиванием от этого слоя внешних электронов для калия и кальция соответственно реализуются $4s^1$ - и $4s^2$ -состояния. При дальнейшем увеличении заряда у следующего за кальцием скандия $3d$ -состояние, в соответствии с правилом Клечковского, становится энергетически более выгодным, чем $4p$, поэтому начинает заселяться $3d$ -орбиталь (см. рис. 2.13).

Приведенные рассуждения подтверждаются экспериментальными данными об изменении энергии s -, p -, d - и f -орбиталей в зависимости от порядкового номера элемента. Как следует из рис. 2.13, значения энергии различных состояний зависят от заряда ядра Z , и чем больше Z , тем меньше различаются эти состояния по энергиям. Характер этого различия таков, что кривые, выражающие изменение энергии, пересекаются. Так, для элементов К и Са ($Z = 19$ и 20) энергия $3d$ -орбиталей выше, чем $4s$, а для элементов с $Z \geq 21$ энергия $3d$ -орбиталей ниже, чем $4s$. Начиная со скандия ($Z = 21$) заполняется $3d$ -орбиталь, а во внешнем слое остаются $4s$ -электроны. Поэтому в четвертом периоде в ряду от Sc до Zn все десять $3d$ -элементов – металлы с низшей степенью окисления, как правило, 2, за счет внешних $4s$ -электронов. Общая электронная формула этих элементов – $3d^{1-10}4s^{1-2}$. Для хрома и меди наблюдается провал s -электрона на d -подуровень: Cr – $3d^54s^1$, Cu – $3d^{10}4s^1$ (табл. 2.4). Такой провал с ns - на $(n-1)d$ -подуровень наблюдается также и у других элементов более высоких периодов: Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au, Pd и объясняется близостью энергий ns - и $(n-1)d$ -подуровней и стабильностью наполовину и полностью заполненных электронами подуровней.

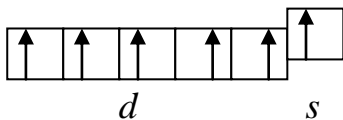
Таблица 2.4

Электронные конфигурации элементов IV периода

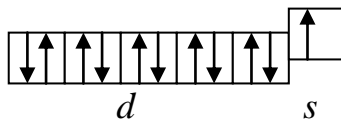
Элемент	Атомный номер	Электронная конфигурация
Sc	21	$3d^14s^2$
Ti	22	$3d^24s^2$
V	23	$3d^34s^2$
Cr	24	$3d^54s^1$
Mn	25	$3d^54s^2$
Fe	26	$3d^64s^2$
Co	27	$3d^74s^2$
Ni	28	$3d^84s^2$
Cu	29	$3d^{10}4s^1$
Zn	30	$3d^{10}4s^2$

Такой непоследовательный порядок заполнения электронных состояний связан с энергетически более выгодным заселением электронами подуровней. Наиболее энергетически выгодными являются наполовину или полностью заполненные электронами подуровни:

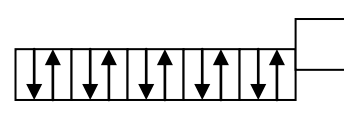
Cr ($3d^5 4s^1$) и Mo ($4d^5 5s^1$)



Cu, Ag, Au ($(n-1)d^{10} ns^1$)



Pd ($4d^{10} 5s^0$)



К примеру, медь, серебро и золото проявляют наиболее характерную степень окисления +1, так как при этом реализуется устойчивая электронная $(n-1)d^{10}$ - конфигурация.

Дальше в четвертом периоде после десяти d -элементов вновь появляются p -элементы от Ga ($4s^2 4p^1$) до Kr ($4s^2 4p^6$).

Пятый период повторяет четвертый – в нем также 18 элементов, и $4d$ - элементы, как и $3d$ образуют вставную декаду ($4d^{1-10} 5s^{0-2}$).

В шестом периоде после лантана ($5d^1 6s^2$) – аналога скандия и иттрия следуют четырнадцать f -элементов – лантаноидов.

Химические свойства лантаноидов очень близки, поскольку идет заполнение глубоко лежащего $(n-2)f$ -подуровня. Общая формула лантаноидов $4f^{1-14} 5d^{0-1} 6s^2$.

Седьмой период отчасти повторяет шестой; $5f$ -элементы называются актиноидами. Их общая формула $5f^{2-14} 6d^{0-1} 7s^2$. Далее следуют еще несколько искусственно полученных $6d$ -элементов седьмого периода.

Для лантаноидов и актиноидов проявляется следующая особенность:

Как только появляется первый электрон на предвнешнем $(n-1)d$ -подуровне ($_{57}\text{La} - 5d^1 6s^2$), энергия этого подуровня становится выше $(n-2)f$ -подуровня и у следующего за ним элемента $_{58}\text{Ce}$ электронная конфигурация выглядит уже по другому - $4f^2 6s^2$. С этого момента $4f$ -орбиталь заполняется электронами обычным порядком вплоть до Eu ($4f^7 6s^2$). У гадолиния Gd наблюдается заполнение электроном $5d$ -орбитали, что связано с максимальной величиной суммарного спина и, следовательно, большей устойчивостью атома $4f^7 5d^1 6s^2$ ($\Sigma s = 8$). В ряду $_{65}\text{Tb} - _{70}\text{Yb}$, согласно правилу Клечковского, $5d^1$ электрон уходит на $4f$ -подуровень и у Tb имеем $4f^9 6s^2$ конфигурацию. Далее заполнение идет как обычно вплоть до Yb - $4f^{14} 6s^2$. Следующий за Yb лютетий $_{71}\text{Lu}$ тоже имеет полностью заполненный $4f$ -подуровень ($4f^{14} 5d^1 6s^2$). Только после этого становится возможным дальнейшее заполнение электронами $5d$ -подуровня.

У актиноидов проскоки электрона наблюдаются после тория ($6d^2 7s^2$), у протактиния Pa ($5f^2 6d^1 7s^2$), после америция ($5f^7 7s^2$) у кюрия ($5f^7 6d^1 7s^2$) ($\Sigma s = 8$) и берклия ($5f^8 6d^1 7s^2$) ($\Sigma s = 7$), за которым следует калифорний ($5f^{10} 7s^2$).

Периодичность проявляется не только в электронном строении атомов, их химических свойствах, но и в изменении таких величин, как атомный радиус и энергия ионизации.

Атомный радиус [16]. Вследствие волнового характера движения электронов атом не имеет строго определенных границ. За радиус свободного атома принимают положение главного максимума плотности внешних электронных оболочек. Это так называемый *орбитальный радиус*.

При изучении строения молекул и кристаллов атомы и ионы можно рассматривать как имеющие некий эффективный радиус, зависящий от типа химической связи. По этой причине атомные радиусы подразделяют на радиусы атомов металлов, ковалентные радиусы неметаллических элементов и радиусы атомов благородных газов.

Радиусы атомов металлов. В настоящее время структуры большинства металлов хорошо известны благодаря использованию рентгеноструктурных методов, когда металлический кристалл выполняет роль дифракционной решетки для рентгеновских лучей. Из полученной дифракционной картины можно легко определить тип кристаллической решетки и вычислить расстояние между атомами. Разделив пополам расстояние между центрами любых двух смежных атомов в решетке металла, мы получаем атомный радиус металла.

Ковалентные радиусы неметаллов [12]. В этом случае также используется рентгеноструктурный метод. Ковалентные радиусы неметаллов вычисляются как половина межатомного расстояния в кристаллах соответствующих простых веществ.

Радиусы атомов благородных газов He, Ne, Ar, Kr и Xe получены из межатомных расстояний в кристаллах данных веществ, которые существуют при низких температурах.

Если рассматривать только относительные величины атомных радиусов, то легко обнаружить периодичность их зависимости от номера (заряда ядра) элемента (рис. 2.17).

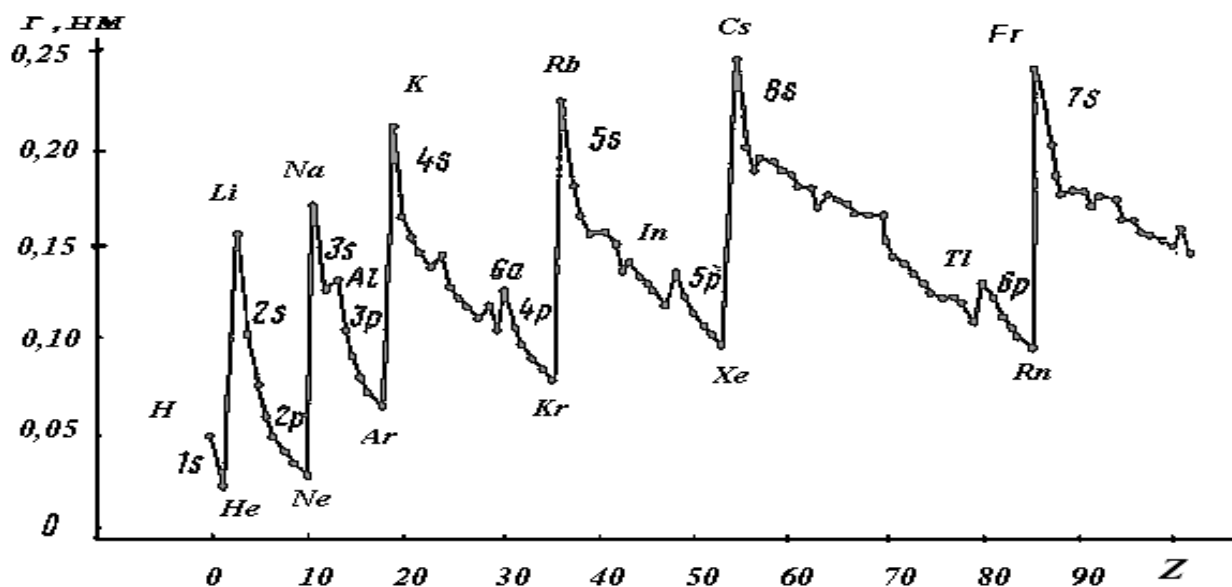


Рис. 2.17. Зависимость радиусов атомов от заряда их ядра

В периодах орбитальные атомные радиусы по мере увеличения заряда ядра Z , за исключением некоторых отклонений, монотонно уменьшаются из-за роста электростатического взаимодействия внешних электронов с ядром.

В пределах одной подгруппы Периодической системы радиусы в основном увеличиваются за счет возрастания числа электронных оболочек.

У *s*- и *p*-элементов изменение радиусов, как в периодах, так и в подгруппах более четко выражено, чем у *d*- и *f*-элементов, поскольку *d*- и *f*-электроны являются внутренними.

Проиллюстрируем это примерами. В ряду *s*- и *p*-элементов радиусы с увеличением порядкового номера уменьшаются достаточно резко $_{11}\text{Na}$ (0,189), $_{12}\text{Mg}$ (0,160), $_{13}\text{Al}$ (0,143 нм). Сравнительно медленнее в периоде уменьшаются радиусы *d*-элементов: $_{21}\text{Sc}$ (0,164), ..., $_{26}\text{Fe}$ (0,126), $_{27}\text{Co}$ (0,125), $_{28}\text{Ni}$ (0,124 нм). Это объясняется способностью электронов на $(n-1)d$ – орбиталях проникать в область пространства, близкой к ядру. Иными словами, при переходе от d^0 - к d^{10} - конфигурации увеличение числа электронов компенсирует повышение заряда ядер в большей степени, чем в случае *s*- и *p*-электронов. Это и приводит к тому, что внешние орбитали атомов *d* - металлов меняются относительно мало.

Еще медленнее происходит уменьшение атомных радиусов в подгруппе лантаноидов и актиноидов. Так, например, при переходе от $_{58}\text{Ce}$ (0,183 нм) к $_{71}\text{Lu}$ (0,174 нм) радиусы атомов падают всего на 0,009 нм, что объясняется еще большим экранирующим действием внутренних электронов, уменьшающих эффективный заряд ядра и проникновением *f* - электронов в нижележащие электронные слои (эффект лантаноидного сжатия).

Вследствие *f* - сжатия атомные радиусы электронных аналогов *d* - элементов пятого и шестого периодов практически одинаковы: цирконий (0,160 нм) - (V период) и гафний (0,159 нм) - (VI период); ниобий (0,145 нм) - (V период) и тантал (0,146 нм) - (VI период).

2.8. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ

Периодичность в изменении свойств элементов наблюдается и в отношении такой важной характеристики атома, как энергия ионизации.

Энергия ионизации атома E_i это минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома в бесконечность в соответствии с уравнением



Значения энергий ионизации известны для атомов всех элементов Периодической системы. Например, энергия ионизации атома водорода соответствует переходу электрона с *1s*-подуровня, имеющего энергию $-1312,1$ кДж/моль, на подуровень с нулевой энергией (на бесконечное расстояние) и равна $+1312,1$ кДж/моль. Для всех атомов, кроме атома водорода, возможна дальнейшая ионизация. Первая энергия ионизации соответствует процессу, который описывается уравнением $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e - E_1$; а вторая энергия ионизации – процессу $\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + e - E_2$ и т.д.

Совершенно очевидно, что для любого атома возможно столько энергий ионизации, сколько у него имеется электронов.

Энергию ионизации можно определить путем бомбардировки атомов ускоренными в электрическом поле электронами.

Наименьшее напряжение электрического поля, при котором скорость ускоренных электронов становится достаточной для ионизации атомов данного элемента, называется *потенциалом ионизации* (J) и выражается в вольтах (В), а сама энергия ионизации (E_i) представляется в кДж/моль или электрон-вольт на атом (эВ/атом). Значения энергий ионизации в эВ/атом численно равны потенциалам ионизации выраженным в вольтах (В).

Таблица 2.5

Последовательные потенциалы ионизации некоторых элементов

Элемент	$J(1), В$	$J(2), В$	$J(3), В$
Li	5,39	75,6	122,42
B	8,3	25,15	37,92
C	11,26	24,38	47,86

Из табл. 2.5 видно, что отрыв каждого последующего электрона требует все больших затрат энергии. Это связано с тем, что первый потенциал ионизации связан с отрывом электрона от нейтрального атома, а второй потенциал – с отрывом отрицательно заряженного электрона от положительно заряженного иона. Во втором случае добавляется кулоновское притяжение разноименно заряженных частиц, которое растет при переходе к третьему потенциалу ионизации из-за роста заряда иона, от которого отрывается электрон.

Величины потенциалов ионизации являются сложной функцией ряда свойств атомов: величины заряда ядра, атомного радиуса, экранирующего действия электронных подуровней, глубины проникновения внешних электронов в нижерасположенные электронные облака.

Энергия связи электрона с ядром пропорциональна заряду ядра и обратно пропорциональна среднему (орбитальному) радиусу оболочки. Атомные радиусы d - и f -элементов с ростом заряда ядра Z в периоде уменьшаются незначительно по сравнению с s - и p -элементами, поэтому их потенциалы ионизации растут также незначительно.

В главных подгруппах при движении сверху вниз потенциалы ионизации с ростом Z уменьшаются вследствие увеличения числа электронных подоболочек (роста радиуса атома) и экранирования заряда ядра электронами внутренних подоболочек.

В изменении первых потенциалов ионизации, соответствующих удалению одного электрона от атома, явно выражена периодичность при увеличении порядкового номера элемента (см. рис. 2.18). Если проследить по периодам периодической таблицы, то можно видеть, что потенциалы ионизации, как правило, возрастают слева направо, причем наименьшие значения характерны для щелочных металлов, а наибольшие – для атомов благородных газов. Из рисунка следует, что при увеличении порядкового номера в пределах группы энергия ионизации атома уменьшается.

Общая тенденция увеличения энергии ионизации в периоде связана с тем, что с увеличением заряда ядра электроны за счет роста электростатического взаимодействия сильнее притягиваются к нему.

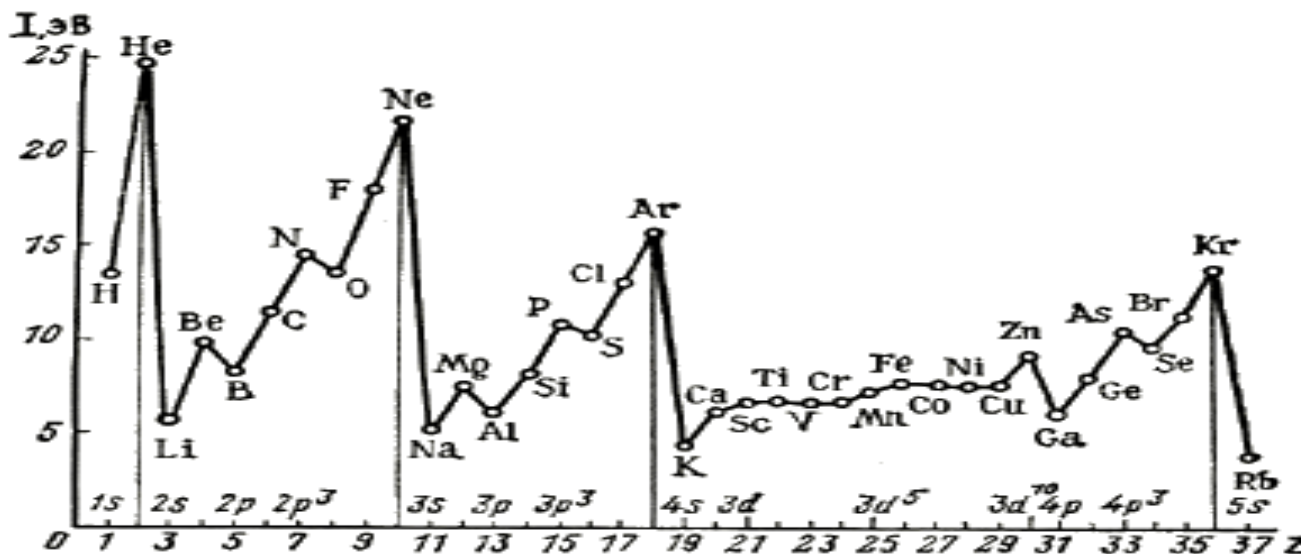
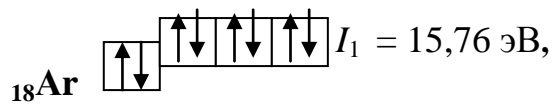
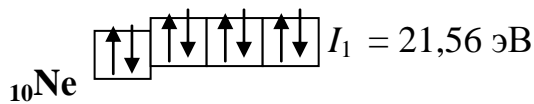
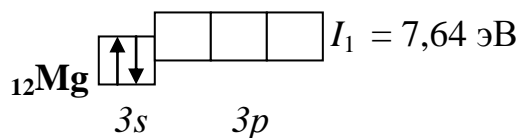
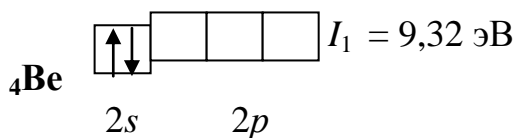


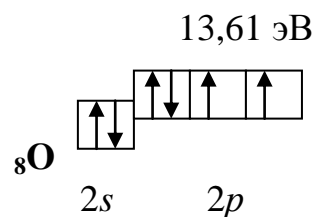
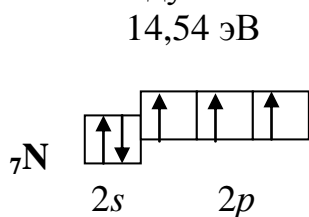
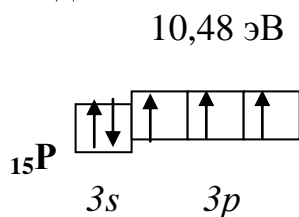
Рис. 2.18. Изменение энергий ионизации атомов в зависимости от заряда ядра

Из рис. 2.18 видно, что при общем росте энергии ионизации по II и III периоду, отчетливо наблюдается некая скачкообразность при переходе от *s*-элементов к *p*-элементам (от Be к B и от Mg к Al), а также для *p*-элементов при переходе от азота к кислороду, от фосфора к сере и от мышьяка к селену.

При этом повышенные значения потенциалов ионизации наблюдаются либо у атомов с целиком заполненным электронами внешним энергетическим подуровнем (Be, Mg, ..., Ne, Ar ...)



либо у атомов, у которых внешний энергетический подуровень заполнен ровно наполовину (N и P). Для сравнения на схеме далее приведен кислород, который находится в том же периоде, что и азот и следует за ним.



Эти факты служат дополнительным экспериментальным доказательством для уже упоминавшегося ранее положения, согласно которому электронные конфигурации, соответствующие полностью или наполовину занятым электронами подуровням, обладают повышенной энергетической устойчивостью. По этой причине, на отрыв первого электрона от следующего за азотом или фосфором элемента, например, кислорода или серы, необходимо затратить меньшую энергию: $J_1(\text{N}) > J_1(\text{O})$ и $J_1(\text{P}) > J_1(\text{S})$.

При движении по главным группам сверху вниз энергия ионизации уменьшается, а металлические свойства элементов увеличиваются, что связано с увеличением радиуса атома и уменьшением электростатического притяжения внешнего электрона к ядру. По этой причине, наиболее активные металлы находятся внизу Периодической системы (Rb, Cs, Ba).

Таким образом, величина потенциала ионизации может служить мерой восстановительной способности элемента: чем меньше потенциал ионизации, тем легче оторвать электрон от атома, и тем сильнее выражены металлические и восстановительные свойства элемента.

Одним из ярких примеров практической полезности шкалы энергий ионизации служит следующий факт. В 1962 г. Н. Бартлетт [17], исследуя окисление PtF_6 кислородом, обратил внимание на то, что первая энергия ионизации ксенона (12,2 эВ) близка к первой энергии ионизации кислорода ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e$; 12,06 эВ) и предположил, что PtF_6 может оторвать электрон не только от молекулярного кислорода, что к тому времени им было исследовано [$\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$], но и от атома ксенона. Так, впервые было синтезировано соединение, включающее в свой состав инертный газ $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$. Тут же этой идеей воспользовались и другие, синтезировавшие целую серию соединений ксенона с фтором, кислородом и обоими элементами вместе, но самым устойчивым из них оказался дифторид ксенона (XeF_2). Позднее удалось получить фториды криптона (KrF_4) и радона, оксифторид ксенона (XeOF_4), ксеноновую кислоту (H_2XeO_4), перксенат натрия (Na_4XeO_6) и триоксид ксенона (Xe_2O_3).

Более легкие инертные газы – аргон, неон и гелий – из-за меньших радиусов ядра и большей плотности его положительного заряда прочнее удерживают свои электроны и сильнее сопротивляются вступлению этих элементов в химические реакции.

Эффективный заряд ядра. Эффективный заряд ядра $Z_{\text{эф}}$ используют в большом числе расчетов и в качественных объяснениях многих свойств атомов. Эффективный заряд ядра отличается от Z из-за экранирования ядра нижележащими электронными облаками, которые закрывают ядро от вышележащих электронов, уменьшая эффективный заряд ядра. Экранирование заряда ядра зависит от положения экранирующих электронов по отношению к рассматриваемым электронам (чаще всего валентным).

Существует несколько эмпирических правил [18-20], позволяющих оценить эффективный заряд ядра для любого электрона в атоме с той или иной точностью. В настоящее время чаще всего для этих целей используется правило Слетера.

Правило Слетера: Его можно сформулировать следующим образом:

1. При рассмотрении s - и p - электронов одного энергетического уровня (с одним и тем же главным квантовым числом n) между ними не делается никакого различия.

2. Электроны на более высоких энергетических уровнях, чем рассматриваемый электрон, не дают никакого вклада в экранирование.

3. Экранирование заряда ядра электронами того же электронного слоя, что и рассматриваемый, составляет 0,35 заряда каждого электрона. При этом следует считать, что число экранирующих электронов в этом слое на один электрон меньше их общего числа.

4. Каждый электрон предыдущего электронного слоя ($n - 1$) уменьшает эффективный заряд ядра на 0,85 своего заряда.

5. Доля экранирования последующих, еще более глубоких слоев равна единице.

Таким образом, эффективный заряд $Z_{эф}$ для электрона внешнего слоя составит:

- для атома ${}^3\text{Li}$ ($1s^2 2s^1$), $Z_{эф} = 3 - (0 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = +1,30$;
- для углерода ${}^6\text{C}$ ($1s^2 2s^2 2p^2$), $Z_{эф} = 6 - (3 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = +3,25$;
- для атома азота ${}^7\text{N}$ ($1s^2 2s^2 2p^3$), $Z_{эф} = 7 - (4 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = +3,90$;
- для атома фтора ${}^9\text{F}$ ($1s^2 2s^2 2p^5$), $Z_{эф} = 9 - (6 \cdot 0,35) - (2 \cdot 0,85) = +5,20$;
- для атома Cs ${}_{55}\text{Cs}$ ($\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$),
 $Z_{эф} = 55 - (0 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85) - (46 \cdot 1,0) = +2,2$;
- для атома гадолиния ${}_{64}\text{Gd}$ ($\dots 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$):
 $Z_{эф} = 64 - (1 \cdot 0,35) - (9 \cdot 0,85) - (53 \cdot 1,0) = +3,00$.

Обращает на себя внимание большое отличие величин $Z_{эф}$ для Li и F, принадлежащих ко второму периоду. Это отличие показывает, насколько слабо экранируют заряд ядра электроны того же энергетического уровня, что и рассматриваемый электрон. Рост эффективного заряда ядра при переходе слева направо вдоль одного периода таблицы Менделеева является причиной уменьшения размеров атомов в этом ряду.

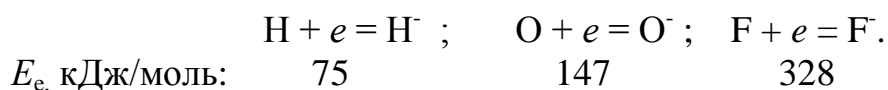
2.9. СРОДСТВО АТОМА К ЭЛЕКТРОНУ

Сродством к электрону (E_e) называют энергию, выделяющуюся в процессе присоединения электрона к свободному атому с образованием отрицательного иона (аниона). Этот процесс можно представить в виде реакции:



При этом присоединяемый электрон занимает низшую по энергии свободную атомную орбиталь. Если эта орбиталь не полностью занята, то присоединяемый электрон заселяет её с соблюдением правила Гунда.

Сродство атома к электрону по абсолютной величине равно энергии ионизации отрицательного иона Э^- :



Положительное сродство означает, что анион A^- более стабилен, чем нейтральный атом A и электрон по отдельности, при отрицательном сродстве все наоборот, присоединение электрона к атому - это энергетически невыгодный процесс. Наиболее высоким сродством к электрону обладают элементы VIA группы (O, S, Se, Te), находящиеся в правой части Периодической системы и атомы галогенов (VIIA группа) в последовательности $\text{Cl} > \text{F} > \text{Br} > \text{I}$. Аномалия $\text{Cl} > \text{F}$ объясняется очень сильным отталкиванием электронов в небольшом по объёму атоме фтора. По сравнению с атомами других галогенов, у атомов фтора $2s^2$ и $2p^5$ электроны слабо экранируют ядро ($Z_{\text{эф}} = 5,2$), что приводит к высокой электронной плотности в сравнительно малом объеме атома фтора и сильному отталкиванию присоединяющихся внешних электронов.

Для элементов VIA группы сродство к электрону уменьшается в ряду $\text{S} > \text{Se} > \text{Te} > \text{O}$ (соответственно 201; 195; 189 и 142 кДж/моль). Первая энергия ионизации для этих элементов увеличивается в обратном порядке. Самая большая энергия ионизации у кислорода.

Прямое определение энергии сродства вследствие экспериментальных трудностей было сделано лишь для небольшого числа элементов, например, галогенов. Остальные значения сродства к электрону приводимых в литературе, были получены расчетным путем с использованием цикла Борна–Габера и с помощью квантовомеханических расчетов методом Хартри–Фока [8,12]. Отметим, что чем больше электронное сродство, тем более сильным окислителем является данный элемент. Для ряда элементов (прежде всего, металлов) сродство к электрону близко к нулю или отрицательно, что делает такое присоединение энергетически невыгодным и по этой причине металлы в большинстве случаев проявляют только восстановительные свойства (табл. 2.6).

Таблица 2.6

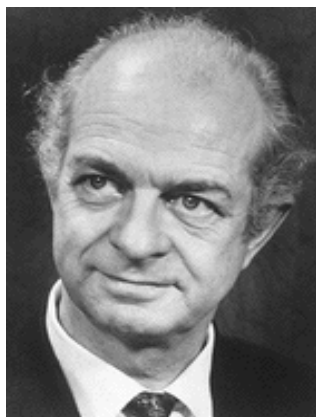
Значение энергии сродства к электрону E для некоторых атомов

Элемент	H	He	Mn	Be	B	C	O	Cl	F	Ne
E , кДж/моль	75	-21	-103	-18	29	123	147	348	328	-55

Из таблицы видно, что атомы с полностью заполненными электронами подболочками (Be, He, Mn и Ne), как и некоторые другие металлы, например, Sc (-48) и Mg (-31 кДж/моль) имеют отрицательные значения энергии сродства.

Таким образом, окислительной способностью не обладают нейтральные атомы с устойчивыми конфигурациями s^2 и s^2p^6 (Be, He и Ne) и некоторые металлы, у которых энергии сродства отрицательны. У остальных элементов в таблице Менделеева окислительная способность нейтральных атомов повышается слева направо и снизу вверх, то есть растет от Cs к F по диагонали Периодической системы.

2.10. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ АТОМА



Л. Полинг

Под электроотрицательностью (ЭО) понимают относительную способность атомов элемента оттягивать на себя общие электронные пары. Если энергии ионизации и сродства являются свойствами свободного атома, то электроотрицательность – свойство связанного атома. Для оценки этой способности устанавливается условная шкала, где в качестве эталона принята электроотрицательность какого-либо элемента.

Первым такую шкалу предложил дважды лауреат Нобелевской премии Лайнус Полинг [21]. В его шкале крайние точки соответствуют ЭО Cs (0,7) и F (4,0). Все остальные элементы располагаются внутри этого интервала значений. В табл. 2.7 представлены ЭО элементов в формате, близком к формату таблицы Д.И. Менделеева. Как видно, в периодах электроотрицательность растет, а в группах уменьшается с ростом Z , то есть растет от Cs к F по диагонали Периодической системы Менделеева аналогично изменению сродства к электрону.

Малликен пришел к выводу, что электроотрицательность атома равна полусумме энергий ионизации и сродства к электрону, взятых в абсолютных величинах:

$$\text{ЭО} = \frac{E_{\text{сродства}} + E_{\text{иониз.}}}{2} \quad (2.25)$$

В настоящее время предложено более 20 шкал электроотрицательностей, из которых наиболее известны шкалы Полинга, Малликена и Оллреда–Рохова.

В научных исследованиях последняя шкала наиболее часто используется, так как лучше отражает химические свойства элементов, в том числе и переходных металлов 3Б - 5Б групп.

Оллред и Рохов [22] рассматривали электроотрицательность как силу, действующую на электроны на расстоянии ковалентного радиуса r элемента «А» $\text{ЭО}_A = e^2 Z_{\text{эфф}} / r^2$. Здесь $Z_{\text{эфф}}$ – эффективный заряд атома А на расстояниях нахождения внешнего электрона.

Разность между значениями ЭО по Полингу и Оллреду–Рохову определяется следующим соотношением [12]:

$$\Delta \text{ЭО}_{\text{пол-оллрх}} = 0,359 Z_{\text{эфф}} / r^2 + 0,744. \quad (2.26)$$

Разность $\Delta \text{ЭО}_{\text{пол-оллрх}}$ нужно отнять от значений электроотрицательностей по Полингу, чтобы получить значения ЭО по шкале Оллреда–Рохова.

Шкала электроотрицательностей Полинга

H 2.1																
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0											C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5											Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La - Lu ~1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.4	U 1.4											

По определению Полинга, электроотрицательности взаимодействующих атомов не зависят от типа молекулы, т.е. являются постоянными величинами, характерными для данного атома. Это относится к отдельным атомам и только к начальному моменту образования молекулы или иона.

Принцип выравнивания электроотрицательностей [23], введенный Сандерсоном, утверждает, что если два или более атомов с различными электроотрицательностями, соединяются, то в молекуле эти величины выравниваются и приобретают некоторое среднее значение. В этом равновесном состоянии каждый из атомов приобретает дробный или эффективный заряд, обозначаемый обычно $+ \delta$ или $- \delta$. Подробнее об эффективных зарядах будет изложено в главе, посвященной ионной связи.

Движущую силу процесса выравнивания ЭО можно представить следующим образом. В устойчивой ковалентной связи обобществленные электроны в равной мере притягиваются к ядрам, т.е. находятся в состоянии равновесия. Если бы разность ЭО не выравнивалась, то электроны двигались бы до тех пор, пока не наступило равновесное состояние, свойственное образованию чисто ионной связи.

Таким образом, электроотрицательность в количественном отношении представляет собой приближенную величину, поскольку она зависит от того, в состав какого конкретного соединения входит данный атом.

Электроотрицательность сложных соединений и ионов. Данные табл.2.7 относятся к устойчивым состояниям элементов. Для большинства элементов в зависимости от степени окисления наблюдается изменение значений электроотрицательности, которые с ростом положительной степени окисления, как правило, растут, а с ростом отрицательного заряда на ионе – падают.

Например, электроотрицательность некоторых катионов в сравнении с нейтральными атомами выглядит следующим образом: $H^0 - 2,1$, $H^+ - 2,58$; $B^0 - 2,00$, $B^{3+} - 2,12$; $Mg^0 - 1,20$, $Mg^{2+} - 1,44$; $Al^0 - 1,50$, $Al^{3+} - 1,58$; $Fe^0 - 1,8$, $Fe^{3+} - 1,9$; $Ti^0 - 1,54$; $Ti^{4+} - 1,60$; $V^0 - 1,63$; $V^{5+} - 1,80$; для Mn при изменении его формальной валентности от II до VII ЭО меняется от 1,4 до 2,5.

Анионы: $O^0 (3,50)$, а для иона $O^{2-} - 2,96$; $F^0 - 4,00$, а для иона $F^- - 3,31$.

Не только атом или ион, но и любое соединение обладает электроотрицательностью или способностью притягивать к себе электроны.

При расчете электроотрицательности сложного соединения рекомендуется вычислять среднегеометрическую величину ЭО из электроотрицательностей атомов, образующих это соединение. Например, для соединений типа $A_nB_mC_k\dots$ расчет проводят по следующему уравнению:

$$\text{ЭО}_{\text{соед}} = (\text{ЭО}_A^n \cdot \text{ЭО}_B^m)^{1/(n+m)} \quad (2.27)$$

В качестве примера вычислим $\text{ЭО}_{\text{соед}}$ некоторых минералов, например, форстерита Mg_2SiO_4 , который является сложным кристаллическим соединением. Приняв $\text{ЭО}(Mg) = 1,2$; $\text{ЭО}(Si) = 1,8$; $\text{ЭО}(O) = 3,5$, находим, что

$$\text{ЭО}_{\text{соед}} = (1,2^2 \times 1,8 \times 3,5^4)^{1/7} = 2,38.$$

В случае циркона $ZrSiO_4$ с параметрами $\text{ЭО}(Zr) = 1,4$, $\text{ЭО}(Si) = 1,8$ и $\text{ЭО}(O) = 3,5$ находим $\text{ЭО}_{\text{соед}} = (1,4 \times 1,8 \times 3,5^4)^{1/6} = 2,59$.

Для гроссуляра $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ с использованием $\text{ЭО}(Ca) = 1,0$, $\text{ЭО}(Al) = 1,5$, $\text{ЭО}(Si) = 1,8$ и $\text{ЭО}(O) = 3,5$ находим $\text{ЭО}_{\text{соед}} = 2,38$.

Электроотрицательность зависит и от типа гибридизации атома, например, в органической молекуле. Это следует из того, что энергия ионизации s – электрона больше, чем p – электрона, так как s – электрон сильнее притягивается к ядру. Это означает, что чем больше s – характер гибридной sp – орбитали, тем больше будет эффективная электроотрицательность атома, на котором образуется эта орбиталь. Таким образом, электроотрицательность атома углерода в ацетилене (sp – гибридизация) больше, чем в метане, где углерод имеет гибридные sp^3 – орбитали, т.е. $\text{ЭО}=3,2 (sp) > \text{ЭО}=2,8 (sp^2) > \text{ЭО}=2,5 (sp^3)$. Этим объясняются кислотные свойства ацетилена, например, легкость, с которой один из его атомов водорода может быть замещен натрием.

Введение понятия электроотрицательности оказалось полезным для понимания, объяснения и даже прогнозирования многих свойств, касающихся распределения заряда в ковалентной связи, оценки степени ее ионности и ковалентности в отдельных молекулах и кристаллах, прогнозирование природы связей в молекулярной системе, энергии диссоциации твердых тел и т.д.

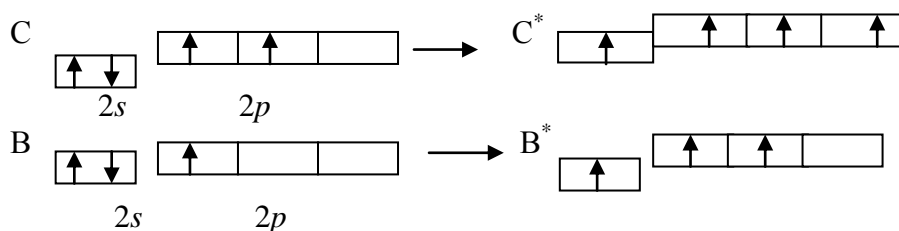
Основное и возбужденное состояния атома. Валентность элемента в основном состоянии по методу валентных связей определяется числом неспаренных электронов. Для s - и p -элементов – валентными являются электроны внешнего слоя.

Для d - и f -элементов – валентными являются s -электроны внешнего слоя и предвнешнего d -слоя или f -электроны второго с конца слоя.

Электронная конфигурация атома, которой соответствует положение элемента в Периодической системе, характеризует основное состояние атома (т.е. состояние с минимальной энергией). Возбужденное состояние (обозначается, как Ξ^*) – это более высокое энергетическое состояние атома с иным распределением электронов в пределах одного энергетического уровня. Оно достигается в результате распаривания электронов и перехода их на более высокие свободные энергетические подуровни в результате подвода энергии извне (нагрев, облучение).

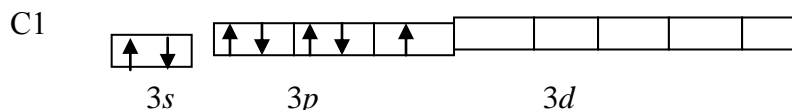
Процесс распаривания электронов требует определенной затраты энергии (ΔE), и, казалось бы, он не выгоден. Но для учета энергетических соотношений нужно рассмотреть весь баланс образования связей. Дело в том, что при переходе одного из электронов $2s$ - в состояние $2p$ - получается состояние атома, в котором он может образовать уже не две, а четыре связи. При образовании химической связи обычно выделяется энергия, поэтому появление двух новых валентностей приводит к выделению дополнительной энергии, которая превосходит энергию ΔE затраченную на распаривание $2s$ -электронов. Энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, как правило, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей.

Например: С, В, С1:

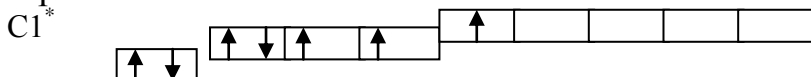


Для перевода одного из s – электронов бора из спинспаренного состояния в p - состояние с тем же значением главного квантового числа требуется очень небольшая энергия (0,17 кДж/моль). Для его аналога Al, на такой же переход, затрачивается 1,34 кДж/моль.

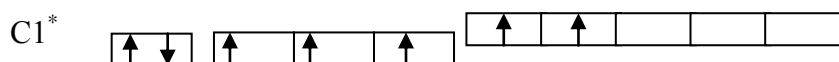
Атом хлора в основном состоянии имеет следующую электронную конфигурацию:



При определенных затратах энергии атом хлора может быть переведен в возбужденное состояние, характеризующееся тремя, пятью и семью неспаренными электронами:



Степень окисления (+3) атом хлор проявляет в хлористой кислоте $HC1O_2$.



В этом случае затраты энергии настолько велики, что не могут быть компенсированы энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Поэтому и не существует соединений с переменной валентностью кислорода, лития или неона.

2.11. СТРОЕНИЕ АТОМА И МАГНЕТИЗМ

Магнитные свойства вещества определяются его атомной структурой и зависят от того, обладают ли атомы вещества постоянным магнитным моментом. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что магнетизм атома порождается тремя причинами:

1. Наличием у электрона спинового магнитного момента, который связан с соответствующим механическим моментом электрона, вращающегося вокруг собственной оси.
2. Орбитальным движением электронов вокруг ядра атома, создающим орбитальный магнитный момент.
3. Магнитным моментом атомного ядра, который создается спиновыми моментами протонов и нейтронов.

Спиновый магнитный момент ядра из-за его большой массы, составляет 1/1000 спинового магнитного момента электрона, поэтому можно считать, что элементарными носителями магнитных моментов в веществах являются электроны.

В атоме, содержащем несколько электронов, результирующий магнитный момент определяется количеством неспаренных электронов. Если таковые есть, то атом обладает магнитным моментом. Если все электроны спарены, то результирующий спиновый магнитный момент атома равен нулю.

Магнетизм атома характеризуют магнитным моментом $M_{ат}$, который создается электронами атома. Каждый электрон, вращаясь вокруг ядра, образует микроскопический замкнутый ток, который индуцирует магнитный момент. Этот момент называется орбитальным, обозначается $M_{орб}$ и изображается в виде вектора, направленного перпендикулярно площади орбиты (рис.2.19).

Орбитальный магнитный момент электрона зависит от побочного (орбитального) квантового числа l :

$$M_{орб} = eh/(4\pi m) \cdot \sqrt{l(l+1)} \quad (2.28)$$

где e и m – заряд и масса электрона соответственно; h – постоянная Планка.

Величина $eh/(4\pi m)$ является единицей магнитного момента и называется *магнетроном Бора*, который для одного электрона имеет значение $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ и обозначается как μ_s .

Орбитальным магнитным моментом обладают все электроны, кроме тех, у которых $l = 0$, т.е. $M_{орб}$ имеют p -, d - и f - электроны.

Известно, что каждый электрон обладает своеобразным собственным моментом, который связан с вращением электрона вокруг собственной оси и его называют *спиновым* и обозначают $M_{\text{сп}}$. В одноэлектронном атоме сумма векторного сложения $M_{\text{орб}}$ и $M_{\text{сп}}$ определяют атомный магнитный момент $M_{\text{ат}}$.

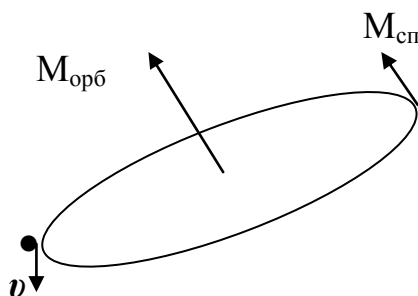


Рис. 2.19. Схематическое изображение орбитального $M_{\text{орб}}$ и спинового $M_{\text{сп}}$ магнитных моментов одноэлектронного атома

Величина $M_{\text{сп}}$ зависит от спинового квантового числа s и для одного электрона равна:

$$M_{\text{сп}} = 2\sqrt{s(s+1)}. \quad (2.29)$$

Для атома или иона, имеющих n неспаренных электронов, спиновый магнитный момент составляет:

$$M_{\text{сп}} = eh/(4\pi m) \cdot \sqrt{n(n+2)}. \quad (2.30)$$

или

$$M_{\text{сп}} = \mu_s \cdot \sqrt{n(n+2)}. \quad (2.31)$$

Таким образом, если в атоме имеются неспаренные электроны, то такой атом имеет собственный магнитный момент.

Отсюда все вещества делятся на парамагнетики и диамагнетики. Парамагнетики это вещества, которые втягиваются в магнитное поле, а диамагнитные, наоборот, выталкиваются из него.

Диамагнетиками являются все атомы и ионы, имеющие полностью заполненные электронами s , p , d и f -подуровни. Соединения, состоящие из диамагнитных ионов, в жидком и кристаллическом состояниях также диамагнитны.

Парамагнетики это вещества, у которых атомы, ионы или молекулы имеют собственный магнитный момент за счет наличия одного или нескольких неспаренных электронов. В таких веществах в отсутствие внешнего поля магнитные моменты всех частиц ориентированы беспорядочно и намагниченность парамагнетиков равна нулю. Под действием внешнего поля магнитные моменты ориентируются по направлению внешнего поля.

В табл. 2.8 приведены магнитные моменты ионов d -элементов четвертого периода.

Таблица 2.8

**Вычисленные и экспериментально найденные магнитные моменты ионов
d-элементов четвертого периода Периодической системы**

Ион	Число <i>d</i> -электронов		μ_s , магнетроны Бора	
	всего	неспаренных	расчет	эксперимент
Sc ³⁺	0	0	0	0
Ti ³⁺	1	1	1,73	1,75
Ti ²⁺	2	2	2,83	2,76
V ²⁺	3	3	3,87	3,86
Cr ²⁺	4	4	4,90	4,80
Mn ²⁺	5	5	5,92	5,96
Fe ²⁺	6	4	4,90	5,3
Co ²⁺	7	3	3,87	4,7
Ni ²⁺	8	2	2,83	3,1
Cu ²⁺	9	1	1,73	2,0
Zn ²⁺	10	0	0	0

В многоэлектронном атоме картина, связанная с магнитными моментами, более сложна. Электронный остов атома может включать *s*, *p*, *d* и *f* – подуровни. В первом из них, ближайшем к атомному ядру *s*-подуровне, содержится один или два электрона со спинами, направленными антипараллельно (рис.2.20), во второй, *p*-оболочке, в пределе, может находиться шесть электронов со спинами, направленными так, как показано на рис.2.20. В результате в *s*- и *p*-оболочках возникает компенсация электронных спиновых моментов и они не имеют магнитного момента.

В следующих, более удаленных от ядра *d*- и *f*-оболочках при полном заполнении электронами должно содержаться соответственно 10 и 14 электронов и их суммарный магнитный момент будет тоже равен нулю. Но, у большинства атомов эти оболочки полностью не заполняются (см., например, рис.2.20). Из рисунка видно, что в *d*-оболочке до полного заполнения не хватает пяти электронов, а в *f*-оболочке – семи электронов. Поэтому в атомах с незаполненными *d*- и *f*-оболочками возникают значительные по величине атомные магнитные моменты $M_{ат}$.

Отсюда следует, что наибольший спиновый магнитный момент у *d*-металлов возникает тогда, когда все пять *d*-электронов имеют одинаковую направленность и соответственно одинаковые спиновые магнитные моменты $M_{сп}$ (Mn $3d^54s^2$; Tc $4d^54s^2$, Mo $4d^54s^1$), а противоположно направленные магнитные моменты на *d*-подуровне отсутствуют.

В *f*-оболочках однонаправленных спиновых магнитных моментов $M_{сп}$ в пределе может быть семь. Ясно, что атомы с незаполненной *f*-оболочкой могут обладать очень большим магнитным моментом, превосходящим атомы с незаполненной *d*-оболочкой.

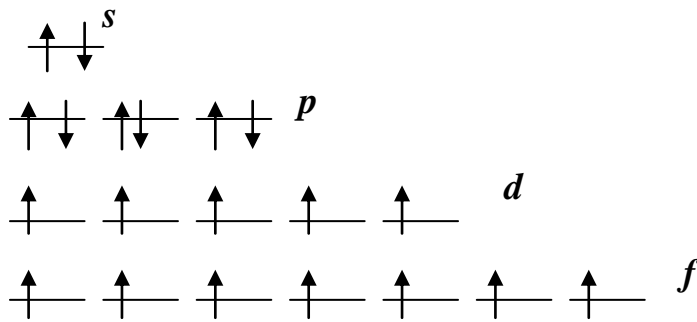


Рис. 2.20. Полностью заполненные электронные s - и p – подуровни и не до конца заполненные электронами d - и f - подуровни многоэлектронного атома

До сих пор были рассмотрены магнитные свойства отдельных атомов с незаполненными d - и f -оболочками. При «связывании» атомов в кристаллическую решетку их магнитные свойства, как правило, меняются. Это связано с тем, что электрические поля кристалла, возникающие за счет наличия положительно и отрицательно заряженных ионов в узлах решетки (ионная решетка) или положительных ионов (металлическая решетка), воздействуют на электронные орбиты, как бы «замораживая» их, в результате чего суммарный орбитальный момент становится равным нулю.

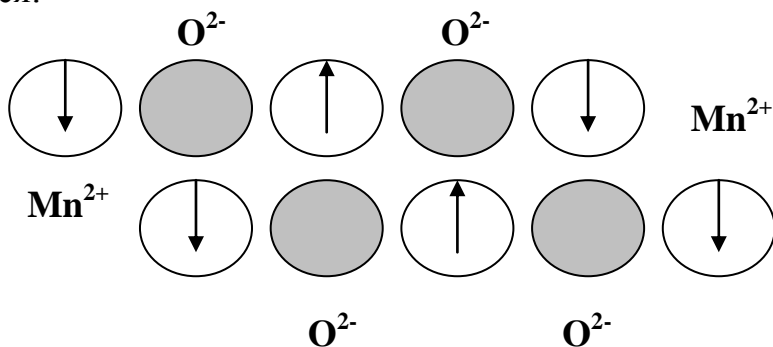
Это явление характерно для атомов группы Fe, так что магнетизм кристаллов, в которые входят эти атомы, почти полностью обусловлен спиновыми магнитными моментами.

Напротив, в кристаллах редкоземельных веществ "замораживание" M_{orb} ничтожно мало и магнетизм обусловлен и спиновыми, и орбитальными моментами, т. е. магнетизм редкоземельных кристаллов сильнее, чем у тех, в которые входят атомы группы железа. Причина того, что электрические поля в редкоземельных кристаллах мало влияют на M_{orb} , состоит в том, что f -оболочка в редкоземельных атомах лежит в глубине атома, а сверху размещены другие электронные оболочки, которые экранируют действие внешних электрических полей на f -оболочку.

В очень большом числе кристаллов, содержащих атомы переходных элементов, возникает явление магнитного упорядочения – самопроизвольная ориентация атомных магнитных моментов $M_{ат}$ (самопроизвольная в том смысле, что эта ориентация происходит без участия внешнего магнитного поля H , но под действием эффективного поля, создаваемого самой кристаллической решеткой). Если магнитные моменты $M_{ат}$ ориентируются параллельно друг другу (рис. 2.21,а), возникает *ферромагнетизм*.

Ферромагнетизм - это совокупность магнитных явлений в кристаллических веществах, главная особенность которых самопроизвольная намагниченность за счет не до конца заполненных электронных оболочек, приводящая к параллельности спинов, находящихся на орбиталях электронов. Ферромагнетиками являются железо, никель, кобальт их сплавы. К ним также относятся некоторые оксиды (Fe_3O_4 , CrO_2), нитриды (Mn_4N), интерметаллиды ($SmCo_5$, $CrTe$), большинство редкоземельных элементов и их сплавов.

Если магнитные моменты $M_{ат}$ располагаются антипараллельно друг другу, то возникает антиферромагнетизм (коллинеарный – векторы, лежащие на одной прямой) (рис. 2.21,б). Чаще всего это обнаруживается у кристаллов, в которых между ионами, обладающими магнитными моментами, находятся ионы, не имеющие магнитных моментов. Так, в кристалле MnO магнитный момент одного иона Mn^{2+} имеет направление, противоположное направлению магнитных моментов ближайших двух ионов Mn^{2+} , между которыми находится ион кислорода. В кристаллах типа MnO магнитные моменты электронов компенсируются:



Довольно часто наблюдается, так называемый, неколлинеарный антиферромагнетизм. В силу особых свойств симметрии кристаллов, в которых он возникает, моменты $M_{ат}$ могут быть повернуты на некоторый малый угол; такая структура суммарно должна давать малый магнитный момент – ΔM (рис. 2.21,в). Это явление получило название, "слабого" ферромагнетизма.

Имеются еще и ферримагнетики при устойчивой антипараллельной ориентации спиновых магнитных моментов, при которой отсутствует их взаимная компенсация, т.е. возникает результирующая самопроизвольная намагниченность кристалла (рис.2.21,г). Обычно это наблюдается в кристаллах, имеющих две или несколько подрешеток (когда решетка одного вещества внедряется в решетку второго вещества или когда часть основных атомов решетки замещается на другие атомы, которые формируют свою подрешетку в кристалле). Это вещества со структурой шпинели $MeO \cdot Fe_2O_3$ (Me – это двухвалентный металл, например, никель, цинк, кобальт, марганец) или со структурой граната $3Me_1O \cdot 5Fe_2O_3$ (Me_1 –редкоземельный металл: неодим, самарий, европий, гадолиний и другие).

Типичные представители ферримагнетиков - *ферриты* - шпинели, сплавы железа с углеродом, кремнием, лантаноидами, марганцем и фосфором. Из ферритов изготавливают ферритовые антенны для транзисторных радиоприемников и радиопеленгаторов, запоминающие устройства в компьютерах, сердечники в импульсных трансформаторах напряжения и многие другие устройства.

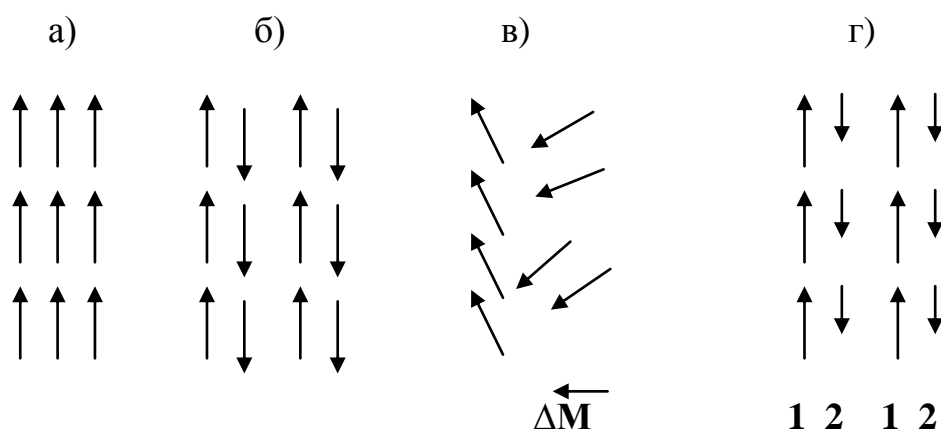


Рис. 2.21. Типы магнитного упорядочения:

a - ферромагнитное; *б* - антиферромагнитное – коллинеарное; *в* - антиферромагнитное – неколлинеарное; *г* - ферримагнитное упорядочение с нескомпенсированными атомными магнитными моментами; 1 и 2 - различные магнитные подрешетки единого кристалла

Ферромагнетики типа железа состоят из кристаллитов малых размеров, которые имеют доменную структуру, когда в каждом отдельном кристаллите размером до десятков микрон имеется определенная направленность атомных магнитных моментов (стрелки на рис. 2.22). В отсутствие внешнего магнитного поля результирующий магнитный момент всех доменов равен нулю. При наложении внешнего поля домены поворачиваются по направлению этого поля.



Рис. 2.22. Электронно-микроскопическое изображение доменной структуры пермаллоя - сплава никеля с железом

Возникает вопрос: что это за эффективное поле в кристаллической решетке, которое приводит к явлению магнитного упорядочения? Это так называемое "обменное" поле. Оно возникает между соседними магнитными атомами в результате взаимодействия их *d*-электронов (в случае металлов и соединений группы железа) и *f*- электронов (в случае редкоземельных веществ).

Однако это не простое кулоновское взаимодействие электронов - это квантовое электростатическое взаимодействие. Обменным его назвали потому, что в процессе взаимодействия электроны соседних атомов как бы обмениваются местами. В результате этого взаимодействия спиновые магнитные моменты в этих оболочках ориентируются параллельно друг другу.

Величину обменной энергии данного ферро- или ферромагнетика можно оценить по величине температуры, при которой магнитное упорядочение разрушается тепловым движением. Эта температура называется *точкой Кюри* (T_K).

Выше температуры Кюри ферромагнетик ведет себя как обычное парамагнитное вещество, у которого атомные магнитные моменты разупорядочены и суммарный магнитный момент равен нулю.

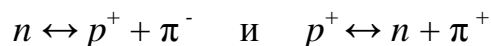
2.12. СТРОЕНИЕ АТОМНЫХ ЯДЕР. ИЗОТОПЫ

Согласно современным представлениям, атомные ядра состоят из протонов, нейтронов и других частиц (кварков, мезонов, мюонов и т.д.). Последние для наших целей не представляют интереса, и нами рассматриваться не будут.

Будем считать, что ядро атома состоит из незаряженных нейтронов (n) и положительно заряженных протонов (p). Нейтроны вместе с протонами являются корпускулярными составными частями атомных ядер. Массы нейтрона и протона одинаковы и равны $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Масса электрона в 1836 раз меньше и равна $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг. Заряды протона и электрона отличаются знаком и равны $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Наличие у нейтрона магнитного момента для исследователей оказалось неожиданным, так как считалось, что это элементарная частица, которая не имеет заряда. Оказалось, что нейтрон только относительно элементарен: внутри его имеется отрицательно заряженное «ядро», окруженное оболочкой, состоящей из положительных мезонов.

Протон и нейтрон в ядре не независимы друг от друга. В атомных ядрах, с помощью отрицательно или положительно заряженных π -мезонов (открыты в 1947 году), они непрерывно превращаются друг в друга по реакциям [24]:



Это превращение в атомных ядрах происходит непрерывно и является причиной сил, действующих между нуклонами (так называемые обменные силы).

Таким образом, протон и нейтрон представляют собой два различных состояния частицы одного и того же вида – нуклона.

Нуклоны в атомных ядрах, несмотря на отталкивание положительно заряженных протонов друг от друга, очень сильно связаны между собой. Об этом свидетельствует высокая стабильность ядер и тот факт, что для расщепления ядра требуется чрезвычайно высокая энергия (до нескольких МэВ), в миллионы раз превосходящая энергию химических реакций (< 10 эВ).

Сила, связывающая нуклоны, не идентична силе всемирного тяготения. Как показывают расчеты, если бы действовала только эта сила, ядро распалось бы вследствие электростатического отталкивания протонов. Ядерные силы имеют отличную от кулоновских и гравитационных сил природу. Они подчиняются совершенно другим законам. Эти силы очень велики и действуют на ничтожно малых расстояниях между нуклонами, но резко падают с увеличением этого расстояния, а при $l > 10^{-13}$ см исчезают совсем.

Сила притяжения между двумя протонами точно равна силе притяжения двух нейтронов или протона и нейтрона, находящихся на одинаковом расстоянии, что свидетельствует о том, что ядерные силы не зависят от заряда.

Ядра, состоящие только из одних протонов (двух или нескольких), неизвестны. Это означает, что сила притяжения не может скомпенсировать отталкивание двух заряженных протонов. Следовательно, нейтрон в атомном ядре играет роль как бы связки, повышая силу притяжения и не меняя силу отталкивания.

Волновой характер атомного ядра не проявляется в такой степени, как у электрона: длина волны, соответствующая самому малому атомному ядру, состоящему из одного протона и имеющего массу, в 1836 раз большую массы электрона, составляет порядка 10^{-11} см, т.е. на 3–4 порядка меньше размеров атомов и молекул. Поэтому атомное ядро можно рассматривать как механически локализованный (материальный) объект.

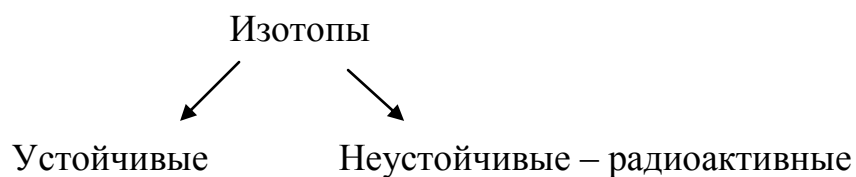
Массовое число атома определяется суммой: $A = \Sigma n + \Sigma p$. Поскольку массы атомов имеют порядок 10^{-27} кг, то оперировать такими величинами в технических и других расчетах трудно. Поэтому за 1 а.е.м. (атомная единица массы) была принята величина, равная $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Поскольку один элемент отличается от другого только числом протонов и нейтронов, то в относительных единицах мы имеем целочисленные значения. Например, углерод имеет вес, равный 12, азот – 14, натрий – 23, свинец – 204 и т.д.

Таким образом, атомные массы элементов, указанные в Периодической системе, приведены в а.е.м. За атомную единицу массы (а.е.м.) принята 1/12 часть массы нейтрального атома углерода, имеющего массовое число, равное 12.

Между образующими ядро частицами действуют два вида сил: электростатические силы взаимного отталкивания положительно заряженных протонов и силы притяжения между всеми частицами, входящими в состав ядра, называемые *ядерными силами*. Не всякое сочетание протонов с нейтронами устойчиво. Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, т.е. содержат одинаковое число протонов, но число нейтронов может быть различным. Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра, но разным числом нейтронов (а значит, разным массовым числом), называются *изотопами*.

Химические свойства изотопов одного и того же элемента приблизительно одинаковы, а физические свойства могут отличаться заметно и по этой при-

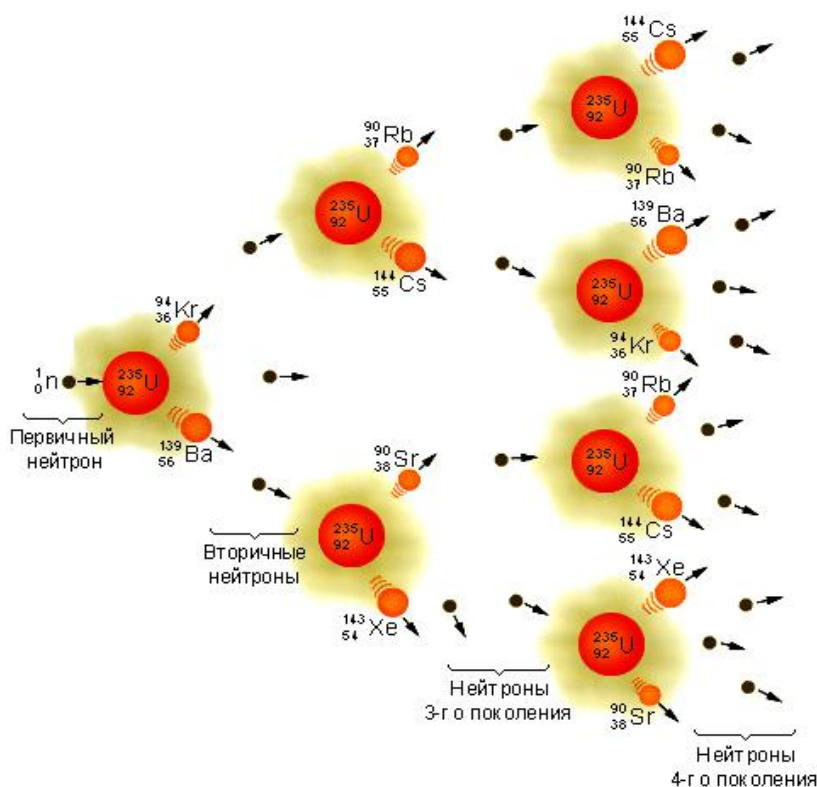
чине изотопы, как правило, разделяют, используя физические методы.



В настоящее время известно 118 химических элементов, а с учетом изотопов, число индивидуальных атомов значительно больше, например, ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O ; ^{233}U , ^{235}U , ^{239}U . Этим и объясняются значительные отклонения атомных масс многих элементов от целочисленных величин. Так, природный хлор на 75,53% состоит из изотопа ^{35}Cl и на 24,47% из изотопа ^{37}Cl , в результате чего средняя атомная масса Cl равна 35,453 г/моль.

Природный уран состоит из 99,3% ^{238}U и на 0,7% из ^{235}U . Для атомных реакторов уран обогащают ^{235}U до 3-7%. В реакторе идет реакция радиоактивного распада с выделением в каждом элементарном акте деления до трех нейтронов, которые вновь вступают во взаимодействие с ураном, вызывая цепную реакцию, сопровождающуюся выделением большого количества энергии.

Для осуществления цепной реакции необходимо, чтобы так называемый коэффициент размножения нейтронов (K) был больше единицы. Другими словами, в каждом последующем поколении нейтронов должно быть больше, чем в предыдущем. При $K = 1$ число нейтронов, участвующих в делении ядер, остается неизменным, реакция протекает стационарно, имеет управляемый характер.



При $K > 1$ число нейтронов увеличивается, интенсивность реакции возрастает и при $K > 1,006$ может принять неуправляемый характер, если характер деления не регулировать. В атомных реакторах управляемый характер осуществляется с помощью специальных регулирующих стержней – поглотителей нейтронов. При $K = 1,01$ происходит ядерный взрыв.

Радиоактивные изотопы характеризуются периодом полураспада – временем, когда $\frac{1}{2}$ количества атомов вещества распадется. Например, период полураспада ^{90}Sr (стронций) составляет 29 лет. Если взять ^{90}Sr 10 г, то через 29 лет останется только 5 г этого изотопа. Период полураспада характеризует относительную устойчивость изотопа и для разных изотопов колеблется от долей секунды до сотен тысяч лет. Устойчивость радиоактивных элементов определяется соотношением числа n и p .

Как правило, чем больше число нейтронов, тем более устойчив тот или иной элемент. Это связано с тем, что нейтроны выполняют как бы роль диэлектрической прослойки между положительно заряженными протонами, уменьшая силы отталкивания между ними.

Установлено, что масса ядра всегда меньше, чем алгебраическая сумма масс протонов и нейтронов, входящих в его состав. Разность между этими величинами называется *дефектом массы*.

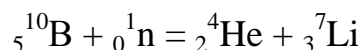
Для атома гелия, имеющего в ядре два протона и два нейтрона, атомная масса равна 4,001 а.е.м., тогда как сумма масс протонов и нейтронов составляет 4,031 а.е.м., т.е. дефект массы составляет 0,03 а.е.м.

По теории относительности Эйнштейна дефект массы равен энергии ($\Delta E = \Delta mc^2$), которая освобождается при образовании ядра атома из свободных протонов и нейтронов и характеризует устойчивость атомных ядер.

При образовании одного моля ядер гелия из свободных нейтронов и протонов, выделяется энергия в количестве $3 \cdot 10^{12}$ Дж. Для сравнения укажем, что для разрыва химических связей в одном моле воды требуется всего $9 \cdot 10^5$ Дж.

Очевидно, средняя энергия связи между элементарными частицами в ядре атома в миллионы раз превышает энергию химической связи. По этой причине в химических реакциях сами атомы никаких изменений не претерпевают.

Многие элементы, образовавшиеся на стадии становления Вселенной, со временем количественно уменьшаются за счет взаимодействия с элементарными частицами. Так, например, относительно невысокое содержание бора в земной коре ($6 \cdot 10^{-4} \%$) объясняется легкостью взаимодействия его ядер с нейтронами:



В наших знаниях о природе присутствует фундаментальный вопрос: есть ли предел Периодической таблицы элементов, за которым ядерная материя не способна существовать как совокупность протонов и нейтронов, составляющих ядра атомов? От ответа на этот вопрос зависят наши представления не только о природе ядерных сил и взаимодействиях в микромире, но и космологические представления об устройстве Вселенной и её раннем развитии.

Синтез новых элементов всё с большим и большим атомным номером приближает ученых к ответам на кардинальные вопросы человеческого знания о природе. Изучение свойств различных ядер показало, что энергия E , сосредоточенная в ядре, возрастает по мере увеличения его массы, а следовательно, повышает неустойчивость ядер. Но на плавной с первого взгляда зависимости E от m были обнаружены нерегулярности в стабильности при определенных числах протонов или нейтронов, составляющих ядро. Эти числа 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 были названы "магическими". Эксперимент показывал, что ядра с магическим числом нейтронов или протонов отличаются повышенной стабильностью, эти ядра являются как бы более плотно упакованными, их радиоактивные свойства резко отличаются от соседних ядер. Особенно резко это проявлялось у "дважды магических" ядер, т.е. с магическим числом как протонов (Z), так и нейтронов (N), например, кальций-40 ($Z=20, N=20$) и свинец-208 ($Z=82, N=126$).

Для объяснения этого явления физики-теоретики провели аналогию с электронной структурой атома, в котором электроны, вращаясь вокруг атомного ядра, образуют оболочечную структуру. Было сделано предположение, что магические числа в ядре являются неким аналогом замкнутых электронных оболочек в атоме. Так, в 1949 г. появилась оболочечная модель ядра, которая стала применяться и к тяжелым ядрам. Например, было предсказано существование для протонов магического числа $Z=114$. Соответственно, в этой области ядер следует ожидать появление острова стабильности элементов, не подвергающихся самопроизвольному распаду. Предположения физиков интенсифицировали работы по синтезу новых трансурановых элементов путем последовательного захвата ядер других элементов ядрами-мишенями, что приводило к увеличению массы атомного ядра вновь синтезированного элемента. Результатом этих работ является открытие элементов с $Z = 93 \div 118$.

Гипотетически возможны элементы с атомными номерами до 170. Однако граница существования элементов, по-видимому, намечается значительно раньше. Причина - нестабильность ядра. На карте изотопов, ядра которых содержат разное число протонов и нейтронов, стабильные элементы встречаются только до свинца и висмута (рис.2.23). Более тяжелые элементы располагаются на небольшом "полуострове стабильности". Из этих элементов только торий и уран обнаружены на Земле. Элементы тяжелее урана, образовавшиеся когда-то в процессе формирования Вселенной, не дожили до наших дней из-за распада. Сегодня их можно получить только искусственным способом.

На карте изотопов (рис.2.23) представлено 287 стабильных изотопов 92-х химических элементов, входящих в Периодическую систему элементов. Они как бы образуют узкий материк, который окружен нестабильными изотопами, претерпевающими различные виды радиоактивного распада.

По мере удаления от берегов материка время жизни радиоактивных изотопов уменьшается до того предела, когда ядро, как совокупность определенного числа протонов и нейтронов, уже не может существовать как нечто целое.

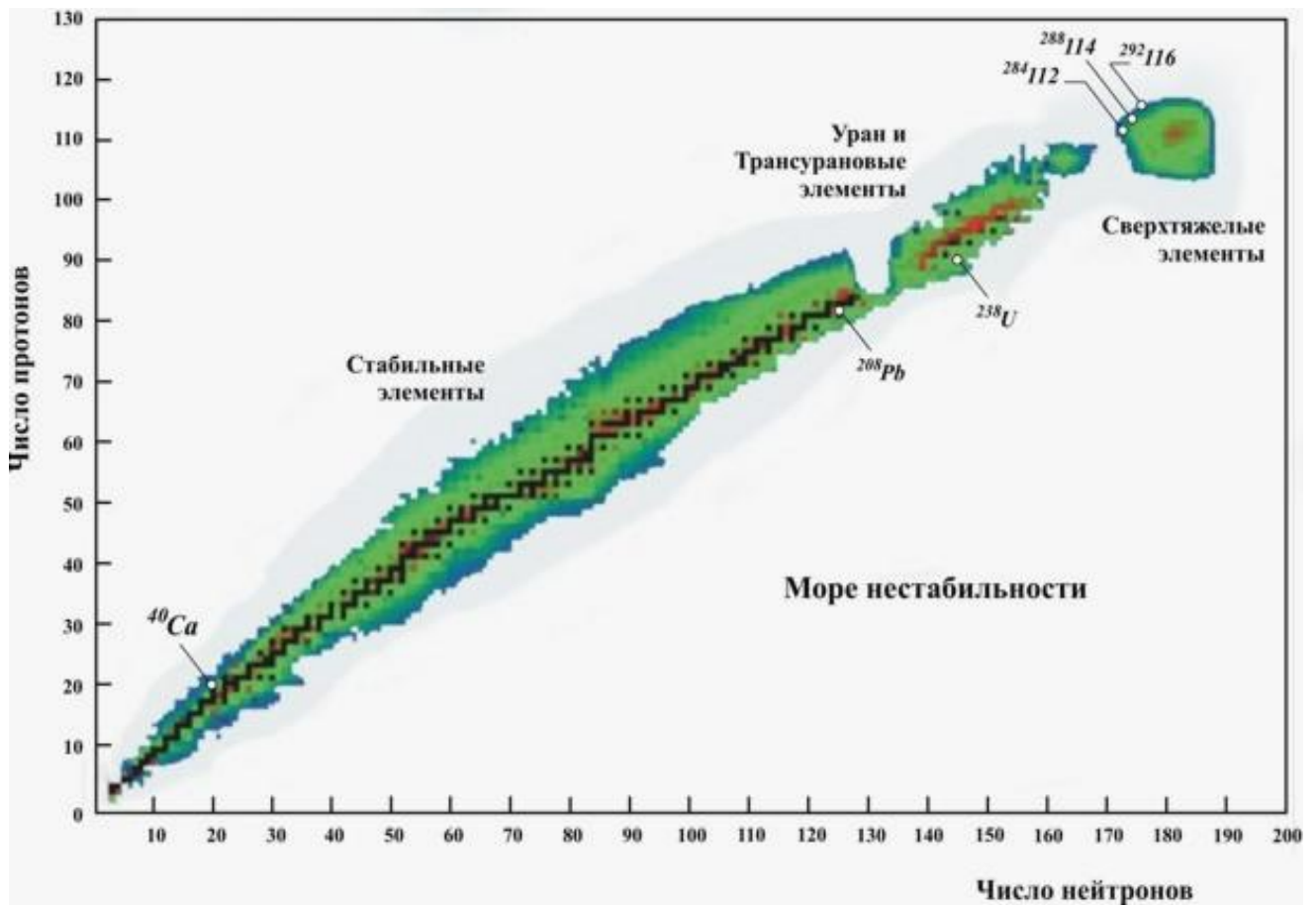


Рис. 2.23. Карта изотопов

Как только на карте изотопов мы продвигаемся за уран, время жизни ядер резко сокращается: от урана ($Z=92$) до фермия ($Z=100$) стабильность ядер падает на двадцать с лишним порядков.

Таким образом, вопрос о пределах существования элементов, которые определяются стабильностью ядер, в настоящее время пока остается открытым.

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

«Не зная природу взаимодействия атомов в веществе, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования, их состав, строение и реакционную способность»

Н.С. Ахметов

«Химическая связь является основной и самой плодотворной концепцией химии»

Е.М. Шусторович

3.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ

Ранее было показано, что в атомах и молекулах нет ничего, кроме положительно заряженных атомных ядер и окружающих ядра отрицательно заряженных электронов, которые при сближении атомов должны отталкиваться друг от друга. Факт существования устойчивых молекул свидетельствует о том, что электронам все же удается создать силовое поле, отвечающее эффективному взаимному притяжению ядер.

Физическая устойчивость любой молекулы А-В основана на том, что объединение атомов А и В в молекулу сопровождается понижением энергии системы: $E_{\text{мол}} < E_{\text{а}} + E_{\text{в}}$.

Энергия молекулы может быть представлена суммой электронной, колебательной и вращательной энергий атомов, составляющих молекулу:

$$E_{\text{мол}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} . \quad (3.1)$$

При этом $E_{\text{эл}} > E_{\text{кол}} > E_{\text{вр}}$. Основной вклад в энергию связи в молекуле вносит электронная энергия, т.е. энергия взаимодействия электронов с ядрами, электронов и ядер между собой.

Если силы притяжения преобладают над силами отталкивания, потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается, в противном случае - повышается.

Устойчивому состоянию молекулы отвечает минимальное значение энергии и определенное относительное расположение ядер в пространстве, называемое *равновесной конфигурацией молекулы*. Равновесная конфигурация молекулы характеризуется равновесными расстоянием ($r_{\text{равн}}$) между атомами (длина связи) и энергией связи ($E_{\text{св}}$).

Проиллюстрируем это на примере образования молекулы H_2 (рис. 3.1). По мере сближения двух атомов водорода потенциальная энергия системы

понижается, поскольку электроны одновременно притягиваются к двум ядрам. Однако при очень малых межъядерных расстояниях ($r < r_{\text{равн}}$) потенциальная энергия вновь начинает повышаться вследствие возрастания отталкивания между ядрами. Следовательно, наблюдаемая длина связи устанавливается в результате того, что притяжение атомов друг к другу вследствие усиления перекрывания атомных орбиталей уравнивается силами отталкивания между ядрами и между электронами.

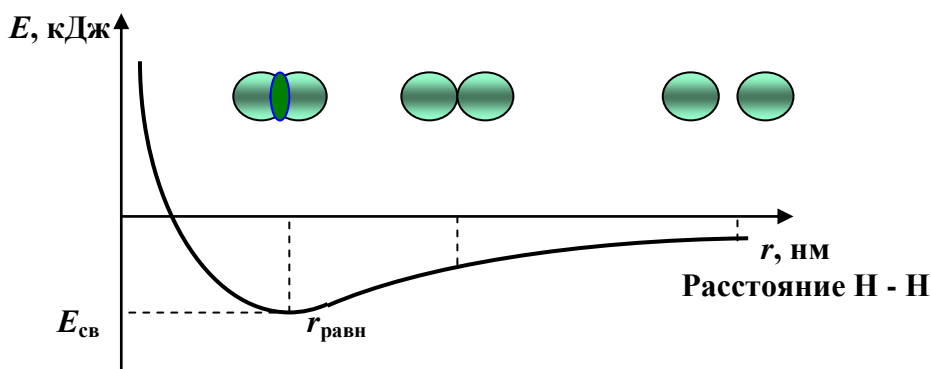
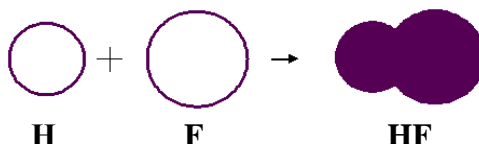


Рис. 3.1. Образование устойчивой молекулы H_2 в результате перекрывания атомных орбиталей водорода

Равновесное расстояние между атомами в молекуле всегда меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов. Продемонстрируем это на примере образования молекулы HF. Радиус атома водорода составляет 0,053 нм, атома фтора – 0,041 нм (сумма равна 0,094 нм), а расстояние между ядрами атомов в молекуле HF равно 0,092 нм.

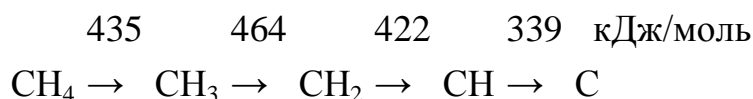


Таким образом, длина связи в молекуле – это расстояние между центрами ядер двух вступивших в химическую связь атомов.

Устойчивость двухатомной молекулы АВ к распаду на атомы характеризуется величиной энергии диссоциации молекулы, или прочностью связи А-В. В молекуле водорода энергия связи численно равна энергии, которую нужно затратить, чтобы разорвать связь $\text{H} - \text{H} = \text{H} + \text{H} - 432$ кДж.

Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения.

В молекулах состава AB_n последовательный отрыв атомов «В» сопровождается определенными затратами энергии. Например, значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана существенно различаются:



При этом энергия связи А–В определяется как средняя величина затраченной энергии на всех стадиях: $\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H}$; $\sum = 1660$ кДж/моль; $E(\text{C–H}) = 1660 / 4 = 415$ кДж/моль.

Энергия связи конкретной пары атомов, например С–Н, зависит от того, в какую молекулу она входит, но сами изменения этой энергии в разных молекулах невелики и в среднем равны 413 кДж/моль, что не слишком отличается от вычисленной для связи С–Н в молекуле CH_4 (415 кДж/моль). Это подтверждает предположение о том, что связывающие атомы электронные пары локализованы между атомами.

Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 400 кДж/моль (например, 942 кДж/моль для N_2), слабой – если ее энергия меньше 100 кДж/моль (например, 96, 73 и 69 кДж/моль для AsSe , HgBr и NO_2 соответственно). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие (например, 2 и 8 кДж/моль для Xe_2 и Hg_2). Прочность связи обычно уменьшается с увеличением ее длины (табл.3.1).

Одинарная связь всегда слабее, чем кратные связи – двойная и тройная – между теми же атомами.

Таблица 3.1

Значения длины и энергии связи у галогеноводородных кислот

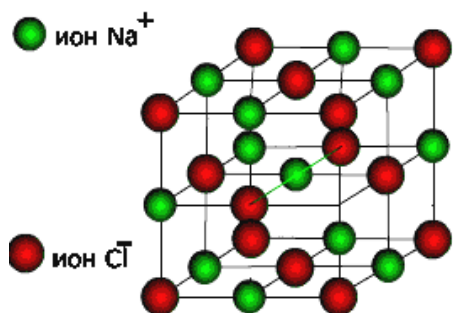
Соединение	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи, нм	0,092	0,128	0,141	0,160
Энергия связи, кДж/моль	565	431	364	217

Всего известно четыре основных вида химической связи: ионная, ковалентная, металлическая и водородная.

3.2. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь формируется за счет электростатических сил, существующих между частицами с зарядами противоположного знака, которые образуются за счет переноса одного или нескольких электронов от одного атома к другому. По теории Коссея (1916 г.) атом всякого элемента, вступая в соединение, теряя или присоединяя соответствующее число электронов, стремится приобрести электронную оболочку атома ближайшего по периоду (в Периодической таблице) благородного газа ns^2 или ns^2np^6 . В результате присоединения или потери электронов образуются анион или катион соответственно.

Так, например, для ионного кристалла NaCl, образование ионов Na^+ и Cl^-



из нейтральных атомов показывает, что атом натрия теряет электрон, а атом хлора его присоединяет. В результате этого образуются Na^+ ($2s^2 2p^6$ – оболочка Ne) и Cl^- ($3s^2 3p^6$ – оболочка Ar). Эти ионы формируют внутри кристалла правильную трехмерную структуру.

Ионы в кристалле находятся в равновесных положениях, поэтому силы кулоновского притяжения компенсируются силами отталкивания. Отталкивание обусловлено электростатическим отталкиванием электронных оболочек и ядер.

Следует констатировать, что идеальной ионной связи не существует. Даже в соединениях, которые обычно относят к ионным, не наблюдается полного перехода электронов от одного атома к другому. Электроны всегда частично остаются в общем пользовании. Причины этого явления будут приведены далее.

Так, например, связь во фториде лития на 80% ионная, а на 20% – ковалентная. По этой причине правильнее говорить о *степени ионности* химической связи.

Доминирующая роль ионной связи проявляется только в том случае, если взаимодействующие атомы (например, натрия и хлора) сильно отличаются энергиями ионизации и сродства к электрону.

Количественной оценкой *полярности* («ионности») связи могут служить эффективные заряды атомов. Атом более электроотрицательного элемента притягивает к себе электроны сильнее. Поэтому электроны оказываются ближе к нему, и он получает некоторый отрицательный заряд ($-\delta$), который называют *эффективным*, а у его партнера появляется такой же, но положительный заряд ($+\delta$).

Точная оценка эффективных зарядов затруднительна, так как разные методы приводят к несколько различающимся величинам, но приблизительные значения определены. Так, заряд натрия в NaCl равен $\delta = +0,75$, в хлориде, оксиде и сульфиде магния заряд магния равен $\delta = +1$, заряд алюминия в нитриде алюминия (AlN) равен $\delta = +1,25$.

Из изложенного следует, что для поваренной соли изображение молекулы с эффективными зарядами будет иметь вид: $\text{Na}^{+\delta} \text{Cl}^{-\delta}$ ($\text{Na}^{+0,75} \text{Cl}^{-0,75}$).

Это не противоречит тому факту, что в водном растворе существуют ионы Na^+ и Cl^- с целочисленными зарядами. В действительности эти ионы гидратированы, причем вся гидратированная частица $[\text{Na} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^+$ и $[\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ имеет целочисленный заряд, а внутри такой частицы заряд, как правило, перераспределяется.

В молекулах с идеализированной ионной связью эффективные заряды должны совпадать с зарядами ионов. Для всех других частиц они должны иметь дробные значения.

Полинг предложил выражение для зависимости между разностью электроотрицательностей $\Delta \text{ЭО}$ по Полингу и степенью ионности связи Δi (см. рис.3.2 и табл. 3.2) [21]:

$$\Delta i = 1 - \Delta c = 1 - \exp [-0,25 \cdot (\Delta \text{ЭО})^2] \quad (3.2)$$

В табл. 3.2. дано соотношение между разностью электроотрицательностей взаимодействующих атомов А и В и степенью ионности связи молекулы А-В.

Таблица 3.2

Разность электроотрицательностей атомов (по Полингу) и степень ионности связи

$\Delta \text{ЭО}$	Степень ионности связи, %	$\Delta \text{ЭО}$	Степень ионности связи, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Принято считать связь ионной, если разность электроотрицательностей $\Delta \text{ЭО} \geq 2,0$ (по шкале Полинга). Если $0 < \Delta \text{ЭО} < 2,0$, то связь ковалентная, полярная; при $\Delta \text{ЭО} = 0$ – связь ковалентная, неполярная.

Например, в оксиде натрия связь Na_2O [$3,44(\text{O}) - 0,93(\text{Na})$] = 2,51) связь на 80 % ионная; в оксиде Li_2O $\Delta \text{ЭО} = 2,4$ на 76 %; в CsF , в котором $\Delta \text{ЭО} = 3,3$ степень ионности составляет 97 %, а в бромиде магния MgBr_2 связь преимущественно ковалентная ($\Delta \text{ЭО} = 1,65$).

Таким образом, полного 100 % - ного смещения электронной плотности на атом с бóльшей ЭО не происходит. Это объясняется, в частности, взаимовлиянием зарядов образовавшихся ионов на электронные оболочки друг друга, т.е. их *взаимной поляризацией*.

Из табл. 3.2 видно, что разделение связи на ионную и полярную ковалентную в какой-то мере условно. Любая полярная молекула является аналогом электрического диполя (рис. 3.3).

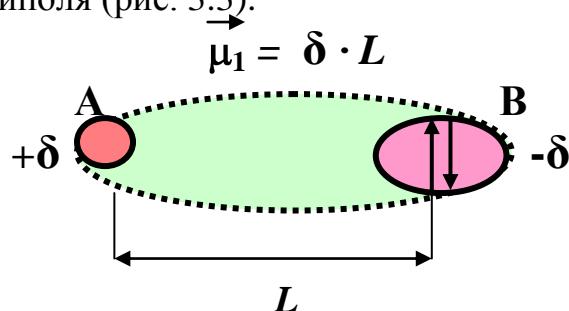


Рис. 3.2. Схема образования полярной молекулы АВ и ее дипольного момента

В физике электрический диполь характеризуется дипольным моментом:

$$\vec{\mu}_1 = q L, \quad (3.3)$$

где $q = ne$ – заряд; n – целое число; L – расстояние между центрами зарядов; $\vec{\mu}$ – вектор, направленный от (+) к (-).

Единицей измерения дипольных моментов служит Дебай (Д), равный $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл.м. Экспериментально установлено, что для большинства молекул дипольные моменты меньше величины, получаемой перемножением заряда (степени окисления) на длину связи.

Поскольку чисто ионной связи не существует, то дипольный момент молекулы $A^{+\delta}B^{-\delta}$ ($A^{+\delta}$ и $B^{-\delta}$ атомы с дробными, или эффективными зарядами) будет иметь следующий вид:

$$\vec{\mu}_2 = q_{\text{эфф}} L_1, \quad (3.4)$$

в этом уравнении $q_{\text{эфф}} = \delta ne$ – эффективный заряд атома в молекуле АВ; L_1 – расстояние между центрами зарядов в молекуле. $L_1 < L$ из-за более слабого электростатического взаимодействия между атомами вследствие уменьшения их заряда по сравнению с чисто ионным взаимодействием, когда заряды полностью разделены. Это и приводит к большей длине связи между взаимодействующими атомами.

Степень ионности (Δu), характеризующая долю вклада ионной связи в общую энергию химической связи, можно определить из уравнения:

$$\Delta u = q_{\text{эфф}} / q. \quad (3.5)$$

Тогда выражение для степени ковалентности (Δc) (доля вклада ковалентной связи) равно

$$\Delta c = 1 - \Delta u. \quad (3.6)$$

Для молекулы NaCl $\Delta \text{ЭО} = 2,23$ и, согласно данным табл. 3.2, это соответствует степени ионности связи $\Delta u \approx 75\%$ и степени ковалентности равной 25% ($\Delta c = 0,25$).

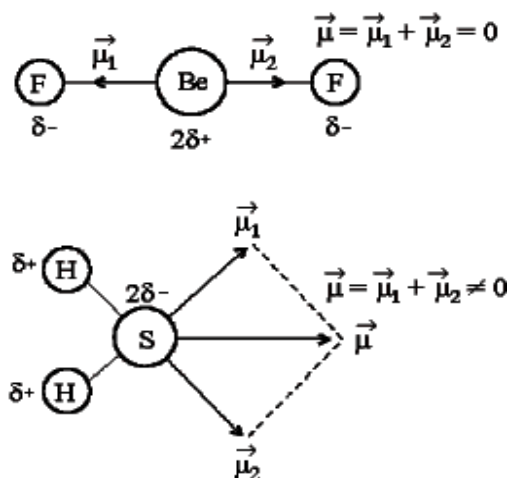


Рис. 3.3. Дипольные моменты неполярной молекулы BeF_2 и полярной - H_2S

Приближенно дипольный момент сложной молекулы определяется как векторная сумма дипольных моментов всех связей. Поэтому если молекула AB_n симметрична относительно линии каждой связи, суммарный дипольный момент такой неполярной молекулы, несмотря на полярность связей $A-B$, равен нулю (CH_4 , $SiCl_4$, SF_6 , $BeCl_2$, SO_3 , CO_2 , CS_2 , $BeCl_2$, BCl_3 , SiF_4 , PCl_5 , WF_6 и др.):

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i = 0. \quad (3.7)$$

Векторное сложение дипольных молекул связей в полярных молекулах показано на рис. 3.3 и 3.4. При этом необходимо учитывать, что неподеленные пары электронов, принимающие участие в гибридизации связей, вносят свой вклад в суммарный дипольный момент молекул, таких как H_2O , NH_3 , NF_3 , PH_3 , PCl_3 , SO_2 , NO_2 , COS , HCN , $TeCl_4$, IF_5 и т.д. (см. рис. 3.4).

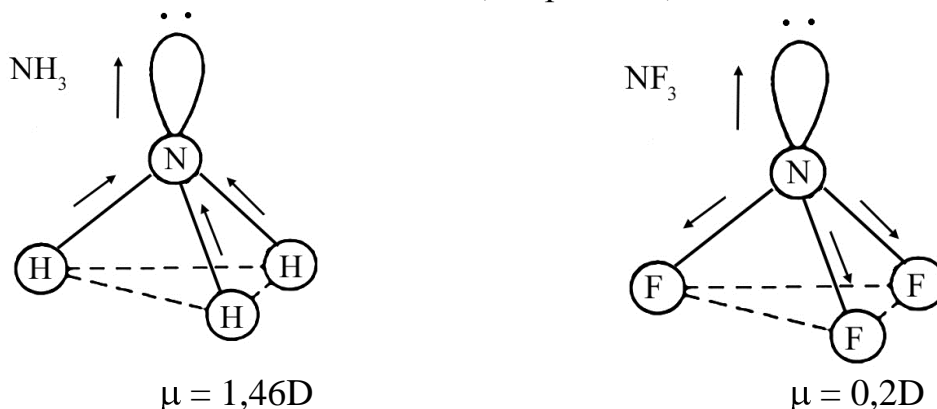


Рис. 3.4. Направление дипольных моментов связей в молекулах NH_3 и NF_3

В табл. 3.3 приведены значения электрических моментов диполей μ некоторых симметричных и несимметричных молекул.

Таблица 3.3

Электрические моменты диполей μ некоторых молекул

Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл.м	Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл.м	Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл.м
H_2	0	HBr	0,263	SO_2	0,53
N_2	0	HI	0,127	NH_3	0,494
CO	0,033	CO_2	0	PH_3	0,183
NO	0,023	H_2O	0,610	SO_3	0
HF	0,640	H_2S	0,340	BF_3	0
HCl	0,347	NO_2	0,097	CH_4	0

Зная экспериментальные значения момента диполя, можно рассчитать эффективные заряды атомов. В случае двухатомных молекул можно приближенно считать, что центры тяжести зарядов совпадают с центрами ядра, т.е. L равно межъядерному расстоянию или длине связи. Так, в молекуле HCl длина связи равна 0,127 нм.

Если бы HCl был чисто ионным соединением (q было бы равно заряду электрона), то его момент диполя был бы равен

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

Экспериментально измеренный момент диполя HCl равен $0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл.м, что составляет 18 % от рассчитанного значения в предположении ионного характера связи.

Таким образом, эффективные заряды на атомах H и Cl равны $\pm 0,18$ от абсолютного заряда электрона и связь в молекуле HCl имеет на 18 % ионный характер и, по своей сути, она близка к ковалентной.

Расчет эффективных зарядов на основе дипольных моментов и разностей электроотрицательностей для молекулы воды дает величины $H_2^{+0,34}O^{-0,68}$.

Далее приведены значения отрицательных эффективных зарядов на атомах кислорода в оксидах элементов III – периода, а также значения положительных эффективных зарядов в соединениях хрома:

Оксид.....	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Эффективный заряд...	-0,81	-0,42	-0,31	-0,23	-0,13	-0,06	-0,02
Соединения хрома.....	Cr ⁺² Cl ₂	Cr ⁺³ Cl ₃	K ₂ Cr ⁺⁶ O ₄	K ₂ Cr ₂ ⁺⁶ O ₇			
Эффективный заряд...	+1,9	+1,3	+0,2	+0,1			

Из приведенных рядов видно, что эффективный заряд на атоме кислорода в Cl₂O₇ ничтожно мал и связь Cl-O близка к неполярной, тогда как в Na₂O он составляет - 0,81, то есть в этом соединении химическая связь близка к ионной.

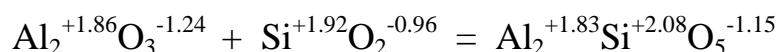
Понижение полярности связи в этом ряду соответствует уменьшению различия в электроотрицательностях элементов, образующих соединения.

В соединениях одного и того же атома его эффективный заряд падает с увеличением степени окисления (сравни эффективные заряды на атоме Cr в хлоридных солях и анионных остатках хромовых кислот).

Различие в эффективных зарядах двух последних соединений Cr связано с увеличением количества сильно поляризующихся атомов кислорода под действием положительного заряда Cr и переносом части электронной плотности от кислорода на положительно заряженный центральный атом.

В табл. 3.4 приведены значения эффективных зарядов некоторых соединений, найденных по рентгеновским спектрам поглощения. Из таблицы видно, что нет соединений, в которых эффективный заряд был бы больше двух [29].

При взаимодействии двух молекул сопровождающегося образованием нового соединения наблюдается перераспределение эффективных зарядов на составляющих его атомах. Так, эффективные заряды в кристаллах глинозема Al₂O₃ и кремнезема SiO₂ при образовании алюмосиликата (Al₂O₃·SiO₂ или Al₂SiO₅) перераспределяются и становятся другими:



Для формирования ионной связи необходимо, чтобы сумма значений энергии ионизации E_i (для образования катиона) и сродства к электрону A_e (для образования аниона) должна быть энергетически выгодной. Поэтому образование ионной связи ограничивается атомами активных металлов (элементы IA- и IIA-групп) и активных неметаллов (галогены, кислород, азот).

Взаимодействие между катионами и анионами в ионном кристалле не зависит от направления и каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. По этой причине ионная связь в кристалле является ненаправленной и ненасыщенной, а число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому «молекулой» ионного соединения следует считать весь кристалл.

Таблица 3.4

Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Вещество	Атом	δ	Вещество	Атом	δ
HCl	Cl	-0,2	GeBr ₄	Ge	+1,1
KClO ₃	Cl	+0,7		Br	-0,3
LiClO ₄	Cl	+0,8	ZnBr ₂	Zn	+0,5
H ₂ S	S	-0,2		Br	-0,25
SO ₂	S	-0,1	GeH ₄	Ge	+0,2
SCl ₂	S	+0,2	GeO ₂	Ge	+1,0
CaSO ₄	S	+0,4	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+0,1
KMnO ₄	Mn	+0,3	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,2
CaTiO ₃	Ca	+1,5	CrCl ₃	Cr	+1,3
IBr	Br	-0,1	CrCl ₂	Cr	+1,9

Если попытаться деформировать ионную решетку, один из слоев будет сдвигаться относительно другого до тех пор, пока одноименно заряженные ионы не окажутся слишком близко друг от друга. Это приводит к резкому возрастанию кулоновских сил отталкивания, и решетка быстро разрушается.

Поляризуемость. Важной величиной, от которой зависит целый ряд свойств молекул и атомов, является их поляризуемость. Поляризация заключается в деформации электронных оболочек, т. е. в смещении электронов относительно ядра атома под влиянием внешнего электрического поля.

Поляризуются как полярные, так и неполярные молекулы. В неполярной молекуле (или атоме) в электрическом поле происходит деформация электронных облаков атомов и центры отрицательных и положительных зарядов сдвигаются по-разному, что и приводит к возникновению электрического диполя.

В отсутствие внешнего электрического поля, каждый ион, будучи носителем электрического заряда, является источником электрического поля и оказывает поляризующее действие на противоположно заряженный ион.

Наибольшее смещение электронной плотности испытывают при поляризации электроны внешнего слоя и, в первом приближении можно считать, что деформации подвергается только внешняя электронная оболочка, которая и определяет поляризуемость того или иного иона.

У ионов одного гомологического ряда, обладающих аналогичным строением внешнего электронного слоя, поляризуемость растет с ростом размера иона, поскольку внешние электроны слабее притягиваются к ядру и более легко следуют за полем.

Величина, определяющая способность ионов к такой деформации, отнесенная к единице напряженности внешнего поля, называется *поляризуемостью*. Она обозначается α и имеет размерность объема (10^{-24} см^3).

Для не очень сильных полей можно считать, что индуцированный дипольный момент атома пропорционален напряженности электрического поля E :

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E \quad (3.8)$$

Известно, что $\mu_{\text{инд}} \approx q r$. Напряженность поля определяется соотношением $E = q/r^2$. В первом приближении можно считать, что $\alpha \approx r^3$, где r – радиус атома. В табл.3.5 приведены экспериментальные данные по поляризуемости и кубы радиусов соответствующих атомов.

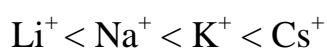
Таблица 3.5
Поляризуемость α и кубы радиусов r^3 (в ангстремах - Å^0) некоторых ионов

Ион	α	r^3	Ион	α	r^3	Ион	α	r^3	Ион	α	r^3
Li^+	0,029	0,32	Be^{2+}	0,008	0,043	F^-	0,96	2,35	O^{2-}	2,74	2,3
Na^+	0,187	0,92	Mg^{2+}	0,103	0,29	Cl^-	3,57	5,92	S^{2-}	8,94	5,3
K^+	0,888	2,35	Ca^{2+}	0,552	0,97	Br^-	4,99	7,5	Se^{2-}	11,4	7,0
Cs^+	2,57	4,67	Ba^{2+}	1,86	2,40	I^-	7,57	10,6	Te^{2-}	16,1	9,4

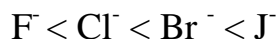
Из таблицы видно, что поляризуемость катионов меньше поляризуемости анионов. Если данный катион образует ионы различного заряда, то его поляризуемость будет тем меньше, чем больше его заряд, так как рост последнего приводит к уменьшению радиуса катиона и упрочнению связи электронов с ядром. В свою очередь, эти катионы оказывают наиболее сильное поляризующее действие на анионы.

Так как для анионов характерны большие размеры и малый заряд, то поляризующее действие аниона на катион обычно невелико и им часто можно пренебречь, то есть считать, что поляризация имеет односторонний характер.

Из табл. 3.5 следует, что у ионов щелочных металлов (ns^0) поляризуемость возрастает в ряду:



Аналогично для ионов галогенов (ns^2np^6) поляризуемость изменяется в следующей последовательности:

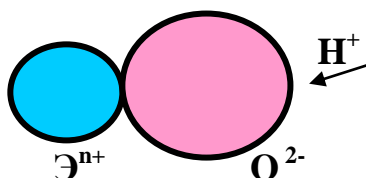


Поляризуемость анионов из-за своих больших размеров значительно больше поляризуемости катионов. Это приводит к тому, что под действием поляризующего заряда катиона наблюдается существенное смещение электронной плотности электронов аниона в сторону катиона. Подобное смещение увеличивает степень ковалентности связи.

Особенно высоким поляризующим действием обладает ион водорода H^+ , который отличается от других ионов значительно меньшими размерами и большой плотностью положительного заряда поверхности. По этой причине, многие кислоты по степени диссоциации, устойчивости и окислительной способности аниона сильно отличаются от своих солей.

Влияние степени окисления, поляризуемости и радиуса иона на силу кислот и оснований

Прежде чем перейти к определению зависимостей силы кислот и оснований, необходимо установить, от каких факторов зависит характер диссоциации вещества и выяснить, почему, например, $Ca(OH)_2$ является основанием, а сходное по формуле соединение $B(OH)_3$ – кислотой. Для этого рассмотрим упрощенную структуру, предложенную Косселем. Она отображает группировку атомов Э-О-Н, где Э – химический элемент.



Размеры катиона и аниона представлены в виде сфер, радиусы которых соответствуют радиусам ионов. Их взаимодействие определяется электростатическим притяжением.

Радиус иона водорода (протона) ничтожно мал и поэтому принимается расстояние между ионом водорода и центром иона кислорода, равным радиусу иона кислорода. Направление диссоциации соединения, содержащего группировку Э-О-Н, зависит от прочности связей Э-О и О-Н. Если прочнее связь Э-О, то разрывается связь О-Н с образованием иона H^+ и соединение выступает в роли кислоты. Наоборот, если прочнее связь О-Н, то при диссоциации разрывается связь Э-О и отщепляется ион OH^- , и вещество ведет себя как основание. Если связи Э-О и О-Н по прочности примерно одинаковы, то мы имеем амфотерное соединение.

По схеме Косселя, связь Э-О тем прочнее, чем больше заряд и меньше радиус катиона. С другой стороны, увеличение положительного заряда и умень-

шение радиуса элемента ведет к понижению энергии связи О-Н в соединении Э-О-Н, так как в этом случае протон сильнее отталкивается от центрального катиона. Это приводит к тому, что соединение все в большей степени проявляет кислотные свойства. Так, в ряду хлоркислородных кислот с увеличением степени окисления хлора растет сила кислот и уменьшается их окислительная способность, так как связь С1-О становится прочнее. Хлорноватистая кислота является наиболее сильным окислителем за счет атомарного кислорода, легко отщепляющегося в водных растворах $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$.

HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
хлорноватистая	хлористая	хлорноватая	хлорная

d – Металлы в низшей степени окисления образуют соединения, которые проявляют основные свойства; в высшей степени окисления - кислотные, а с промежуточной степенью окисления - амфотерные (табл.3.6).

Таблица 3.6

Зависимость характера соединения от степени окисления элемента

Формула соединения	Степень окисления Mn	Характер соединения
Mn(OH)_2	2	Основание средней силы
Mn(OH)_3	3	Слабое основание
Mn(OH)_4	4	Амфотерный гидроксид
H_2MnO_4	6	Сильная кислота
HMnO_4	7	Очень сильная кислота

Таким образом, рост положительного заряда и уменьшение радиуса центрального иона в кислородсодержащих кислотах приводит к росту степени ковалентности связи О - Э и усилению степени ионности связи Н – О, что сопровождается усилением кислотных свойств соединения.

В настоящее время прямые оценки плотности заряда на атоме являются доступными для исследований энергий взаимодействия ядра и окружающих его электронов. Так, авторы работ [25,26], использовавшие эффект Месбауэра, получили следующие данные для заряда на атоме йода в кристаллических решетках: $\text{KI}^{-1,0}$, $\text{KI}^{+0,9}\text{O}_3$, $\text{KI}^{+1,3}\text{O}_4$. Отличие эффективного заряда от формального (-1, +5 и +7 соответственно) связано с поляризующим действием катиона на окружающие его анионы, вследствие чего электронная плотность аниона переносится на катион. С ростом формального положительного заряда на центральном атоме его радиус снижается достаточно резко, что приводит к еще более резкому возрастанию плотности заряда на катионе ($q/4\pi r^2$) и сильному росту поляризуемости аниона.

Таким образом, при возрастании формального заряда центрального иона общая тенденция роста эффективного заряда сохраняется, но при этом сильно отстает по степени возрастания степени окисления из-за роста поляризующего действия катиона.

Поляризуемость различных ионов отличается друг от друга и чем менее прочно связаны внешние электроны с ядром, тем легче поляризуется ион и сильнее он деформируется в электрическом поле.

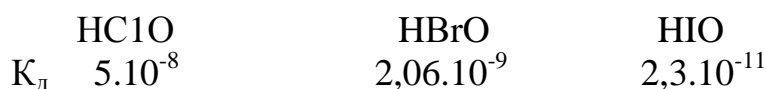
Зависимость силы кислот $\text{H-O-ЭO}_{(1-4)}$ от формального заряда приведена в табл. 3.7. Из таблицы следует, что рост формального заряда, а следовательно, и эффективного, приводит к увеличению сил отталкивания между Э^{+n} и протоном (H^+) и усилению кислотных свойств соединения.

Таблица 3.7

Зависимость силы кислот от формального заряда центрального иона

Формальный заряд	Кислота	Характеристика кислоты
3	$\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_3\text{AsO}_3$	Очень слабые кислоты
4	$\text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SeO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3$	Слабые кислоты
5 - 6	$\text{H}_2\text{SeO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$	Сильные кислоты
7	$\text{HMnO}_4, \text{HClO}_4$	Очень сильные кислоты

В случае кислородсодержащих кислот, при рассмотрении какой-либо одной степени окисления, в каждой подгруппе сверху вниз из-за роста радиуса иона усиливаются основные и ослабевают кислотные свойства. Рассмотрим это на примерах хлорноватистой, бромноватистой и йодноватистой кислот, имеющих общее строение H-O-G . С ростом радиуса галогена прочность связи O-G ослабевает, а прочность связи H-O , в первом приближении, остается неизменной и по этой причине все в большей степени проявляется возможность отщепления OH -групп от галогена. Это и приводит к усилению основных и ослаблению кислотных свойств рассматриваемых соединений.



Аналогичные представления могут быть применены и к соединениям типа H-Э . Например, все галогенводородные кислоты, кроме плавиковой, являются сильными. В плавиковой кислоте (HF), из-за большого значения электроотрицательности фтора, водородные связи достаточно сильные и в водных растворах HF проявляет себя как слабая кислота ($K_d = 6.61 \cdot 10^{-4}$).

В ряду других кислот $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ из-за роста радиуса аниона длина связи увеличивается, а ее прочность уменьшается и в этом ряду HI самая сильная кислота. Константы диссоциации соляной, бромоводородной и йодоводородной кислот равны $1 \cdot 10^7$, $1 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^{11}$.

С другой стороны, с увеличением радиуса увеличивается поляризуемость аниона, вследствие чего часть электронной плотности переносится на атом водорода, увеличивая степень ковалентности связи. В этом ряду эффективные заряды атомов (δ) на анионе равны -0,45 (HF), -0,20 (HCl) и -0,12 (HBr).

То же наблюдается и в ряду с формальной степенью окисления аниона, равной -2: H_2O ($K_d = 10^{-16}$); H_2S ($K_d = 10^{-7}$); H_2Se ($K_d = 10^{-3,7}$) и H_2Te ($K_d = 10^{-2,6}$).

Судя по константам диссоциации этих кислот, видно, что самой сильной кислотой является теллуридоводородная, что определяется доминирующим ростом радиуса аниона. В этом случае поляризуемость аниона вносит меньший вклад, чем рост радиуса.

3.3. ИОННЫЕ РАДИУСЫ И МЕЖЪЯДЕРНОЕ РАССТОЯНИЕ

В простой электростатической модели ионной связи используют понятие *ионных радиусов*. Сумма радиусов соседних катиона и аниона должна равняться соответствующему межъядерному расстоянию: $r_0 = r^+ + r^-$.

При этом остается неясным, где следует провести границу между катионом и анионом, поскольку известно, что чисто ионной связи не существует и всегда имеется некоторое перекрывание электронных облаков.

Для вычисления радиусов ионов используют методы, которые позволяют определять электронную плотность между двумя атомами. Межъядерное расстояние отсчитывают от точки, где электронная плотность между двумя атомами минимальна (точка пересечения кривых радиальной плотности ионов натрия и хлора), до максимума электронной плотности каждого иона.

Схема определения межъядерного расстояния на основе ионных радиусов приведена на рис. 3.5.

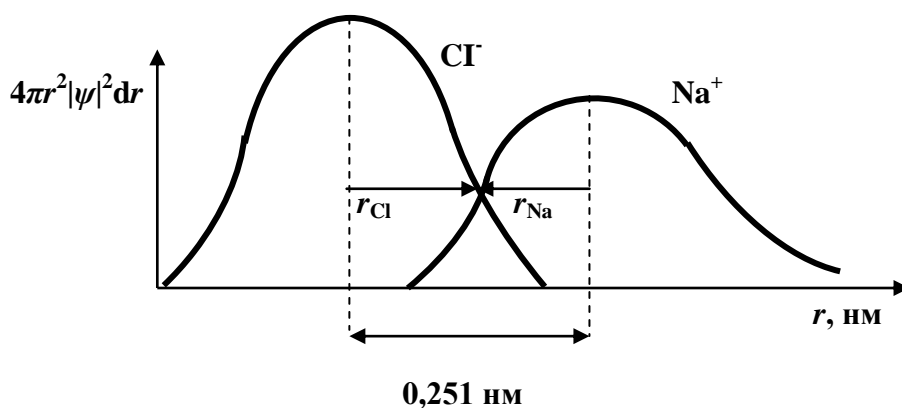


Рис. 3.5. Схема определения межъядерного расстояния NaCl

В группах ионные радиусы элементов увеличиваются с ростом порядкового номера из-за увеличения электронных слоев.

В периоде, в направлении слева направо, происходит уменьшение ионного радиуса, связанное с усилением притяжения электронов к ядру при одновременном росте заряда ядра и заряда самого иона: 0,116 нм у Na^+ , 0,086 нм у Mg^{2+}

и 0,068 нм у Al^{3+} (координационное число – КЧ = 6). Это хорошо заметно в ряду лантаноидов, где ионные радиусы монотонно меняются от 0,117 для (La^{3+}) до 0,100 нм (Lu^{3+}) при координационном числе 6.

Увеличение заряда иона приводит к уменьшению ионного радиуса для одного элемента: Fe^{2+} - 0,077 нм, Fe^{3+} - 0,063 нм, Fe^{6+} - 0,039 нм (КЧ = 4).

Сравнение ионных радиусов можно проводить только при одинаковом координационном числе, поскольку оно оказывает влияние на размер иона из-за сил отталкивания между противоионами. Это можно продемонстрировать на примере иона Ag^+ . Радиус этого иона равен 0,081; 0,114 и 0,129 нм для координационных чисел 2, 4 и 6 соответственно.

Структура кристаллического ионного соединения во многом определяется отношением ионных радиусов катиона и аниона. Связь между отношением ионных радиусов ионов, координационным числом катиона и типом окружения катиона в кристаллической решетке приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Связь отношения радиусов катиона и аниона и координационным числом ионного соединения в кристалле

Отношение $r_+ : r_-$	Координационное число катиона	Окружение	Пример
0,225–0,414	4	Тетраэдрическое	ZnS
0,414–0,732	6	Октаэдрическое	NaCl
0,732–1,000	8	Кубическое	CsCl

3.4. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

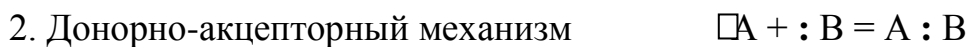
Подавляющее большинство химических соединений не обладает характерными признаками ионных соединений, и для этих веществ Льюис создал модель образования ковалентной связи между атомами. Он предположил, что взаимодействующие атомы могут не передавать друг другу электроны, а обобществлять их, создавая, таким образом, электронную конфигурацию благородного газа.

Основные положения метода валентных связей:

- Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, принадлежащими двум атомам.
- Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.
- Характеристики химической связи определяются типом перекрывания АО.
- Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов.

Обобществление электронной пары осуществляется либо по обменному механизму, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону для связи, либо по донорно-акцепторному механизму, если электронная пара передается в общее пользование одним атомом (донором)

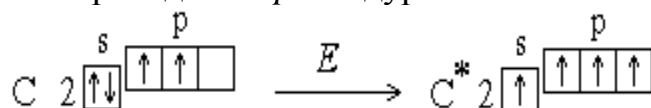
другому атому (акцептору) (см.рис. 3.6). Существует еще и дативный механизм образования связи, который подробно будет рассмотрен в п. 3.6 и механизм образования δ – связей (см. п. 4.1):



Здесь \square – свободная орбиталь атома А.

Обменный механизм ковалентной связи. В этом случае электронная пара, образующая связь, может образоваться за счет неспаренных электронов, имеющих в невозбужденных атомах.

Однако число ковалентных связей может быть больше числа неспаренных электронов. Например, в невозбужденном состоянии (которое называется также *основным состоянием*) атом углерода имеет два неспаренных электрона, однако для него характерны соединения, в которых он образует четыре ковалентные связи. Это оказывается возможным в результате возбуждения атома. При этом один из s - электронов переходит на p - подуровень:



Увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на возбуждение атома. Поскольку валентность атома зависит от числа неспаренных электронов, возбуждение атома приводит к повышению его валентности.

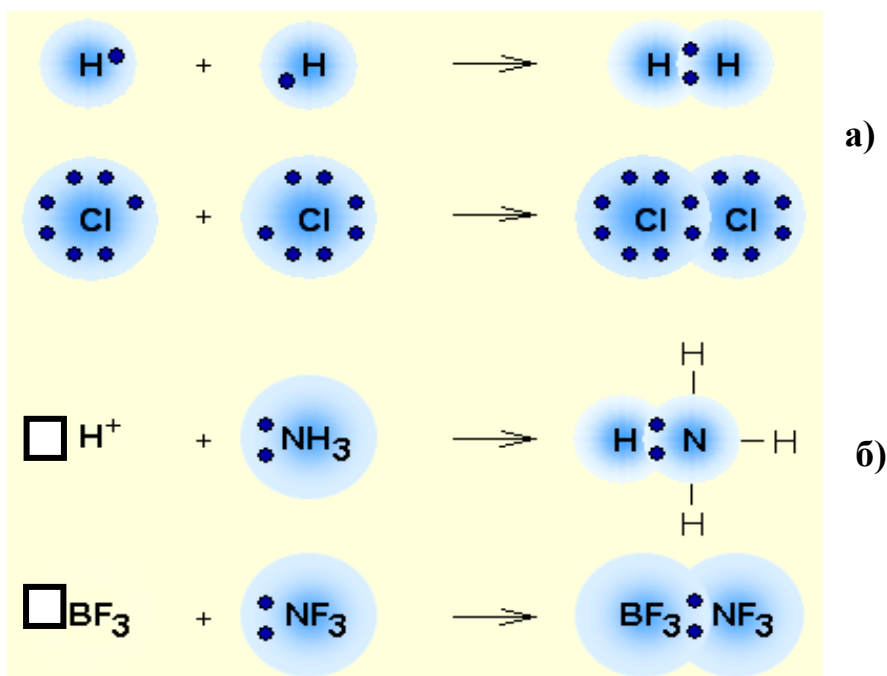
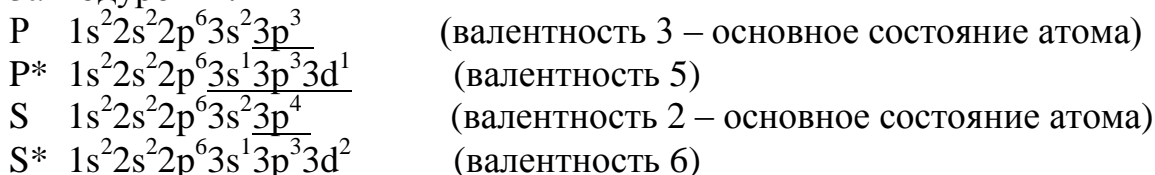


Рис. 3.6. Обменный (а) и донорно-акцепторный (б) механизмы образования ковалентной связи. \square - свободная орбиталь

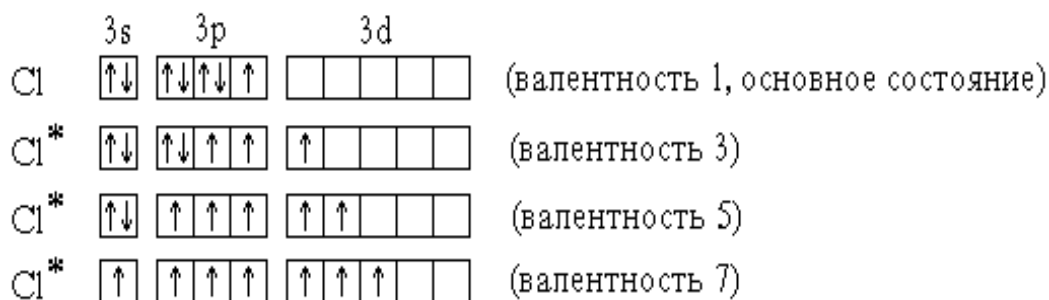
У атомов азота, кислорода, фтора в пределах второго уровня нет свободных орбиталей, а перемещение электронов на третий квантовый уровень требует значительно большей энергии, чем та, которая выделилась бы при образовании дополнительных связей.

Таким образом, при возбуждении атома переходы электронов на свободные орбитали возможны только в пределах одного энергетического уровня.

Элементы 3-го периода пятой, шестой и седьмой групп (фосфор, сера и хлор) могут проявлять валентность, равную номеру группы. Это достигается возбуждением атомов с переходом $3s$ - и $3p$ -электронов на вакантные орбитали $3d$ -подуровня:



В приведенных ранее электронных формулах возбужденных атомов подчеркнуты подуровни, содержащие только неспаренные электроны. На примере атома хлора легко показать, что валентность может быть переменной:



Молекула водорода служит простейшим возможным примером образования ковалентной связи по обменному механизму. Обобществляемая пара электронов образуется за счет $1s$ – электронов каждого атома водорода. В результате такого обобществления атом водорода приобретает электронную конфигурацию благородного газа гелия (см.рис.3.6).

Из рис. 3.6 видно, что каждый атом хлора, обобществляя с другим атомом хлора электроны, дополняет свою валентную оболочку до восьми электронов и, таким образом, приобретает электронную конфигурацию благородного газа аргона.

В рамках представлений Льюиса валентность элемента связывается с числом электронных пар, которые приходится обобществлять атому для завершения октета электронов в своей валентной оболочке. Следует различать понятия валентность и ковалентность.

Если атом образует все связи только за счёт спаривания электронов, то обычно говорят о его **валентности**, которая определяется числом неспаренных электронов в основном или возбуждённом состояниях.

Если атом образует связи по обменному и донорно-акцепторному механизмам, то говорят о **ковалентности**.

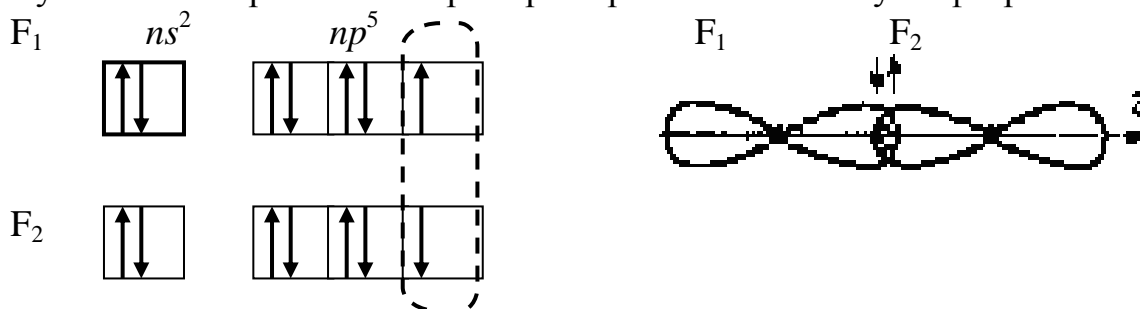
Максимальная валентность (ковалентность) атомов проявляется при использовании обоих механизмов образования связи и называется **насыщаемостью**.

У элементов II периода насыщенность равна сумме неспаренных электронов, неподелённых электронных пар и вакантных АО внешней электронной оболочки, т.е. числу валентных АО. Поскольку во II периоде имеется четыре таких АО – $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$, то и насыщенность связи всех элементов этого периода равна четырем.

У элементов III–VII периодов роль валентных могут играть $(n-1)d$ -, ns - и np - орбитали, а у f - элементов в образовании связи участвуют и электроны валентной f - орбитали.

Ковалентная связь может быть *полярной и неполярной*. Неполярная связь образуется, когда молекула составлена из атомов одинаковой природы с равными ЭО, например, H_2, F_2, O_2 и т.д. (так называемая, гомополярная связь).

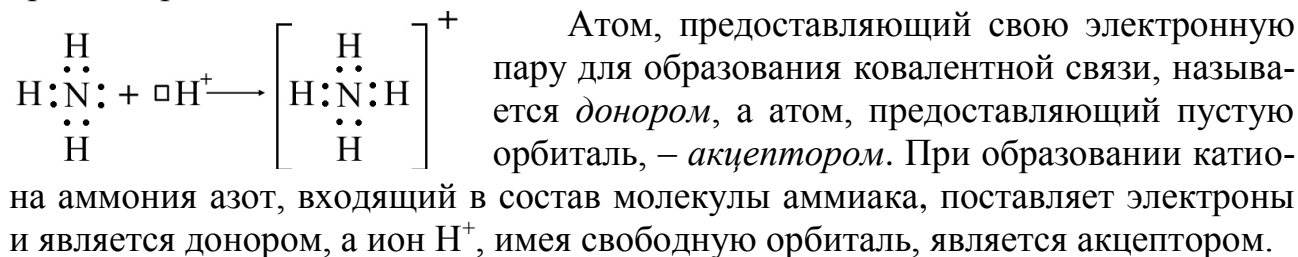
В этом случае общая пара электронов располагается симметрично относительно взаимодействующих атомов и дипольный момент (μ) молекулы $F-F$ равен нулю. Рассмотрим это на примере образования молекулы фтора.



Полярная связь возникает за счет разности ЭО атомов, составляющих молекулу, в которой центры противоположных электрических зарядов находятся на некотором расстоянии друг от друга и общая пара электронов смещена к более электроотрицательному элементу. Чем больше разность в ЭО атомов, тем более полярной является связь.

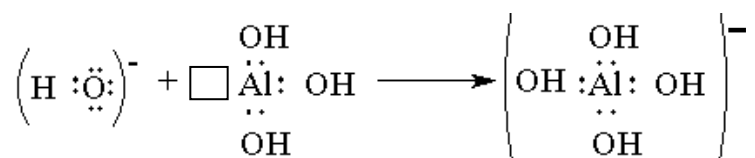
3.5. ДОНОРНО - АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ СВЯЗИ

Ковалентные связи могут образовываться и за счет спаренных электронов, имеющих на внешнем электронном слое одного из атомов. В этом случае второй атом должен иметь на внешнем слое свободную орбиталь. Например, образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода можно отобразить представленной схемой.

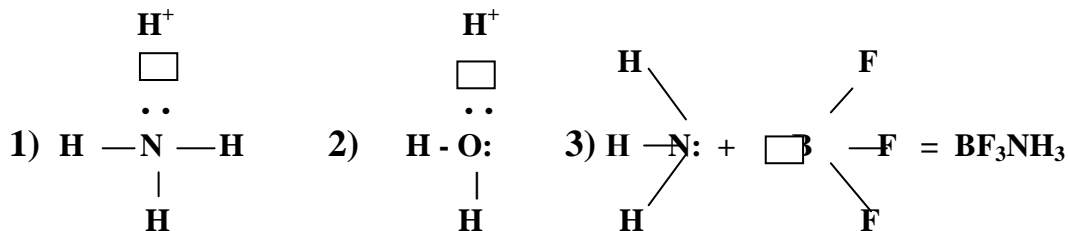


Отметим, что сами молекулы, конечно, «не знают», с помощью какого механизма образовалась ковалентная связь. В катионе NH_4^+ донорно-акцепторная связь по своим свойствам идентична трем другим ковалентным связям, образованным по обменному механизму, поэтому термин «донорно-акцепторная» обозначает не какой-то особый вид связи, а лишь способ ее образования.

Донорно-акцепторный механизм образования связи помогает понять причину образования комплексного иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. В молекулах $\text{Al}(\text{OH})_3$ вокруг атома алюминия имеется шесть электронов - незаполненная электронная оболочка. Для завершения этой оболочки не хватает двух электронов. Когда к гидроксиду алюминия добавляют щелочь, содержащую большое количество гидроксильных ионов с отрицательным зарядом и неподеленной парой электронов ($:\text{OH}^-$), то ионы гидроксида атакуют атом алюминия и образуют ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Этот ион имеет отрицательный заряд (переданный ему гидроксид-ионом) и полностью завершённую восьмиэлектронную оболочку вокруг атома алюминия:



Донорно-акцепторная связь реализуется во многих молекулах $[\text{BF}_3\text{NH}_3]$; $(\text{BeCl}_2)_n$ и ионах NH_4^+ , H_3O^+ , BH_4^- :

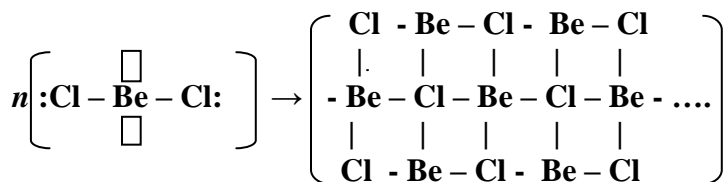


В последнем случае бор, имеющий свободную орбиталь, является акцептором, а $:\text{N}$ - донором. В ионах NH_4^+ и H_3O^+ акцептором служит ион H^+ .

В соединениях NH_3 и BF_3 азот и бор трехвалентны, а в соединении BF_3NH_3 азот и бор четырехвалентны. То же самое наблюдается и в других соединениях, например, в $[\text{Al}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$. Донорно-акцепторное взаимодействие между разными молекулами может сопровождаться образованием комплексных соединений типа $\square \text{AlCl}_3 + :\text{NH}_3 = [\text{Al}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$. Атом азота в $:\text{NH}_3$ имеет неподеленную пару электронов и играет роль донора, а атом Al , в молекуле AlCl_3 имеет свободную орбиталь и играет роль акцептора.

Все это свидетельствует о том, что число связей у атомов зависит не только от количества неспаренных электронов, но и от наличия вакантных орбиталей и количества неподеленных электронных пар соответственно.

Донорно-акцепторное взаимодействие одинаковых молекул часто приводит к возникновению ассоциатов типа $(\text{AlCl}_3)_n$, $(\text{BeF}_2)_n$, $(\text{BeCl}_2)_n$:



При образовании некоторых молекул может одновременно формироваться несколько типов связей. Для примера рассмотрим образование и типы связей в молекуле CO и определим, чему равна кратность связи в этой молекуле?

Электронная структура валентных электронов атома углерода в устойчивом состоянии $2s^2 2p^2$. Невозбужденный атом углерода имеет два неспаренных p -электрона, которые могут образовать две общие электронные пары (2 связи) с двумя неспаренными электронами атома кислорода (электронная конфигурация кислорода $2s^2 2p^4$) по обменному механизму (рис.3.7). Однако имеющиеся в атоме кислорода два спаренных p -электрона могут образовать и третью химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная p -орбиталь, которая может принять эту пару. Таким образом, дополнительно образуется третья связь по донорно-акцепторному механизму.

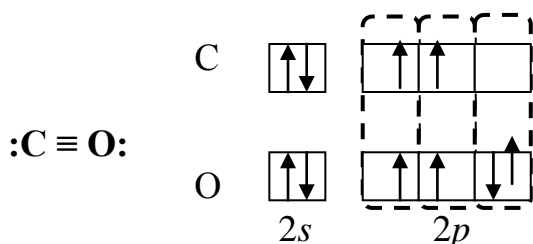


Рис. 3.7. Схема образования донорно-акцепторной связи в молекуле CO

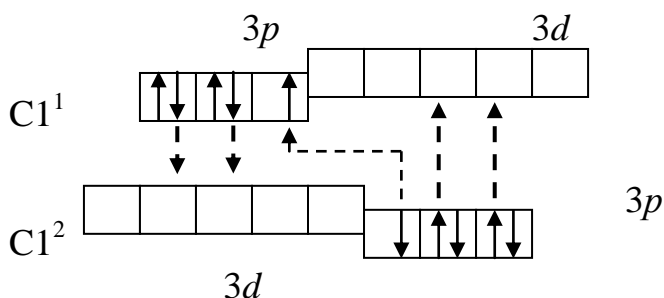
Наиболее широко распространена донорно-акцепторная связь в комплексных соединениях, которые составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ и по этой причине эти соединения и особенности химической связи в них будут рассмотрены в отдельной главе.

3.6. ДАТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ

Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает d -орбитали, могут выступать как в роли донора, так и акцептора пар электронов. В этом случае говорят о дативном механизме образования связи. Примером проявления дативного механизма служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl_2 образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные $3p$ -электроны (см.рис.3.6).

Помимо этого, в молекуле Cl_2 наблюдается образование химической связи и по дативному механизму (см. схему далее). Этот механизм реализуется за счет перекрывания двух $3p$ -орбиталей одного из атомов Cl, на которых имеется две неподделенные пары электронов, с двумя вакантными $3d$ -орбиталями второго атома Cl. Аналогично, за счет перекрывания 2-х $3p$ -орбиталей второго атома

хлора, на которых имеется две неподеленные пары электронов, с двумя вакантными $3d$ -орбиталями атома первого атома Cl. Дативная связь менее прочна, чем обычная донорно-акцепторная, из-за больших длин связи, но ее наличие приводит к суммарному увеличению прочности связи в молекуле Cl – Cl:



По этой причине, молекула Cl_2 является более прочной, чем молекула F_2 , в которой отсутствуют d -орбитали и ковалентная связь образуется только по обменному механизму (табл. 3.9). В молекулах Cl_2 , Br_2 и I_2 связь между атомами, кроме связи, осуществляемой по обменному механизму, осуществляется еще и за счет донорно - акцепторного взаимодействия.

Понижение энергии связи в ряду $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ связано с ростом радиуса атомов и, как следствие, уменьшения электростатического притяжения валентных электронов к ядрам.

Таблица 3.9

Энергия связи в молекулах галогенов

Молекулы	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Межъядерное расстояние в молекулах галогенов, нм	0,141	0,193	0,238	0,266
Энергия связи, кДж/моль	155	240	190	149

Характер химических связей оказывает существенное влияние на свойства веществ. Так, вещества с ионными связями в молекулах, как правило, имеют более высокие температуры кипения и плавления, чем вещества, состоящие из молекул с неполярными ковалентными связями. Промежуточное положение по свойствам занимают вещества, в молекулах которых атомы соединены ковалентной полярной связью (табл.3.10).

Таблица 3.10

Взаимосвязь характера связи с температурой плавления вещества

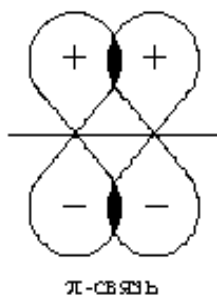
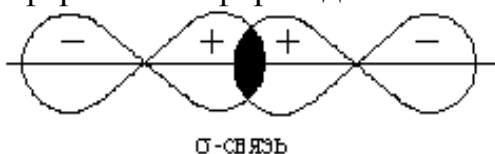
Вещество	NaF	HF	F_2
Характер связи	Ионная	Ковалентная полярная	Ковалентная неполярная
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	995	-92	-223

Из изложенного следует, что ионная и ковалентная неполярная связи - это крайние случаи ковалентной связи. В молекулах имеют место различные виды взаимодействий и даже в одной и той же молекуле атомы могут быть соединены различными по природе связями.

3.7. КРАТНОСТЬ И НАПРАВЛЕННОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов, т.е. их способностью к образованию строго определенного числа связей, которое обычно находится в пределах от 1 до 6. Общее число валентных орбиталей в атоме, т.е. тех, которые могут быть использованы для образования химических связей, определяет максимально возможную ковалентность элемента в данном соединении.

Направленность ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счет возможно большей электронной плотности между ядрами. Это достигается при такой пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной. Исключение составляют *s*-электронные облака, поскольку их сферическая форма делает все направления равноценными.



Для *p* - и *d* - электронных облаков перекрывание может осуществляться как вдоль оси, по которой они вытянуты, так и в параллельном направлении. В первом случае образующаяся связь называется σ -связью.

σ - Связь имеет осевую симметрию, и оба атома могут вращаться вдоль линии связи, т.е. той воображаемой линии, которая проходит через ядра химически связанных атомов.

После образования между двумя атомами σ - связи для остальных электронных облаков той же формы и с тем же главным квантовым числом остается только возможность бокового перекрывания по обе стороны от линии связи. В результате образуется π - связь. Она менее прочна, чем σ - связь: перекрывание происходит диффузионными боковыми частями орбиталей. Каждая кратная связь (например, двойная или тройная) всегда содержит только одну σ - связь.

Обобществление одной пары электронов является частным случаем ковалентной связи. Во многих молекулах атомы приобретают полный октет электронов, обобществляя больше одной пары электронов: $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$; $\text{HC} \equiv \text{CH}$; $\text{N} \equiv \text{N}$; $\text{O} = \text{C} = \text{O}$. В молекуле CO_2 и N_2 связь образуется следующим образом: $::\text{O}:: + \text{C} :: + :\text{O}:: = ::\text{O}::\text{C}::\text{O}::$ и $:\text{N}... + ...\text{N}: = :\text{N}:::\text{N}:$, или $:\text{N} \equiv \text{N}:$

Число связей, образующихся между атомами, называется **кратностью**, или **порядком связи**.

Установлено, что среднее расстояние между связанными атомами уменьшается с возрастанием числа обобществленных электронных пар. Это связано с тем, что электронная плотность между двумя положительно заряженными ядрами возрастает, вследствие чего увеличивается притяжение и уменьшается расстояние между ядрами, а, следовательно, возрастает и энергия связи (табл. 3.11).

Таблица 3.11

Взаимосвязь кратности, длины (L , нм) и энергии (E , кДж/моль) для связей С - С, С - О и N - N

Связь	L	E	Связь	L	E	Связь	L	E
C–C	0,154	348	C–O	0,143	357	N – N	0,147	163
C=C	0,133	614	C=O	0,123	802	N = N	0,124	418
C≡C	0,131	839	C≡O	0,113	1076	N ≡ N	0,110	941

Таким образом, образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных атомных орбиталей АО, которые характеризуются определенными ориентациями в пространстве, и поэтому ковалентная связь имеет строго определенную направленность.

Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами – углами между линиями, соединяющими связываемые атомы. Сама по себе графическая формула молекулы или иона не несет информации о валентных углах. Например, в сульфат - ионе SO_4^{2-} валентные углы между связями сера - кислород равны $109,5^\circ$, а в тетрахлооропалладат - ионе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ – 90° ; молекула BF_3 – плоская треугольная, NF_3 – пирамидальная, а ClF_3 имеет Т-образную форму, хотя все три последние молекулы имеют состав AF_3 .

Совокупность длин связей и валентных углов в молекуле определяет ее пространственное равновесное строение, в которой имеет место равенство сил притяжения и отталкивания и которое обеспечивает оптимальное пространственное строение и минимальное значение энергии молекулы.

Таким образом, химическая связь характеризуется энергией, длиной, направленностью, кратностью и полярностью. Для молекул, состоящей более чем из двух атомов, существенными являются величины углов между связями и полярность молекулы в целом.

Глава 4. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Валентность – это способность атома к образованию химических связей. Согласно обменному механизму метода валентных связей (ВС), валентность элементов определяется числом содержащихся в атоме одноэлектронных атомных орбиталей. Для *s*-, *p*- элементов – это электроны внешнего уровня, для *d*- элементов – внешнего (*s*) и предвнешнего (*d*) подуровня.

В основе метода ВС лежат следующие положения:

1) ковалентная двухцентровая химическая связь образуется двумя одноэлектронными АО, содержащими электроны с противоположно направленными спинами;

2) ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Для того чтобы ответить на вопрос, почему связывающие электроны должны иметь противоположно направленные спины, следует подробнее рассмотреть наиболее простую молекулу водорода.

Если два атома водорода находятся в основном состоянии ($1s$) и расстояние между ними большое, то волновые функции электронов не перекрываются и энергия системы равна сумме энергий двух атомов ($E_a + E_b$). При сближении атомов возникает перекрывание волновых функций. Чтобы молекула водорода представляла собой устойчивую систему, необходимо, чтобы энергия системы Н - Н была меньше, чем сумма энергий двух изолированных атомов водорода.

Энергия системы Н – Н складывается из кинетических энергий двух ядер, двух электронов и потенциальной энергии взаимодействия между двумя положительными ядрами, отрицательными электронами и электронов с ядрами. Не вдаваясь в сложности математических выкладок, подробно описанных в [27], энергия системы молекулы водорода складывается из следующих составляющих:

$$E = E_a + E_b + \Delta E_s \quad (4.1)$$

Видно, что полная энергия молекулы водорода, кроме очевидного вклада $E_a + E_b$, равной сумме энергий не взаимодействующих атомов водорода, содержит поправку, величина которой зависит от взаимной ориентации спинов электронов ΔE_s . Эта поправка называется **обменной энергией**.

Если спины параллельны (спиновые магнитные моменты направлены в одну сторону и полный спин равен единице), то энергия ΔE_s при сближении увеличивается, т.е. образование связанного состояния молекулы водорода энергетически невыгодно. Наблюдаемая картина схожа с той, когда два постоянных магнита приближаются друг к другу одинаковыми полюсами, что и приводит к их взаимному отталкиванию. Чтобы преодолеть это отталкивание, необходимо затратить дополнительную энергию.

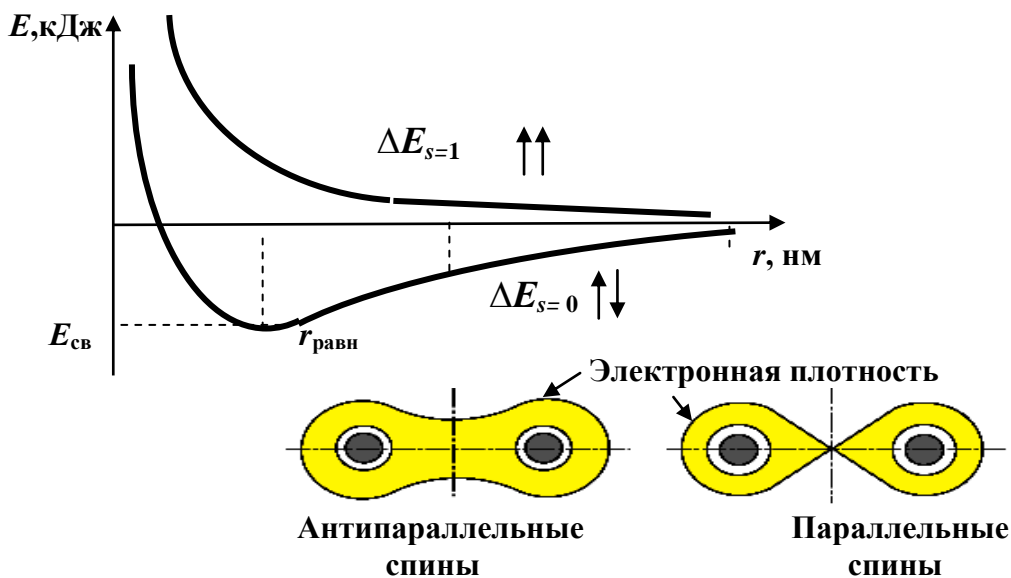


Рис. 4.1. Схема зависимости вкладов в энергию молекулы H_2 от межъядерного расстояния для параллельной и антипараллельной ориентации спинов электронов

Если же спины валентных электронов антипараллельны (сумма спинов равна нулю), то энергия при сближении атомов уменьшается (приближение магнитов разной полярности и соответственно их взаимное притяжение) изменение обменной энергии $\Delta E_{s=0} < 0$, и образование молекулы становится энергетически выгодным.

При дальнейшем сближении атомов ($r < r_{\text{равн}}$) усиливается вклад кулоновского отталкивания ядер, который начинает превосходить обменную энергию, и энергия вновь начинает возрастать. На зависимости E от r образуется минимум энергии системы, положение которого соответствует равновесному расстоянию между протонами в молекуле водорода ($r_{\text{равн}}$).

Энергия связи ΔE_s , образованная электронами с противоположно направленными спинами, намного меньше суммы величин $E_a + E_b$. Для молекулы водорода $E_a + E_b = 2640$ кДж/моль, а $\Delta E_s = 451$ кДж/моль.

4.1. ПЕРЕКРЫВАНИЕ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния определяются атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера волновую функцию выбирают таким образом, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, т.е. наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании атомных орбиталей, принадлежащих одной связи.

Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей (рис. 4.2, 4.3).

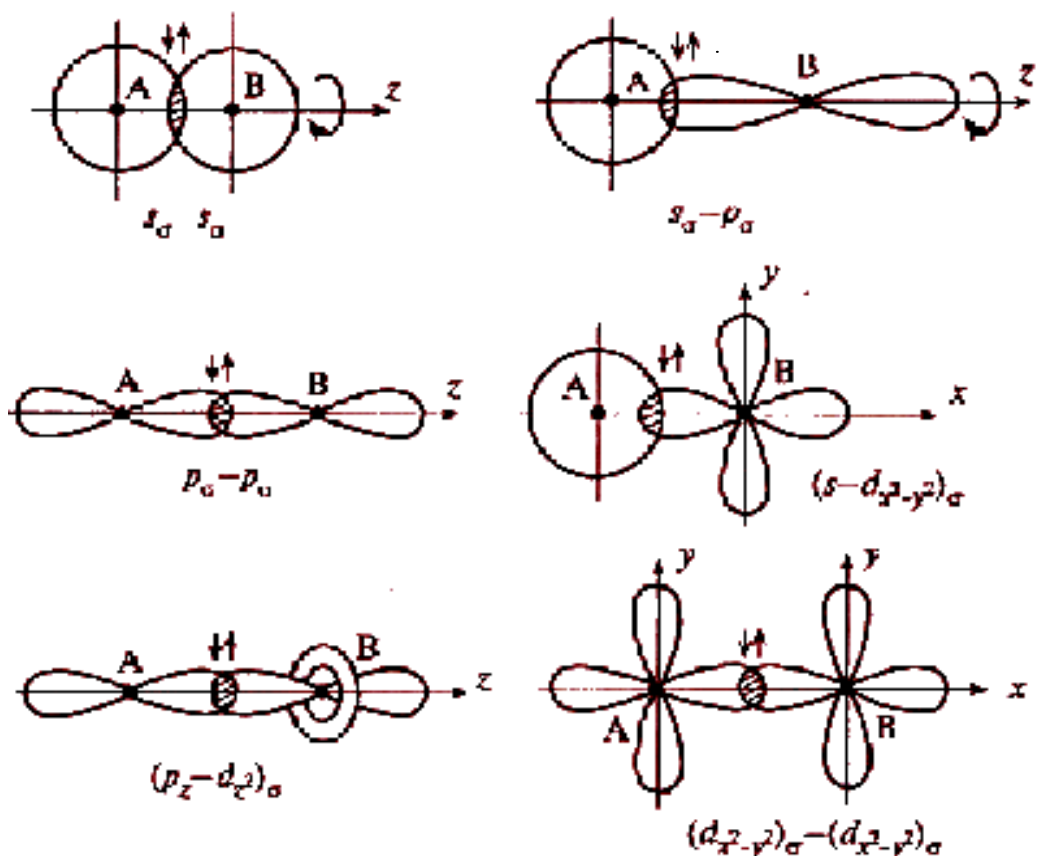


Рис. 4.2. Схемы образования σ -связей с участием электронных атомных орбиталей различных типов

Как указывалось, перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей. Между двумя атомами в химическом соединении возможна только одна σ -связь. Все σ -связи обладают осевой симметрией и могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создает пространственную структуру молекулы вещества.

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, которые направлены перпендикулярно линии связывающей ядра взаимодействующих атомов, образуются π -связи, в которых могут принимать участие $p-p$, $p-d$ и $d-d$ -орбитали (рис.4.3).

s – Орбитали вследствие своей сферической симметрии неспособны к образованию π -связей, так как π -связи требуют узловой поверхности на межъядерной оси.

С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи.

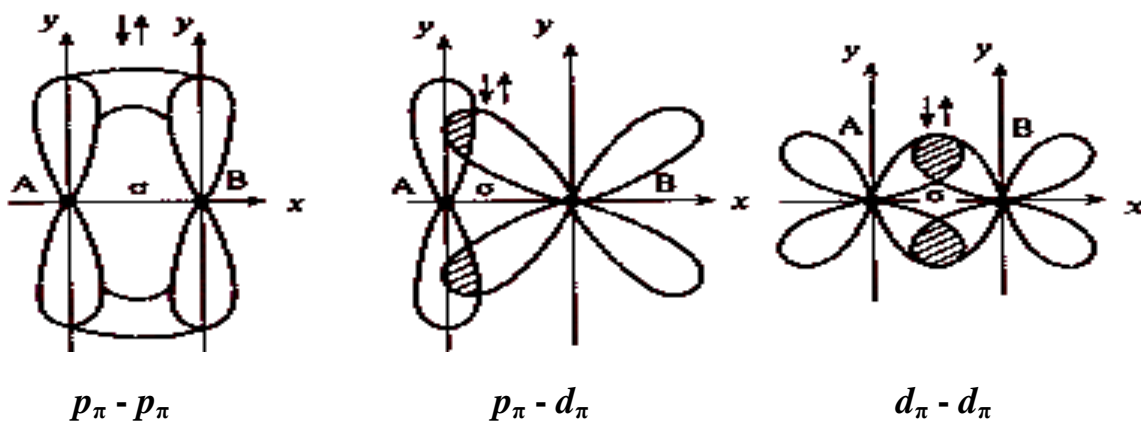


Рис. 4.3. Схемы образования π -связей с участием электронных атомных орбиталей различных типов

Помимо σ - и π -связей, возможно образование еще одного вида связи – δ -связи, когда d -электронные орбитали, находящиеся в параллельных плоскостях, перекрываются друг с другом. Обычно такая связь формируется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у атомов d - и f -орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах (рис. 4.4).

В результате такого перекрывания кратность связи может возрасти на четыре – пять единиц. Например, в октахлородиренат(III)-ионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ между атомами Re – Re образуются четыре связи. В данном соединении Re имеет степень окисления +3. В ионах типа $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ наряду с σ -связью обнаружены две кратные π -связи $\text{Cl}_4\text{Re} \equiv \text{ReCl}_4$, возникающие за счет перекрывания d_{xy} - и d_{yz} -орбиталей, а также одна δ -связь, которая возникает за счет бокового перекрывания d_{xz} -орбиталей.

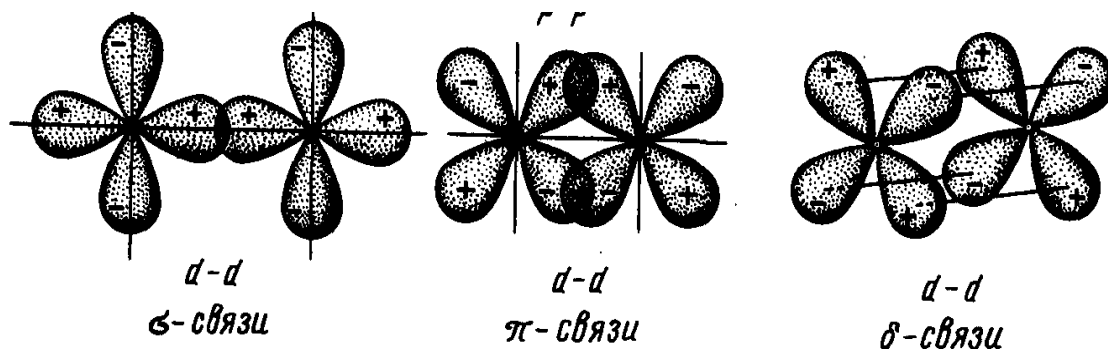
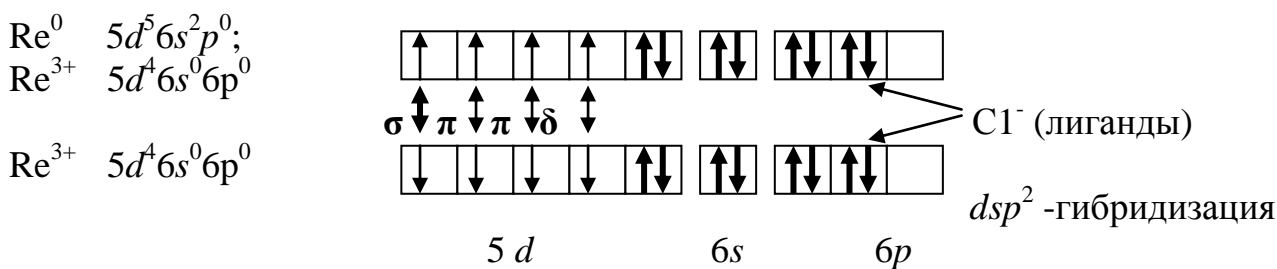


Рис. 4.4. Схемы перекрывания d -орбиталей при образовании σ -, π - и δ -связей

Деление связей на чисто ковалентные, донорно-акцепторные и дативные связи имеет лишь генетический смысл, так как после образования соединения, в нём происходит перераспределение электронной плотности и выравнивание связей: например, в каждом из комплексных анионов типа $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{ZnF}_6]^{4-}$, все имеющиеся связи Me - F совершенно одинаковы.

Химическая валентность элементов

Валентность является одной из центральных концепций химии, которая описывает свойство атомов химических элементов соединяться в молекулы. Валентность используется для подсчета “числа связей” и их прочности для выбранного атома и анализа стехиометрического состава соединения.

Как показал пример с молекулой H_2 , образование молекулы энергетически выгодно, если спины электронов, а следовательно, и их спиновые магнитные моменты, взаимно компенсируются.

Действительно, так обстоит дело практически со всеми неорганическими молекулами, образуемыми элементами главных подгрупп.

Элементы первой группы Периодической системы (щелочные металлы) в основном состоянии обладают спином $S = \frac{1}{2}$, что соответствует одному s – электрону на заполняющейся оболочке. Соответственно их валентность равна единице.

Атомы элементов второй группы (щелочноземельные металлы) обладают в нормальном состоянии суммарным спином $\Sigma S = 0$ (электронная конфигурация ns^2), таким образом, в основном состоянии эти атомы не вступают в химическое взаимодействие. Однако сравнительно близко к основному состоянию по значениям энергии расположено возбужденное состояние, имеющее в незаполненной оболочке конфигурацию sp вместо s^2 . При небольших затратах энергии электроны меняют конфигурацию с s^2 на sp . Для этого состояния $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ и валентность равняется двум.

Для элементов третьей группы в нормальном состоянии $S = \frac{1}{2}$ (s^2p). За счет невысоких затрат энергии легко можно получить возбужденное состояние с конфигурацией sp^2 и большим суммарным спином $S = \frac{3}{2}$. В этом случае возможна валентность 3. В действительности В и Al в соединениях всегда ведут себя как трехвалентные элементы, а валентность, равная единице, наиболее характерна только для Tl ($\dots 5d^{10}6s^26p^1$).

У таллия наблюдается стабилизация $6s^2$ - конфигурации за счет того, что энергии $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -атомных орбиталей очень близки (см. рис. 2.13) и, следовательно, перемешаны. Перемешивание приводит к проникновению $6s$ - электронов не только под экран $5d^{10}$ - электронов, но и под экран $4f$ -электронов, что и приводит к стабилизации конфигурации $6s^2$.

В элементах четвертой группы (C, Si, Ge, Sn, Pb) в основном состоянии электронная конфигурация и суммарный спин соответственно равны s^2p^2 и $S = 1$. Близкое ему по энергии возбужденное состояние имеет конфигурацию sp^3 , характеризующуюся большим спином $S = 2$.

Для большинства элементов этой группы более характерна валентность равная 4, и только для свинца - равная 2. В этом случае, как и для Tl, наблюдается стабилизация $6s^2$ конфигурации за счет заполнения электронами $4f$ - и $5d$ - орбиталей.

В атомах элементов пятой группы (N, P, As, Sb, Bi) электронная конфигурация основного состояния s^2p^3 и $S = 3/2$ и, следовательно, основная валентность равна 3 (NH_3 , PCl_3 , H_3AsO_3 , Bi_2O_3). Для этой группы элементов оказывается, что относительно невысоких затрат энергии требует переход одного s - электрона на d - подуровень сопровождающийся сменой электронной конфигурации на sp^3d и увеличенным суммарным спином $S = 5/2$. В этом состоянии оказывается возможной и валентность 5 (PCl_5 , As_2O_5 , SbCl_5).

Для шестой группы (O, S, Se, Te) в основном состоянии s^2p^4 и $S = 1$, так что атомы двухвалентны. Здесь возможны два близко расположенных возбужденных состояния s^2p^3d с $S = 2$ и sp^3d^2 с $S = 3$. Если кислород всегда двухвалентен из-за отсутствия d - орбиталей, то другие элементы этой группы могут проявлять валентности 2, 4 и 6 (H_2SO_3 , H_2SO_4 , SeO_3 , TeF_6).

Седьмая группа характерна тем, что наряду с основным состоянием (s^2p^5 и $S = 1/2$, валентность равна единице) для элементов, кроме фтора, возможны три возбужденных состояния s^2p^4d с $S = 3/2$; $s^2p^3d^2$ с $S = 5/2$ и sp^3d^3 с $S = 7/2$, что соответствует валентностям 3, 5 и 7 (HClO_2 , HClO_3 и HClO_4).

Элементы восьмой группы (благородные газы) имеют в основном состоянии полностью заполненную электронную оболочку и полностью скомпенсированные спины ($S = 0$). Перевод этих атомов в возбужденное состояние требует больших затрат энергии, и поэтому такие химические элементы в большинстве своем инертны.

Проще обстоит дело с редкоземельными элементами, содержащими незаполненную f - оболочку. Поскольку f - электроны расположены близко к ядру и крайне редко принимают участие в формировании валентности, химические свойства f - элементов в основном определяются их s - и d - электронами. Наиболее характерная валентность лантаноидов равна 3 и реже 4, что связано с небольшой разницей в энергии d - и f - состояний. Благодаря этому, один из $4f$ - электронов, а в некоторых случаях, например, у церия, два $4f$ - электрона, легко возбуждается, переходя на $5d$ - подуровень, и становится, таким образом, валентным электроном. В большинстве случаев в результате подобных переходов возникает электронная конфигурация $5d^16s^2$ (как у лантана), которая и определяет химические свойства большинства лантаноидов и их сходство.

Таким образом, наряду с основным состоянием элемента, определяющим низшую валентность, элемент может перейти в возбужденное состояние, характеризующееся повышенным значением спина, неспаренные электроны которого и определяют другие значения валентности атома.

В основном состоянии для каждого атома низшая валентность определяется тем, что при образовании молекул валентности взаимно насыщаются. Так, водород имеет валентность, равную единице, в таких соединениях, как HCl , H_2O , SiH_4 ; кислород - двухвалентен, поэтому он присоединяет два атома

водорода в молекуле H_2O , а кремний - четырехвалентен. Такое классическое определение валентности, как число ковалентных связей, образованных атомом с одновалентными атомами, не позволяет объяснить существование и свойства многих молекул ($\text{C}\equiv\text{O}$, O_3 и др.).

В химической практике часто возникает необходимость оценить не только ковалентность того или иного атома в соединениях с ковалентными связями, но и его относительную зарядность, вызванную смещением электронов в сторону того или другого из ядер.

Понятие о положительной или отрицательной валентности (электрвалентности) может быть распространено не только на соединения с ионной, но и на соединения с ковалентной связью. Валентность элемента считают положительной, если он находится в соединении с более электроотрицательным атомом, и отрицательной, если он сам является более электроотрицательным партнером.

Рассмотрим, например, электрвалентность серы в некоторых ее соединениях. В серном ангидриде SO_3 общие электронные пары смещены в сторону атомов более электроотрицательного элемента - кислорода. Валентность кислорода равна -2, а валентность серы +6. В хлориде серы SCl_2 общие электронные пары смещены от атома серы к атомам хлора. Хлор имеет валентность -1, а сера +2. В сероводороде H_2S общие электронные пары смещены к атому серы. Валентность водорода +1, а серы -2.

В молекулах некоторых соединений связи между атомами могут иметь различный характер, поэтому значения ковалентности и электрвалентности одного и того же элемента могут не совпадать. Например, в молекуле пероксида водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ между атомами кислорода связь неполярная, а между атомами водорода и кислорода - полярная. Ковалентность кислорода в этом соединении равна двум, а электрвалентность равна - единице.

В молекуле гидразина $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ковалентность азота равняется трем, а электрвалентность равняется - двум.

Различие между понятием степени окисления и валентности в ковалентных соединениях наглядно можно проиллюстрировать на хлорпроизводных метана: валентность углерода во всех этих соединениях равна четырем, а степень окисления (считая степени окисления водорода +1 и хлора -1 во всех соединениях) в каждом соединении разная:

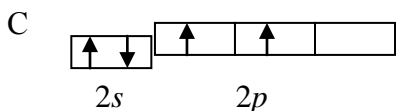


Таким образом, *степень окисления – условное, формальное понятие* и чаще всего не характеризует реальное валентное состояние атома в молекуле. Однако это понятие бывает полезным при описании и расставлении стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

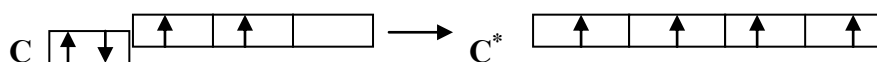
4.2. ГИБРИДИЗАЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Как отмечалось ранее, общая электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, может формироваться за счет неспаренных электронов атома. Это происходит, например, при образовании таких молекул, как H_2 , NF и Cl_2 . Здесь каждый из атомов имеет один неспаренный электрон и при взаимодействии двух таких атомов образуется общая электронная пара.

В нормальном состоянии атом углерода имеет следующую электронную структуру:

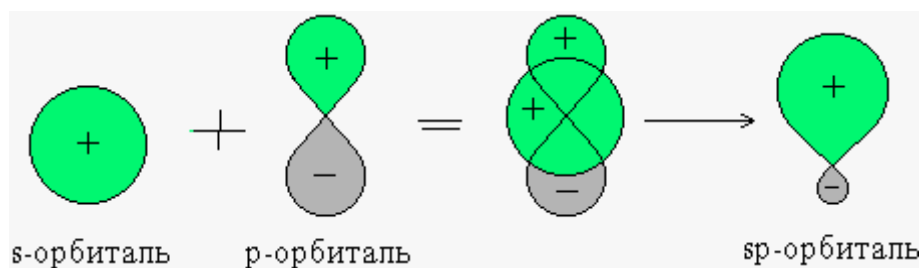


Казалось бы, что за счет имеющихся двух неспаренных электронов углерод может образовать две ковалентные связи (одну σ - и одну π -связь). Между тем для углерода более характерны соединения, в которых каждый его атом связан с соседними четырьмя ковалентными связями (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и т.д.). Это оказывается возможным благодаря тому, что при затрате небольшого количества энергии один из имеющихся спаренных s -электронов можно перевести на подуровень $2p$, в результате чего атом переходит в возбужденное состояние. В этом случае число одноэлектронных атомных орбиталей возрастает до четырех и наблюдается вырождение (выравнивание энергий) самих АО.



Теперь во внешнем электронном слое углерода находятся четыре одноэлектронных атомных орбитали, которые могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей. Процесс смешивания и вырождения АО называется *гибридизацией*, для него характерно образование «равноценных» или вырожденных орбиталей, которые имеют отличную от s - и p -орбиталей форму и усредненную энергию.

При гибридизации принимается во внимание, что устойчивому состоянию молекулы отвечает ее новая геометрическая структура с наименьшей потенциальной энергией. Поэтому при образовании молекулы форма и взаимное расположение атомных электронных облаков изменяется по сравнению с их формой и расположением в свободных атомах. В результате достигается более полное перекрывание орбиталей при образовании химической связи. Такая деформация электронных облаков требует затраты энергии, но более полное перекрывание приводит к образованию более прочной связи, что суммарно приводит к выигрышу в энергии. Этим и объясняется возникновение гибридных орбиталей, форма которых может быть определена математически путем сложения волновых функций исходных орбиталей:



В результате сложения волновых функций s - и p - орбиталей с учетом их знаков оказывается, что плотность электронного облака по одну сторону от ядра повышена (положительный знак волновой функции), а по другую – понижена (отрицательный знак).

В целом процесс гибридизации включает следующие этапы: возбуждение атома, гибридизация орбиталей возбужденного атома, образование связей с другими атомами. Затраты энергии на первые два этапа компенсируются выигрышем энергии при образовании более прочных связей с гибридными орбиталями. Тип гибридизации определяется типом и количеством участвующих в ней орбиталей.

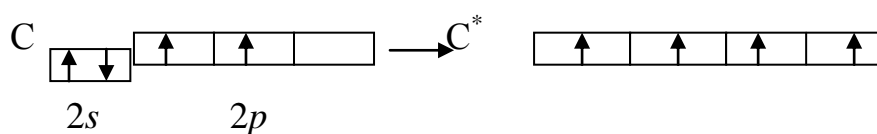
Таким образом, гибридизация – это изменение энергии и формы атомных орбиталей одного или нескольких энергетических уровней, обеспечивающих достижение более эффективного перекрывания орбиталей. В результате обеспечивается максимальная перекрываемость АО, минимум энергии молекулы, достигается большая прочность связи между атомами и соответствующая пространственная конфигурация молекулы.

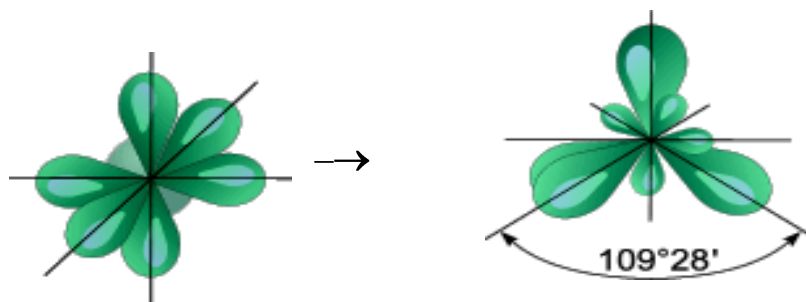
Основные положения теории гибридизации:

1. Гибридируются валентные АО, близкие по энергии и симметрии. Способность к гибридизации в периоде и группе уменьшается из-за возрастающей с ростом Z энергетической разности между s - и p -орбиталями.
2. Гибридные орбитали, благодаря своей форме, обеспечивают максимальное перекрывание АО в направлении локализованных σ -связей и отвечают за геометрию молекулы.
3. В гибридизации могут участвовать свободные валентные орбитали, орбитали, заселённые одним электроном и неподелёнными электронными парами.
4. Гибридные орбитали образуют только σ -связи.
5. Число гибридных орбиталей равно числу исходных АО, участвующих в гибридизации.

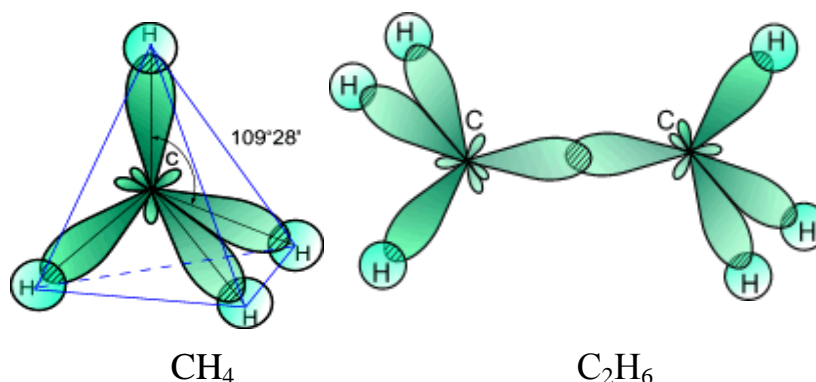
sp^3 -Гибридизация. В случае углерода и образования четырех σ -связей имеем так называемую sp^3 -гибридизацию (1 - s и 3 - p электрона).

Одна s -орбиталь и три p -орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» sp^3 -орбитали, угол между осями которых равен $109^\circ 28'$:

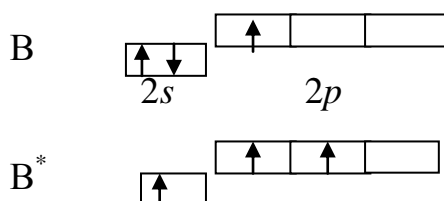




Молекулы, в которых осуществляется sp^3 -гибридизация, имеют тетраэдрическую геометрию (CH_4 , CCl_4 , C_2H_6):



sp^2 - Гибридизация. Данный вид гибридизации характерен для атомов В и Al ($ns^2 np^1$). Три sp^2 -орбитали могут образовывать три σ -связи (BF_3 , AlCl_3). Примером молекулы, в которой осуществляется этот вид гибридизации, может служить молекула фторида бора BF_3 :

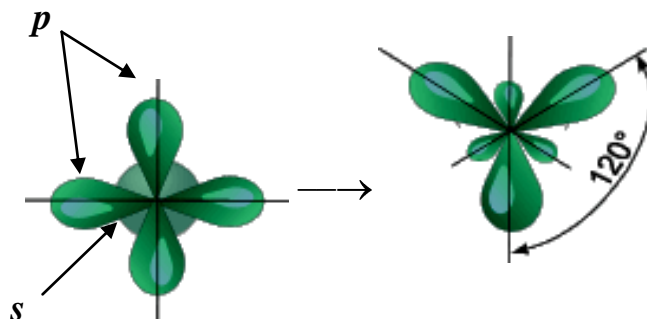


Способность элемента к гибридизации может быть оценена с помощью энергии промотирования (энергии, затрачиваемой на распаривание двух s - электронов и переходом одного из них на более высокий p - подуровень). Если энергия промотирования электронов мала по сравнению с энергией ионизации атома, то возникает соответствующая гибридизация электронных орбиталей и ионная связь в этом случае не образуется; если энергия ионизации не слишком большая и не слишком отличается от энергии промотирования электронов, то происходит ионизация атома с образованием ионной связи с анионом.

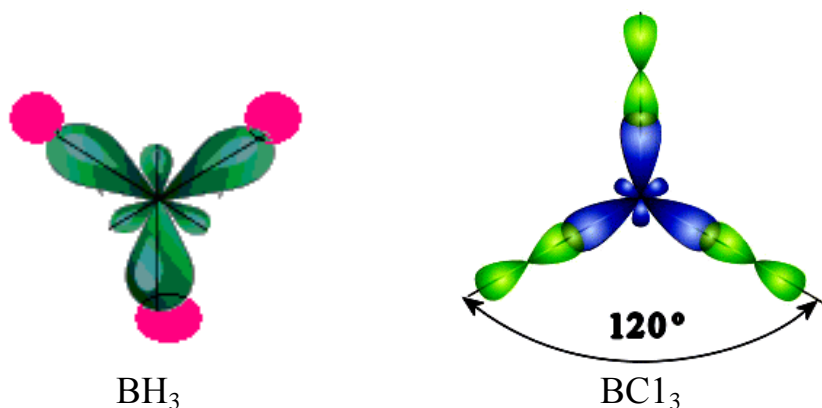
Энергия возбуждения или промотирования, сопровождающаяся распариванием и переходом одного s - электрона на p - подуровень, для В и Al равна 334 и 340 кДж/моль соответственно, что более чем на порядок меньше, чем энергия отрыва трех электронов и перевода атомов В и Al в ионы B^{3+} и Al^{3+} .

Таким образом, гибридизация является более энергетически выгодным процессом, сопровождающимся возникновением трех ковалентных связей.

Схема возникновения гибридных орбиталей в этом случае выглядит следующим образом. Одна s -орбиталь и две p -орбитали превращаются в три одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 120° :



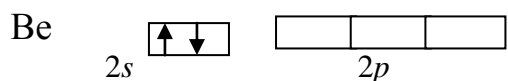
Молекулы, в которых осуществляется sp^2 -гибридизация, имеют плоскую геометрию. Ниже приведены модели и геометрия молекул BH_3 и BCl_3 :



sp -Гибридизация. У всех атомов второй группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева основное состояние ns^2 вообще не может быть валентным, и для образования молекул типа ZnCl_2 необходимо возбуждение s -электрона на ближайший незаполненный электронами p -подуровень. Так, для атома цинка переход из состояния $4s^2$ в $4sp$ состояние составляет 370 кДж/моль, что и по сравнению с энергией ионизации $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ $I_1 + I_2 = 2500$ кДж/моль составляет очень маленькую величину. По этой причине, цинку легче по затратам энергии передать электроны с s на p -подуровень, чем их лишиться. В случае Zn , возбуждение $s \rightarrow p$ происходит при присоединении первого атома галогена и эти затраты энергии на возбуждение в дальнейшем перекрываются выделением энергии при образовании связей $\text{Zn} - \text{Cl}$ в молекуле ZnCl_2 .

Для Be , Ca , Sr и Ba затраты на возбуждение $s \rightarrow p$ значительно меньше (125 - 300 кДж/моль) и гибридизация протекает легче, чем в случае с цинком.

Таким образом, sp -гибридизация характерна для второй группы Периодической системы элементов Be , Mg , Ca , Ba , Zn , Cd и Hg .

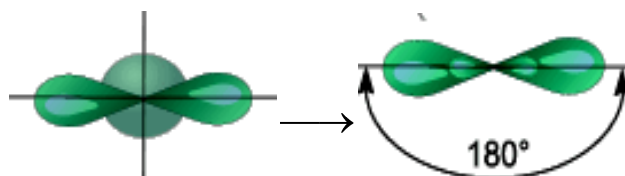


Поэтому для участия в образовании химических связей по обменному механизму атом Ве должен перейти в возбужденное состояние:

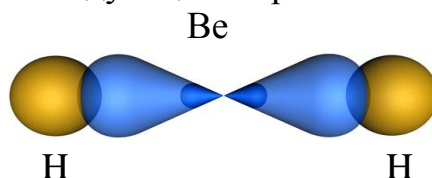


В этом случае возбужденный атом Ве имеет два неспаренных электрона и может образовывать две связи с другими атомами.

Одна *s*-орбиталь и одна *p*-орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 180°:



Две *sp*-орбитали могут образовывать две σ -связи (BeH_2 , ZnCl_2). Молекула гидроксида бериллия выглядит следующим образом:



Молекулы, в которых осуществляется *sp*-гибридизация, имеют линейную геометрию. Такой же вид гибридизации и такую конфигурацию имеют молекулы MgCl_2 и CaCl_2 .

У элементов III и более высоких периодов в образовании гибридных электронных облаков могут участвовать *d*-орбитали.

Так, можно было ожидать, что и другие молекулы аналогов бериллия $\text{Mg}\Gamma_2$, $\text{Ca}\Gamma_2$ и $\text{Sr}\Gamma_2$ (где Γ – галоген) имеют ту же линейную конфигурацию.

Структурные исследования 1963 года показали, что молекулы фторидов MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и все галогениды $\text{Ba}\Gamma_2$ имеют изогнутую структуру. Это установили по отклонению пучка молекул $\text{Me}\Gamma_2$ в неоднородном электрическом поле (линейные молекулы с суммарным дипольным моментом равным нулю в неоднородном поле не отклоняются!).

Таким образом, дипольный момент молекул MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и для всех галогенидов $\text{Ba}\Gamma_2$ не равен нулю, что может быть обусловлено только их угловой формой, появление которой объясняют *sd* – гибридизацией атомных орбиталей. У атома Ве валентные электроны находятся во втором слое, где нет *d* – орбиталей, поэтому для него *sd* – гибридизация невозможна. У следующих за Ве элементов с ростом порядкового номера уменьшается различие энергий промотирования (переходов) $ns \rightarrow np$ и $ns \rightarrow nd$ (в кДж/моль) и становится все более вероятным вклад *d* – орбиталей в образовании связи:

	Mg	Ca	Sr	Ba
<i>sp</i> -состояние	230	180	167	146
<i>sd</i> -состояние	293	243	159	109

Как видно, для Sr и Ba sd - гибридизация энергетически более выгодна, чем sp – гибридизация, так как переход $ns \rightarrow nd$ требует меньших энергетических затрат, чем переход $ns \rightarrow np$.

Представленные на рис.4.5 sd – атомные орбитали могут присоединять галогены двум перпендикулярно расположенным орбиталям, в результате чего молекула MeF_2 напоминает Г-образную форму [39].

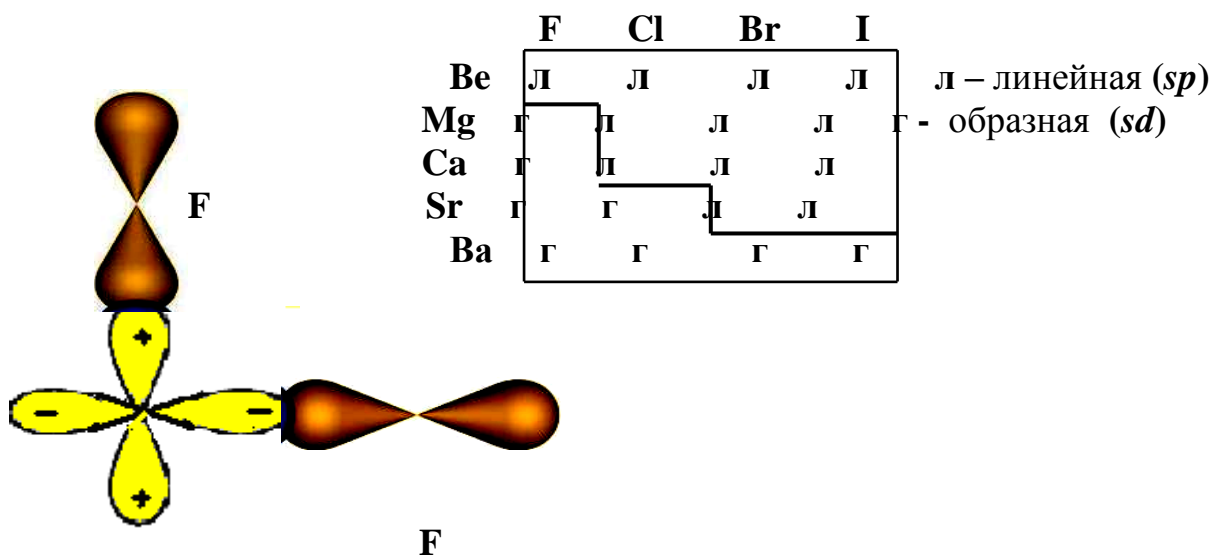


Рис. 4.5. Пространственная структура галогенидов MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2

На рис.4.6 иллюстрируется образование двух sd – атомных орбиталей, которые обеспечивают угол между осями этих орбиталей равный 90° .

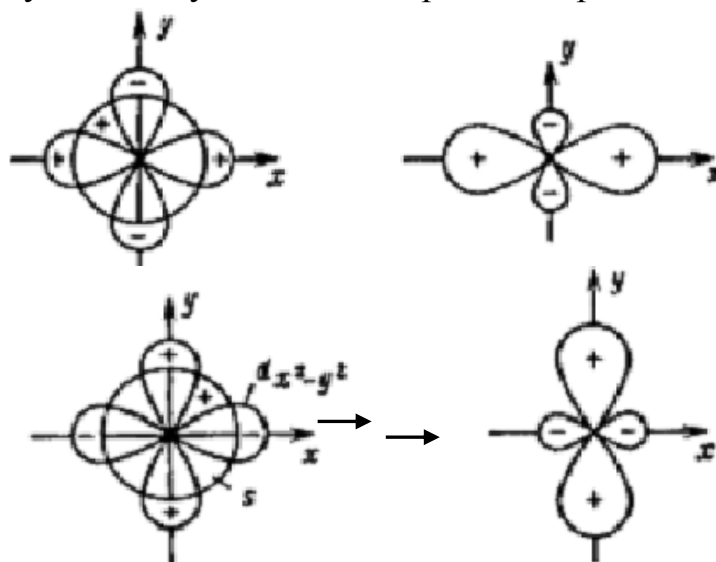
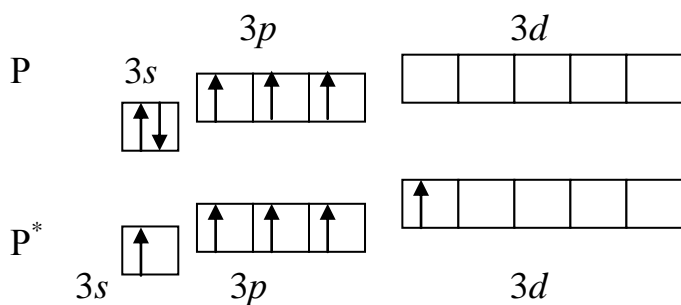


Рис.4.6. Формирование гибридных sd – атомных орбиталей из s - и d – орбиталей

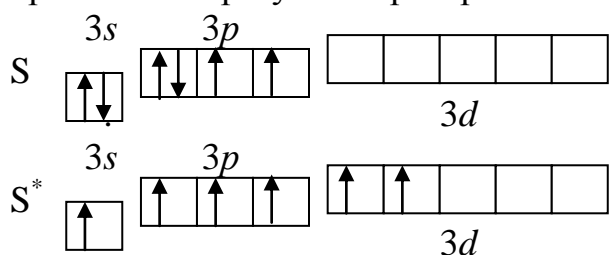
Невозбужденный и возбужденный атомы фосфора P и P* соответственно имеют следующие электронные конфигурации:



Из приведенной схемы видно, что фосфор в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $3s^2 3p^3$ с тремя неспаренными электронами, что позволяет по обменному механизму образовывать соединения типа :PCl_3 , имеющие тетраэдрическую структуру из-за наличия спаренных электронов на $3s$ -подуровне.

В возбужденном состоянии, фосфор имеет электронную структуру $3s^1 3p^3 3d^1$ с пятью неспаренными электронами. Это позволяет по обменному механизму формировать с атомами галогена пять ковалентных σ -связей. В молекуле PCl_5 пять sp^3d -гибридных орбиталей фосфора за счет взаимного отталкивания ориентированы так, что атомы хлора образуют тригональную бипирамиду (см. рис.4.7, схему, а). Аналогичные структуры с sp^3d -гибридными орбиталями имеют AsCl_5 и SbCl_5 .

В соединениях элементов VI группы типа SF_6 шесть sp^3d^2 -гибридных орбиталей образуют в пространстве правильный октаэдр (рис.4.7, б).



Видно, что в возбужденном атоме серы имеет место sp^3d^2 -гибридизация и такой атом может образовывать шесть σ -связей по обменному механизму, которые реализуются в виде октаэдра (рис. 4.7, б).



Рис. 4.7. Пространственная конфигурация молекул PCl_5 , AsCl_5 , SbCl_5 (а) и SF_6 (б)

Таким образом, ясно, что пространственную конфигурацию молекулы и тип гибридизации в основном определяет суммарное число σ -связей.

Следует иметь в виду, что гибридизация осуществляется только по σ - связям, а π - связи в гибридизации не участвуют. Например, в этилене тип гибридизации для углерода не sp^3 , а sp^2 .

Из рис.4.8 видно, что между C - C образуется одна гибридная σ - связь и одна, не участвующая в гибридизации π - связь. Две орбитали p_z различных атомов углерода, не участвовавшие в гибридизации перекрываются, образуя π - связь, и их геометрия такова, что перекрывание происходит не по линии связи C - C, а выше и ниже этой. Между двумя атомами углерода и четырьмя атомами водорода реализуются пять σ - связей.

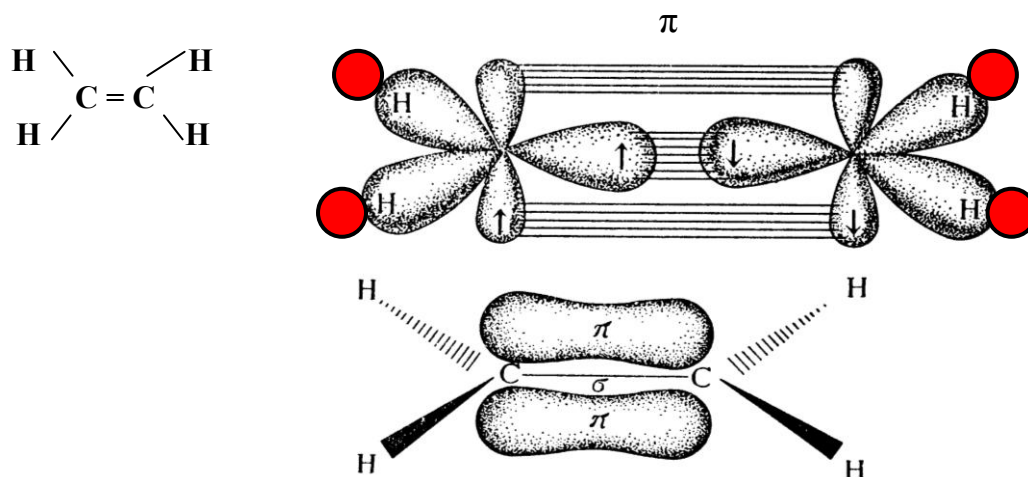


Рис. 4.8. Схема перекрывания АО в молекуле этилена

В бензоле тип гибридизации атома углерода также соответствует sp^2 , так как в молекуле чередуются одинарные и двойные связи (рис.4.9).

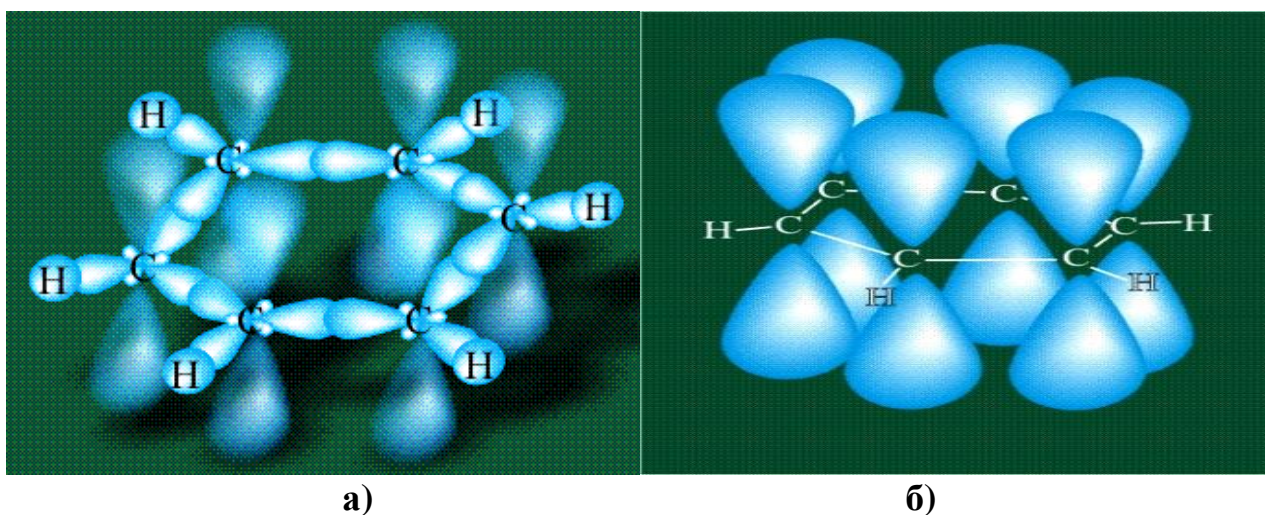


Рис. 4.9. Схема образования σ - связей (а) и π - связей (б) молекулы бензола

Во всех ацетиленовых углеводородах (алкинах), имеющих в молекуле одну тройную связь: C_2H_2 (ацетилен), C_4H_6 , C_6H_{10} и т. д. (общая формула алкинов C_nH_{2n-2}) и других подобных органических соединениях со связями $-C \equiv C-$ наблюдается sp -гибридизация.

При этом гибридные орбитали атомов углерода образуют две σ -связи с соседними атомами, а негибридные орбитали атомов углерода образуют две π -связи. Перекрывание орбиталей между атомами с sp -гибридными орбиталями в ацетилене C_2H_2 показано на схеме далее.

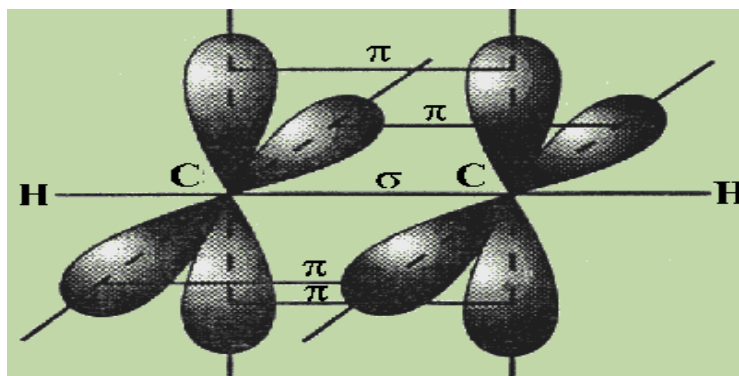


Рис. 4.10. Схема перекрывания АО в молекуле ацетилена

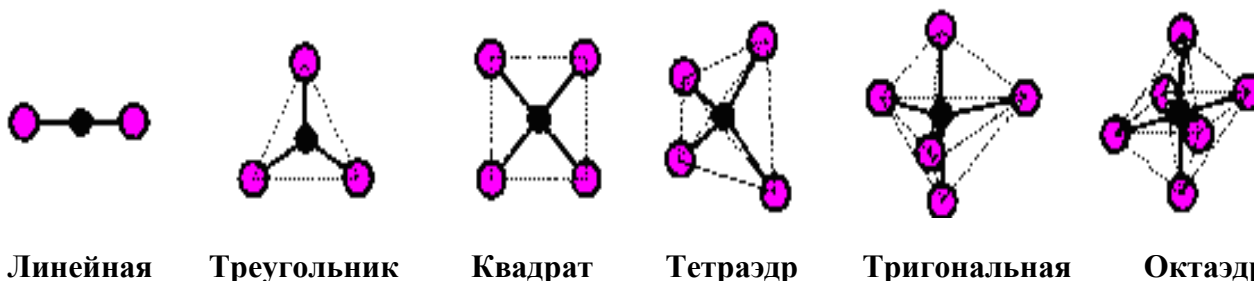
Видно, что в C_2H_2 между двумя атомами С - С образуется одна σ -связь и две π -связи, сформированные за счет перекрывания p_z - и p_y -орбиталей. Между С и Н всегда формируется σ -связь.

Таким образом, наличие π -связей оказывает влияние на тип гибридизации, и из-за наличия дополнительного связывания π -электронами может привести к увеличению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга (Табл.4.1).

Таблица 4.1

Связь между типами гибридизации и структурой молекул

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



В некоторых случаях в гибридизации участвуют не образующие связь валентные электронные пары центрального атома (несвязывающие электронные пары) (см. ниже метод Гиллеспи).

Пространственную конфигурацию молекулы или иона и тип гибридизации определяет суммарное число связывающих и несвязывающих электронных пар. В случае участия в гибридизации несвязывающих электронных пар происходит искажение правильной геометрии молекул, и валентный угол отклоняется от теоретического. Конкретный тип гибридизации орбиталей иногда трудно спрогнозировать. Представления о типе гибридизации можно использовать только в том случае, если известна геометрия молекул.

Для прогнозирования и объяснения строения молекул, их геометрической формы и типа гибридизации, описывающего данную пространственную конфигурацию, используется теория так называемых локализованных электронных пар (метод Гиллеспи).

4.3. ТЕОРИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (МЕТОД ГИЛЛЕСПИ)

Очень простой способ прогнозирования валентных углов в молекулах был разработан Гиллеспи [28-30]. В его основе лежит модель отталкивания локализованных электронных пар.

Предполагается, что каждая пара электронов, окружающая атом, обозначаемая в формулах двумя точками, образуют электронные облака, которые вследствие отталкивания располагаются таким образом, чтобы находились возможно дальше друг от друга.

Согласно предложенному Гиллеспи методу, реальная геометрия молекулы определяется не только числом σ – связей, но и наличием неподеленных электронных пар (Е). Тогда молекула метана соответствует формуле CH_4 , аммиака – NH_3E , воды – H_2OE_2 и при этом будет наблюдаться одинаковая гибридизация. При этом каждая молекула представляет собой геометрическую фигуру, вписанную в сферу. Молекула будет иметь минимум энергии, если все связывающие электронные пары будут равноудалены друг от друга на поверхности сферы. Неподеленная электронная пара занимает на сфере большую площадь, что приводит к уменьшению валентного угла тем больше, чем больше в молекуле неподеленных электронных пар Е. Рассмотрим структуры молекул от трехатомных до семиатомных (рис.4.11 и табл.4.2).

Для трехатомной молекулы AX_2 , не имеющей неподеленные электронные пары, возможно единственное строение – линейное; четырехатомная молекула AX_3 будет плоской в форме равностороннего треугольника; пятиатомная AX_4 – тетраэдрической; шестиатомная AX_5 будет иметь форму тригональной бипирамиды, а семиатомная AX_6 – форму октаэдра.

Иное дело – наличие в молекуле неподеленных электронных пар. В этом случае геометрия молекулы существенно меняется. Молекула AX_2E будет уже не линейной, а угловой, AX_3E будет иметь форму треугольной пирамиды,

а $AХ_2E_2$ вновь будет угловой, причем угол будет существенно меньше тетраэдрического (например, H_2O). В молекуле $AХ_4E$ возможная структура – треугольно-пирамидальная. Молекула $AХ_5E$ имеет структуру квадратной пирамиды, а молекула $AХ_4E_2$ – октаэдра (см. табл. 4.2) [29,30].

В качестве примеров рассмотрим в сравнении молекулы CH_4 , NH_3 и H_2O . Атомы углерода, азота и кислорода склонны к sp^3 -гибридизации. У азота на sp^3 -гибридных орбиталях, помимо трех связывающих пар электронов, образующих связь с тремя атомами водорода, остается одна несвязывающая (неподеленная) электронная пара. Именно она, занимая четвертую sp^3 -гибридную орбиталь, искажает угол связи $H-N-H$ до $107,3^\circ$ (например, в метане, где неподеленных электронных пар нет, угол равен $109,5^\circ$). В молекуле H_2O таких несвязывающих неподеленных пар две, и угол $H-O-H$ равен не 90° (если бы не было гибридизации) и не $109,5^\circ$, как в метане, а $104,5^\circ$ (рис. 4.11).

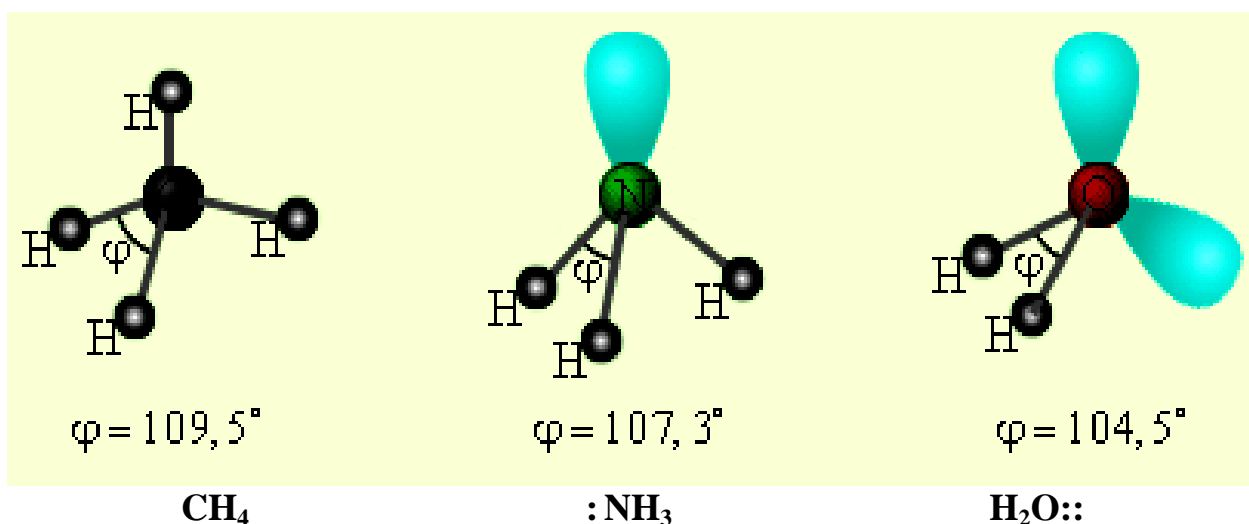
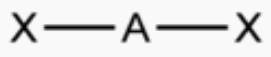
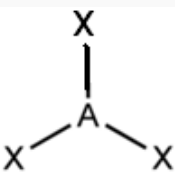
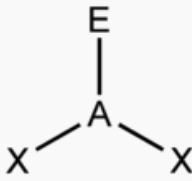
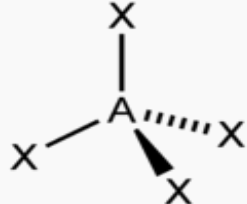
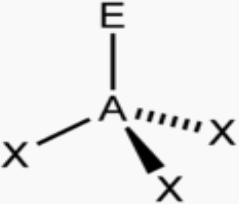
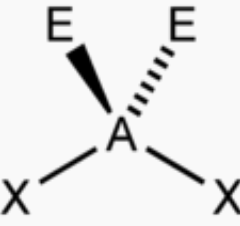


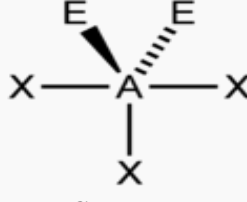

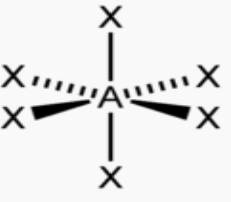

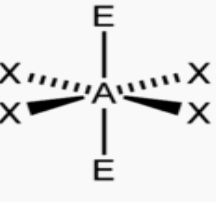
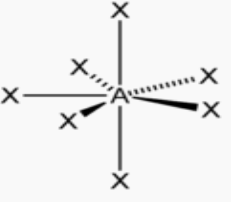
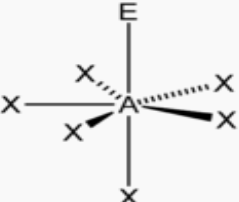


Рис. 4.11. Несвязывающие электронные пары и углы связи в NH_3 , H_2O и CH_4

Отметим, что в отличие от аммиака, в PH_3 и PCl_3 , а также и в подобных воде молекулах (H_2S , H_2Se , H_2Te) центральный атом практически не подвергается гибридизации. Так, валентные углы в молекулах PCl_3 (100°), PH_3 ($93,5^\circ$), H_2S ($92,2^\circ$), H_2Se (91°), H_2Te (90°) близки к 90° , т.е. образование связей происходит с участием “чистых” p -орбиталей, расположенных под прямым углом друг к другу. Это связано с тем, что разница в энергиях s - и p -подуровней увеличивается с ростом главного квантового числа n , и только p -орбитали являются валентными. Кроме того, длины связей в H_2S , H_2Se и H_2Te значительно больше, чем у воды, в A° : H_2O (0,96), H_2S (1,33), H_2Se (1,46), H_2Te (1,70) [25], что уменьшает взаимное отталкивание атомов водорода и неподеленных пар.

Таблица 4.2

Структурные пространственные схемы для различного типа гибридизаций.
(A – центральный атом, X – атом, E – несвязывающая электронная пара)

Базовая структура без несвязывающих электронных пар	1 электронная пара	2 электронные пары	3 электронные пары
sp  линейная $\text{BeCl}_2, \text{HgCl}_2$; AX_2			
sp^2  Тригональная плоская AX_3 $\text{BF}_3, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_3$	 $\text{NO}_2^-, \text{SO}_2$, AX_2E_1		
sp^3  тетраэдрическая AX_4 $\text{CH}_4, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}$	 $\text{NH}_3, \text{PCl}_3$ AX_3E_1	 $\text{H}_2\text{O}, \text{OF}_2$ AX_2E_2	
sp^3d^1  Тригональная бипирамида $\text{PCl}_5, \text{AX}_5$	 SF_4 AX_4E_1	 $\text{ClF}_3, \text{BrF}_3$ AX_3E_2	 XeF_2, E_3 AX_2E_3
sp^3d^2  Октаэдрическая, SF_6	 $\text{ClF}_5, \text{BrF}_5$ AX_5E_1	 $\text{XeF}_4; \text{AX}_4\text{E}_2$	
sp^3d^3  Пентагональная бипирамида, AX_7, IF_7 ,	 $\text{XeOF}_5^-, \text{TeCl}_6^{2-}, \text{BiCl}_6^{3-}$, AX_6E_1		

Электроны связывающих и несвязывающих (Е) электронных пар по разному взаимодействуют между собой. Чем сильнее межэлектронное отталкивание, тем больше условная поверхность на сфере, занимаемая электронной парой. Считается, что несвязывающие (неподеленные) пары электронов занимают больший объем, чем связывающие, которые участвуют в образовании ковалентных связей, при этом объем связывающих пар тем меньше, чем больше электроотрицательности периферийных атомов.

Таким образом, согласно теории Гиллеспи пространственное расположение атомов вокруг центрального атома в молекуле определяется числом и расположением всех валентных связывающих и несвязывающих электронных пар, окружающих атом.

Число связывающих электронных пар равно координационному числу центрального атома. Валентные пары электронов, окружающих атом, вследствие взаимного 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 парами и наименьшее – между связывающими электронными парами.

Из рис. 4.11 и табл.4.2 видно, что каждому числу локализованных электронных пар соответствует свой тип гибридизации и своя пространственная конфигурация молекулы.

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.

Метод ВС является очень наглядным и позволяет объяснить образование валентных связей для многих молекул и дает возможность прогнозировать их свойства. Согласно методу ВС, в образовании химической связи принимают участие валентные электроны, которые, в соответствии с принципом Паули, должны иметь противоположно направленные спины и в этом случае все молекулы должны быть диамагнитными. Следовательно, метод ВС принципиально не может объяснить парамагнитные свойства молекул. Попытки с помощью этого метода предсказать образование молекул из ряда d - элементов, иона H_2^+ , а также существование свободных радикалов не всегда были успешными.

Глава 5. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Полное название метода – *метод молекулярных орбиталей* (МО) как *линейная комбинация атомных орбиталей* (ЛКАО). Метод МО ЛКАО рассматривает молекулу как единую систему, как единый коллектив взаимодействующих атомов с их ядрами и электронами, которые и образуют молекулярные орбитали (МО).

Процесс образования МО из атомных орбиталей (АО) является самопроизвольным и приводит к уменьшению общей энергии системы.

Представим, что атом А, имеющий свободный или спаренные электроны, приближается к атому В и, в конечном итоге, образуется система, состоящая из двух атомов А и В, в поле которых находятся электроны этих атомов.

При увеличении числа атомов, составляющих молекулу, образуется полиядерная система, где взаимодействуют электроны с электронами, ядра с ядрами и электроны с ядрами. Метод МО учитывает все эти взаимодействия.

Основные положения метода. Основу метода МО ЛКАО составляют следующие положения [8,20,31]:

1. Каждый электрон в молекуле находится на определенном энергетическом уровне, характеризующемся соответствующими квантовыми числами.

2. Энергетическому уровню отвечает МО или волновая функция, которая является полиядерной.

3. Общее число образующихся МО равно числу взаимодействующих АО, т.е. из n взаимодействующих атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей.

Молекулярная волновая функция имеет тот же физический смысл, что и атомная, т.е. Ψ^2 определяет плотность вероятности пребывания электронов в данной точке пространства. Заполнение электронами энергетических уровней в молекуле, также происходит по принципу минимума энергии и принципу Паули, согласно которому на одной молекулярной орбитали не может находиться более двух электронов.

Если волновую функцию изолированного атома А обозначить через Ψ_a , а волновую функцию изолированного атома В - Ψ_b , то, согласно методу ЛКАО, волновая функция молекулы представляет линейную комбинацию атомных волновых функций:

$$\Psi_{ав} = C_1\Psi_a \pm C_2\Psi_b, \quad (5.1)$$

где C_i – коэффициенты, учитывающие долю участия атомных орбиталей атомов А и В в образовании МО.

Сложение двух АО означает, что два электрона охватывают оба ядра. Такая молекулярная орбиталь является двухцентровой.

Сложение $\Psi_{ав} = C_1\Psi_a + C_2\Psi_b$ означает, что оба электрона проводят большую часть времени между двумя ядрами, где реализуется наибольшая

электронная плотность, что и способствует связыванию атомов. Такую МО называют *связывающей* и обозначают (σ_s), (σ_p) и т.д. Заселение связывающей МО электронами приводит к понижению энергии молекулы и повышению ее устойчивости.

При вычитании функций $\Psi_{ав} = C_1\Psi_a - C_2\Psi_b$ электронная плотность направлена в разные стороны от атомов, концентрируется за ядрами, а между ядрами она мала и практически равна нулю. Такое расположение электронной плотности растягивает межатомную связь, делая ее непрочной. Такую орбиталь называют *разрыхляющей*, и обозначают (σ_s^*), (σ_p^*) и т.д.

Заселение разрыхляющих (антисвязывающих) орбиталей электронами приводит к повышению энергии молекулы и понижению ее устойчивости в целом. Поскольку в молекуле водорода взаимодействие возможно только по оси молекулы, то каждая из MO_{\pm} может быть обозначена как $\sigma_{св} = 1s_1 + 1s_2$ и $\sigma^* = 1s_1 - 1s_2$ и названа соответственно *связывающей* ($\sigma_{св}$) и *разрыхляющей* (σ^*) молекулярными орбиталями (рис. 5.1).

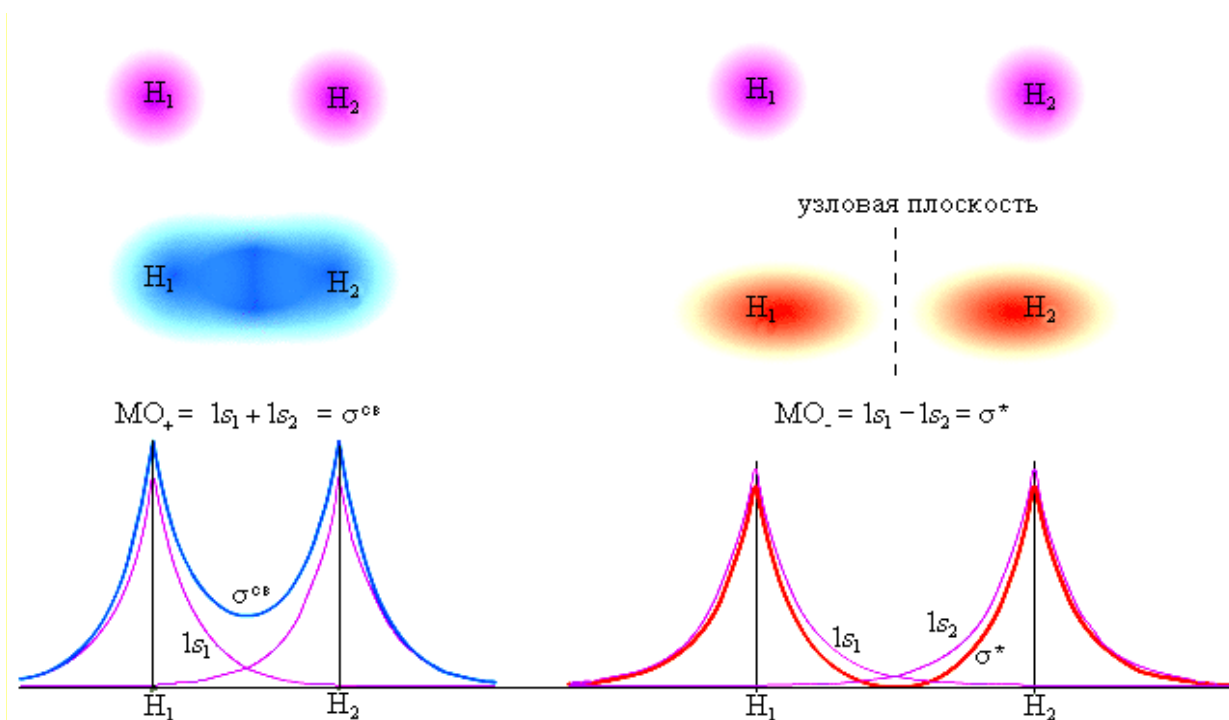


Рис. 5.1. Распределение электронной плотности в молекуле H₂.

Из рис. 5.1 видно, что электронная плотность в пространстве между ядрами для $\sigma_{св}$ значительна, а для σ^* равна нулю. Электронное облако, сконцентрированное в межъядерном пространстве, притягивает положительно заряженные ядра атомов, что соответствует образованию связывающей молекулярной орбитали $\sigma_{св}$. Молекулярная орбиталь с нулевой электронной плотностью в межъядерном пространстве соответствует разрыхляющей орбитали σ^* . Электронная плотность в этом случае сконцентрирована по разные стороны от ядер, что приводит к растяжению и снижению прочности связи.

Состояния $\sigma_{\text{св}}$ и σ^* отвечают разным уровням энергии, причем молекулярная орбиталь $\sigma_{\text{св}}$ имеет более низкую энергию по сравнению с исходными АО двух невзаимодействующих атомов водорода $1s_1$ и $1s_2$ (рис. 5.2).

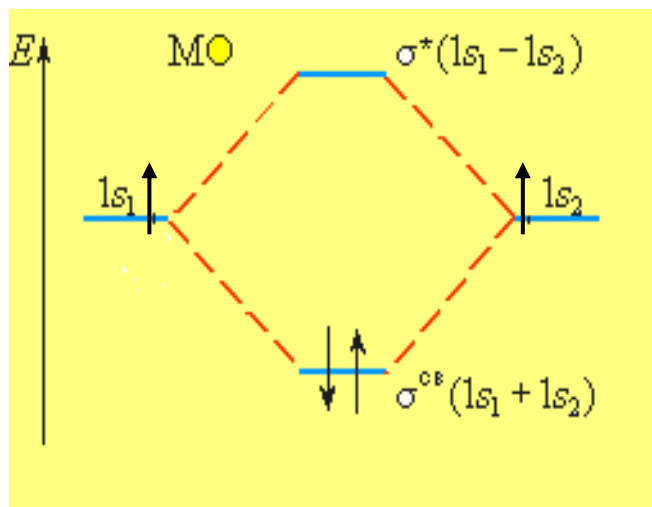


Рис. 5.2. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Таким образом, переход двух электронов на МО $\sigma_{\text{св}}$ способствует понижению энергии системы; этот энергетический выигрыш равен энергии связи между атомами в молекуле водорода Н – Н.

На рис.5.3 показано перекрывание p_z -АО, т.е. p -орбиталей, вытянутых вдоль оси z , которой мы назовем линию, соединяющую ядра атомов. При этом образуются связывающая и разрыхляющая МО.

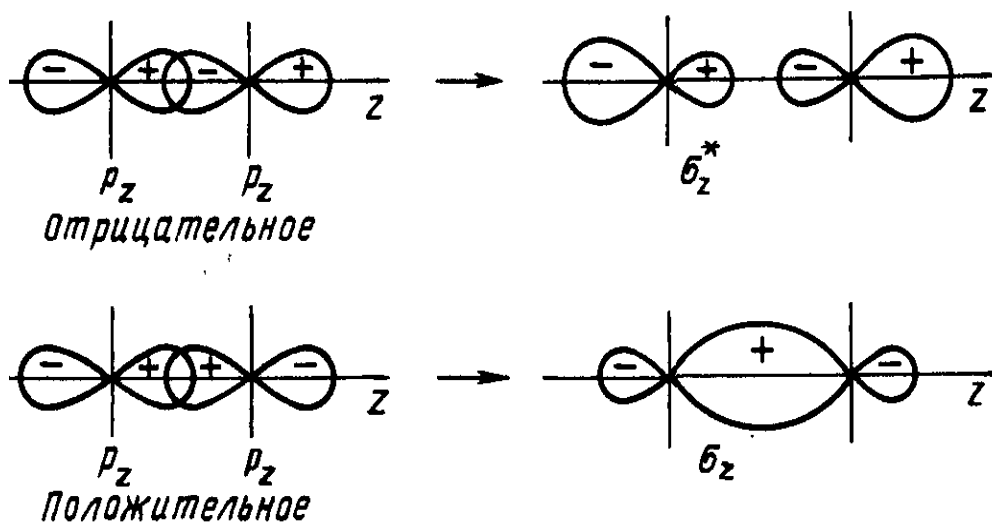


Рис. 5.3. Схема образования σ_z -связывающих и σ_z^* -разрыхляющих орбиталей, образованных из p -атомных орбиталей

p_y -АО и p_z -АО перекрываются по π -типу (рис. 5.4), образуя по паре одинаковых по энергии, но взаимно перпендикулярно ориентированных в пространстве π -МО.

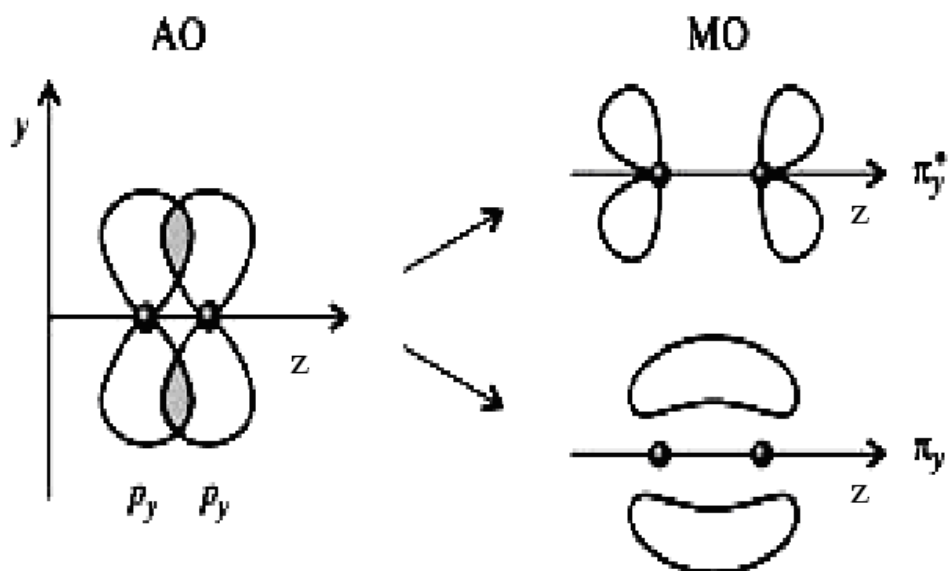


Рис. 5.4. Схема образования π -связывающих и π^* -разрыхляющих орбиталей, образованных из p_y -атомных орбиталей

5.1. УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В методе МО ЛКАО [32 - 34] атомные орбитали должны удовлетворять ряду определенных условий для возникновения МО:

1) взаимодействующие атомные орбитали должны обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков;

2) перекрывающиеся АО должны иметь соизмеримо близкие энергии. Если АО сильно отличаются по энергиям, то и волновые функции будут значительно отличаться по частотам ($E = h\nu$) и не будут давать интерференционного эффекта - складывания волн. В этом случае связывания взаимодействующих АО в МО не происходит.

Поэтому более прочные ковалентные связи наблюдаются при перекрывании s - s - и p - p -орбиталей, близких по энергиям, а перекрывание s - и p -орбиталей, не приводит к образованию связей, если разница между ними велика, либо приводит к образованию менее прочных связей, когда энергии этих орбиталей соизмеримы;

3) АО должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси вращения вокруг линии связи в молекуле. Орбиталь является симметричной, если при повороте ее на 180° вокруг линии связи между атомами знак волновой функции не меняется и, наоборот, антисимметричной, если знак функции меняется на противоположный. Симметричные и антисимметричные атомные орбитали не могут образовывать МО (рис. 5.5).

При этом следует помнить, что связь образуется только в том случае, если перекрывающиеся АО соприкасаются той частью АО, которые имеют одинаковый знак волновой функции.

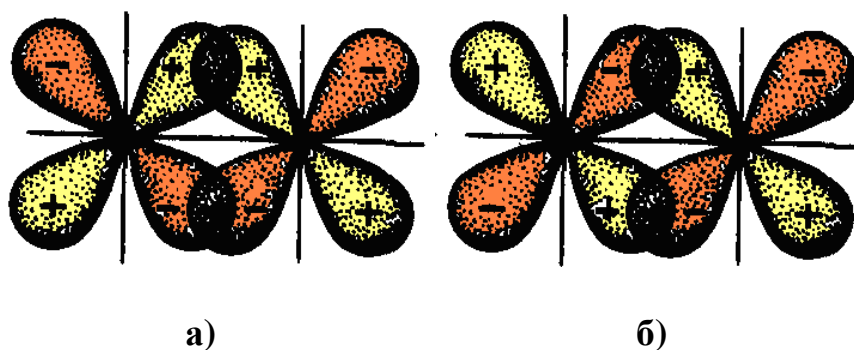


Рис. 5.5. Перекрывание АО, приводящее (а) и не приводящее (б) к образованию химической связи

Порядок связи. В методе МО понятие валентности как таковой теряется, поскольку даже спаренные электроны различных уровней заселяют те или иные МО. Вместо понятия валентности или кратности связи в методе МО вводится новое понятие – порядок связи.

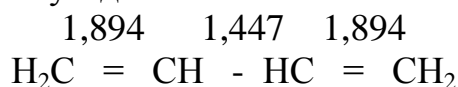
Порядок связи определяется как разность числа электронов, находящихся на связывающих орбиталях и числа электронов на разрыхляющих орбиталях, деленная на два. В методе МО порядок связи играет такую же роль, что и валентность в методе ВС:

$$ПС = (\sum(e)_{связ} - \sum(e)_{раз})/2. \quad (5.2)$$

Если $ПС = 0$, то система неустойчива и связь не возникает, так как для образования соединения всегда необходимо, чтобы заселенность связывающих МО была выше, чем заселенность разрыхляющих. Образование системы энергетически выгодно и она устойчива, если $ПС > 0$.

Представление о порядке связи дает этому понятию количественную характеристику. Если порядок связи равен единице, то связь следует считать одинарной, двум – двойной, однако параметр может иметь и промежуточные значения. Например, как это будет показано далее, для иона кислорода O_2^+ $ПС = 2,5$; для H_2^+ $ПС = 0,5$.

В структурной формуле бутадиена



цифры над соответствующими связями указывают на их порядок. Видно, что для органических веществ ПС может принимать практически любые значения, после запятой. Это особенность органических соединений, имеющих двойные связи.

В данном случае π - электронный заряд характеризует долю заряда делокализованного π - электрона, приходящегося на рассматриваемый атом. Чем выше эта величина, тем более отрицательно заряжен данный атом. В молекуле бутадиена, такими атомами являются концевые углеродные атомы. Это определяет направление превращения молекулы в соответствующих реакциях, когда она атакуется катионом.

Чем выше порядок связи, тем, при прочих равных условиях, например, равенстве радиусов, прочнее данная молекула.

Рассмотрим возможные случаи образования ковалентной связи между двумя атомами, имеющими по одной орбитали, но с разными числами их заполнения электронами. Схема образования МО в результате взаимодействия двух неспаренных электронов или донорно-акцепторного взаимодействия представлены на рис. 5.6,а и 5.6,б.

Система: электрон - электрон (1 : 1). Когда взаимодействуют две АО, имеющие в атомах по одному электрону, то в составе молекулы пара электронов располагается на связывающей МО (рис.5.6,а).

При этом образуется одна ковалентная связь с порядком связи $ПС_{AB} = 1$. Такая схема - взаимодействие s-АО атомов водорода справедлива при образовании молекулы H_2 .

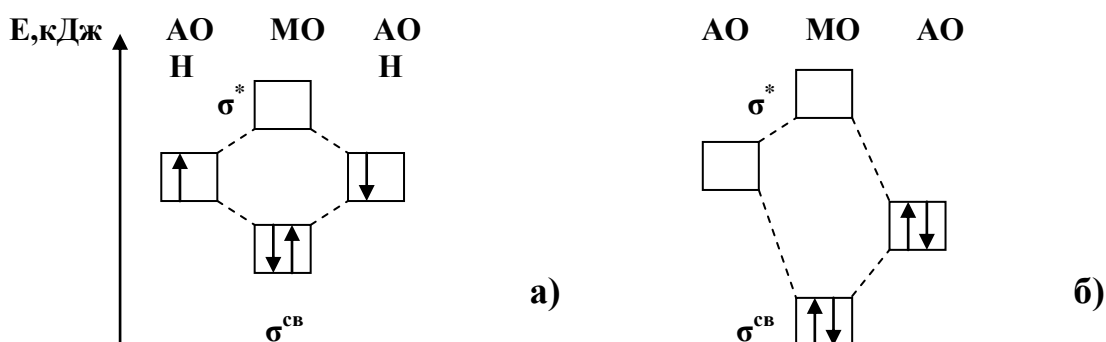


Рис. 5.6. Схемы образования МО гомоядерных и гетероядерных молекул:
 а – обменный механизм; б – донорно-акцепторное взаимодействие

Схема, показанная на рис. 5.6,а, применима для молекул, образованных из двух одинаковых атомов, например, H_2 и Li_2 . Два электрона в молекуле H_2 занимают одну связывающую МО, образуемую из $1s$ – атомных орбиталей. Молекула водорода стабильна, так как оба ее электрона занимают только связывающую σ ($1s^2$) орбиталь, энергия которой меньше энергии орбиталей отдельных атомов.

Система: два электрона – вакантная орбиталь (2 : 0). Образование донорно-акцепторной связи (рис.5.6,б) отвечает энергетически выгодному переходу неподделенной пары электронов на более низкий энергетический уровень связывающей МО, которая является общей и для донора и для акцептора. В результате образуется полярная ковалентная связь с большой степенью ионности с положительным зарядом на акцепторе и с отрицательным – на доноре. Схема, показанная на рис. 5.6,б, применима для молекул типа CaO ($\Delta ЭО = 2,5$) и BaO ($\Delta ЭО = 2,6$).

Порядок образующейся ковалентной связи и ковалентность каждого атома при этом равны единице. Однако при образовании ковалентной связи электронная плотность смещается от атома А к атому В. Атом А выступает как бы в качестве донора электронной плотности (отдает), а атом В - ее акцептора

(присоединяет). Условно донорно-акцепторное взаимодействие изображается стрелкой, показывающей направление смещения электронной плотности и порядок связи: $A \rightarrow B$. В представленной схеме порядок связи равен единице: $ПС = (2 - 0)/2 = 1$.

Система: электрон - вакантная орбиталь (1 : 0). В данной системе на связывающей МО располагается один электрон (рис.5.7).

Порядок связи в этом случае может быть дробным [8]. Проиллюстрируем это на примере образования H_2^+ - иона, который обнаружен экспериментально. Образование H_2^+ из атома водорода H , в котором имеется один s – электрон, и иона H^+ , не содержащего электронов и имеющего свободную атомную орбиталь: $H[1s] + \square H^+ = H_2^+ [\sigma_s, 1s]$. Порядок образующейся ковалентной связи при этом равен $ПС = (1 - 0)/2 = 0,5$.

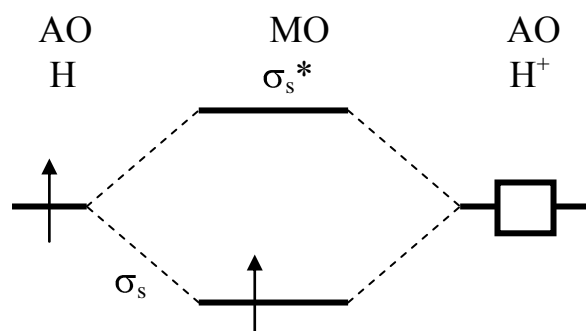


Рис. 5.7. Система: электрон - вакантная орбиталь (1 : 0)

Подобная схема образования МО на базе s -АО имеет место для молекулярных ионов H_2^+ и HeH^+ , где используется исключительно высокая акцепторная способность протона H^+ . Схематично такая связь обозначается $A \cdots B$. Штриховая линия отражает, что данная связь слабее одинарной ковалентной связи.

Система: электронная пара - электрон (2 : 1). (рис.5.8).

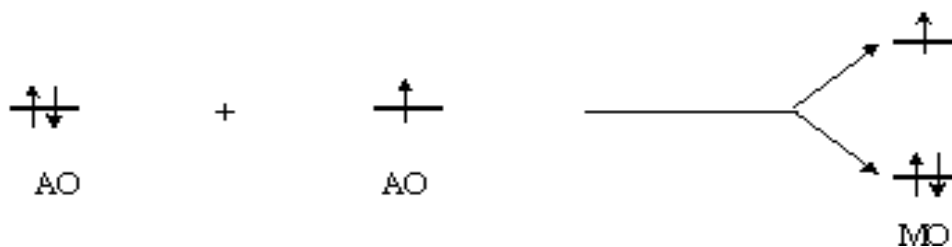


Рис. 5.8. Система: электронная пара - электрон (2 : 1)

Порядок ковалентной связи в этом случае также равен $ПС = (2-1)/2 = 0,5$. Данная схема применима, например, к молекулярному иону He_2^+ .

Система электронная пара - электронная пара (2 : 2). В этих системах порядок связи равен нулю и взаимодействие данных орбиталей энергетически невыгодно. Заселение электронами связывающей МО σ_s стабилизирует систему, а заселение разрыхляющих – дестабилизирует ее (табл. 5.1).

Энергия, длина и порядок связи в молекулах элементов I периода

Молекулярные параметры	Молекулы и молекулярные ионы			
	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
σ^*	—	—	\uparrow	$\downarrow\uparrow$
$\sigma_{св}$	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
$E_{св}$, кДж/моль	256	435	230	0
Длина связи, r^0 , нм	0,106	0,075	0,108	—
Порядок связи	0,5	1	0,5	0

Из табл. 5.1 следует, что увеличение порядка связи способствует упрочнению связи, сопровождающееся уменьшением ее длины.

В связи с тем, что для одноподобных орбиталей величина перекрытия орбиталей уменьшается в ряду связей $\sigma > \pi > \delta$, то и расщепление энергетических уровней при образовании таких МО из АО уменьшается в таком же порядке (рис.5.9).

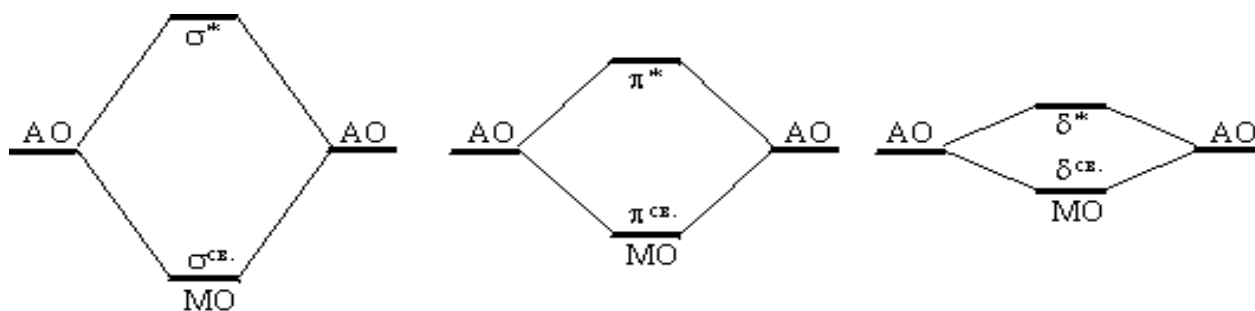


Рис. 5.9. Расщепление энергетических уровней при образовании МО из АО

Из рис.5.9 следует, что чем ниже (по сравнению с энергией атомных орбиталей) энергия молекулярной орбитали, тем больше связывающий характер нижней МО и разрыхляющий характер верхней МО.

Энергии МО в случае двухцентрового взаимодействия приближенно могут быть рассчитаны по формуле:

$$s_{\pm} = 0,5 \cdot \{ (E_u^i + E_u^j) \pm \sqrt{(1 + S_{ij}^2) \cdot [(E_u^i)^2 + (E_u^j)^2] - 2 E_u^i \cdot E_u^j} \}, \quad (5.3)$$

где знак (-) относится к энергии разрыхляющей, а (+) к связывающей молекулярной орбитали соответственно;

E_u^i и E_u^j - орбитальные первые энергии ионизации для орбиталей i и j ,

S_{ij} - величина перекрытия орбиталей i и j , $0 < S_{ij} < 1$, обычно $S_{ij} = 0.3$.

Согласно уравнению (5.3), для построения энергетической диаграммы образования МО в молекулах Н-Ф, Н-Сl, Н-Вr и Н-И необходимо знать орбитальные первые энергии ионизации. Они есть в справочной литературе и равны следующим значениям [12]:

Атом	e	$E_{и}$, эВ
Н	1s	13,06
F	2p	17,42
Cl	3p	12,98
Br	4p	11,84
I	5p	10,45

Рассчитанные энергии σ_s и σ_s^* - связывающих и разрыхляющих МО для галогенводородов при заданном значении $s = 0,3$ равны:

$\epsilon_{\text{H-F}}(\sigma^{\text{CB}\cdot}) = -19,17$ эВ	$\epsilon_{\text{H-F}}(\sigma^*) = -11,32$ эВ
$\epsilon_{\text{H-Cl}}(\sigma^{\text{CB}\cdot}) = -15,78$ эВ	$\epsilon_{\text{H-Cl}}(\sigma^*) = -10,26$ эВ
$\epsilon_{\text{H-Br}}(\sigma^{\text{CB}\cdot}) = -15,16$ эВ	$\epsilon_{\text{H-Br}}(\sigma^*) = -9,73$ эВ
$\epsilon_{\text{H-I}}(\sigma^{\text{CB}\cdot}) = -14,58$ эВ	$\epsilon_{\text{H-I}}(\sigma^*) = -8,93$ эВ

Энергетические диаграммы с учетом рассчитанных значений σ_s и σ_s^* - МО образования молекул галогенводородов представлены на рис.5.10.

E

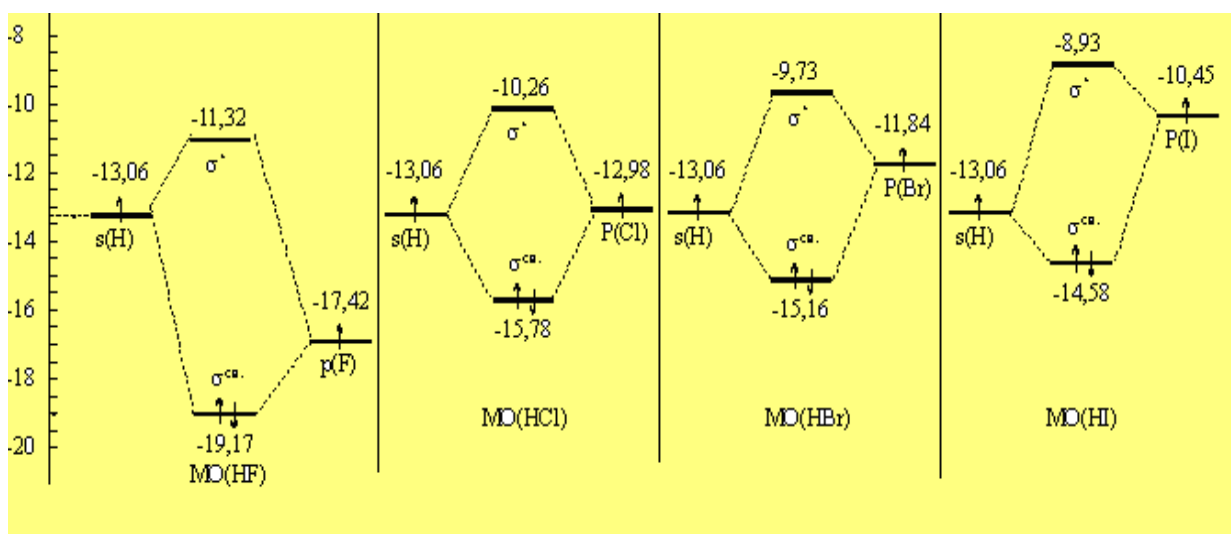


Рис. 5.10. Энергетические диаграммы МО в молекулах HF, HCl, HBr и HI

На исходных АО водорода и галогена располагается по одному электрону (на энергетической диаграмме это показано стрелками на уровнях энергии АО). В составе молекулы оба эти электрона будут размещаться в соответствии с принципом Паули и принципом минимальной энергии.

Электронная конфигурация всех рассмотренных молекул кислот одинакова $H - \Gamma (\sigma^{cb.})^2$. Все эти вещества не имеют неспаренных электронов и поэтому являются диамагнитными. Энергия ионизации в ряду молекул HF, HCl, HBr, HI уменьшается от HF к HI. Поэтому восстановительная активность соединений в данном ряду увеличивается и йодоводород является самым сильным восстановителем этого ряда.

5.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ II ПЕРИОДА

Заполнение указанных МО электронами происходит снизу вверх в соответствии с ростом энергии орбиталей, принципом Паули и правилом Гунда.

Расчеты показали, что во II периоде образуются гомоядерные молекулы, которые формируют восемь молекулярных орбиталей (см. рис. 5.11, 5.12).

Схема образования МО гомоядерных молекул X_2 из АО для атомов группы легких элементов $Li_2 - N_2$ и группы тяжелых элементов $O_2 - F_2$ отличается последовательностью заполнения связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей p -электронами. Это связано с тем, что различия в энергиях s - и p -орбиталей в ряду $O - F (\Delta E = 15 - 20 \text{ эВ})$ существенно отличаются от различия в энергиях s - и p -орбиталей в ряду $Li - N (\Delta E = 2 - 6 \text{ эВ})$ (табл. 5.2). По этой причине, в ряду от Li_2 до N_2 из-за меньшей разности в энергиях наблюдается смешивание молекулярных орбиталей, а для O_2 и F_2 смешивания орбиталей не наблюдается.

Таблица 5.2

Энергетическое различие $2s$ - и $2p$ -орбиталей атомов элементов главных подгрупп II периода

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F
ΔE , эВ	1,9	2,8	4,6	5,3	6,0	14,9	20,4

Из спектроскопических исследований следует, что распределение электронов по молекулярным орбиталям в двухатомных молекулах II периода от O_2 до Ne_2 осуществляется в следующем порядке:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi^*_{2py} = \pi^*_{2pz} < \sigma^*_{2px}$$

В ряду более легких элементов от Li_2 до N_2 последовательность заселения МО другая:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi^*_{2py} = \pi^*_{2pz} < \sigma^*_{2px}$$

При переходе от азота к кислороду разность энергий возрастает в 2,48 раза (см. табл.5.2); при переходе от фосфора к сере – в 1,75 раза (III период); при переходе от мышьяка к селену (IV период) – в 1,53 раза, а при переходе от сурьмы к теллуру (V период) - в 1,33 раза; в VI периоде разность в энергиях

составляет всего 1,2 раза. Эти данные говорят о том, что в IV - VI периодах смешивание орбиталей возможно для всех элементов периода и последовательность заселения МО должно соответствовать ряду $\text{Li}_2 - \text{N}_2$.

На рис. 5.11 и 5.12 представлены две схемы заполнения МО на примере молекул второго периода. Схема МО применимая для элементов ряда от $\text{Li}_2 - \text{N}_2$ приведена на рис. 5.11, а на рис. 5.12 – для ряда $\text{O}_2 - \text{Ne}_2$. Из рис. 5.11 и 5.12 следует, что порядок заполнения МО в первом и втором случаях отличаются, что связано с тем, что для легких элементов начала II периода $2s$ - и $2p$ - орбитали близки по энергии (< 6 эВ) и при формировании МО могут «смешиваться» σ и π - орбитали. Для элементов $\text{O}_2 - \text{Ne}_2$ $2s$ - и $2p$ - орбитали имеют в 3 – 5 раз большую разность в энергиях. Например, для кислорода и фтора разность в энергиях составляет $\Delta E = 14,9$ (O_2) и $20,4$ эВ (F_2) соответственно и эффекта «смешивания» в этом случае не наблюдается [35].

Рассмотрим подробнее заполнение молекулярных орбиталей на примере кислорода O_2 , молекула которого образуется из атомов, имеющих электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^4$. Кислород существует в виде двухатомных молекул O_2 . Малая длина связи $\text{O} - \text{O}$ ($1,21 \text{ \AA}$) и относительно высокая энергия диссоциации (495 кДж/моль) заставляет предположить, что в молекуле O_2 имеется двойная связь и реализуется структура $:: \text{O} = \text{O} ::$

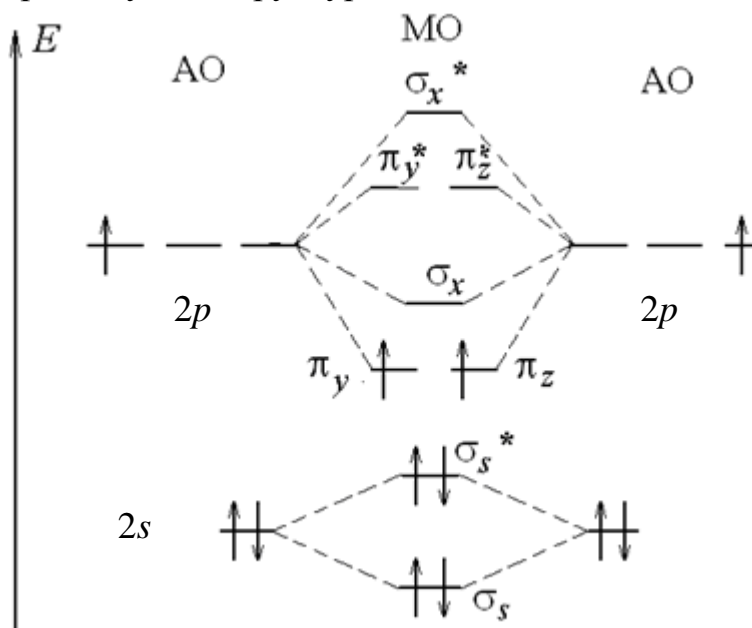


Рис. 5.11. Уровни энергии МО для молекул $\text{Li}_2 - \text{N}_2$. Заселение МО электронами показано для B_2

Однако такая валентная структура приводит к неправильному предсказанию, что все валентные электроны в молекуле кислорода спарены. В действительности молекула O_2 парамагнитна, что подтверждается энергетической диаграммой, представленной на рис. 5.12. Из диаграммы следует, что на разрыхляющих МО имеется два неспаренных электрона. Атомные орбитали

первого энергетического уровня образуют МО ($\sigma_s 1s^2$) и ($\sigma_s^* 1s^2$) и создают остов молекулы O_2 . На рис. 5.12 эти МО не показаны.

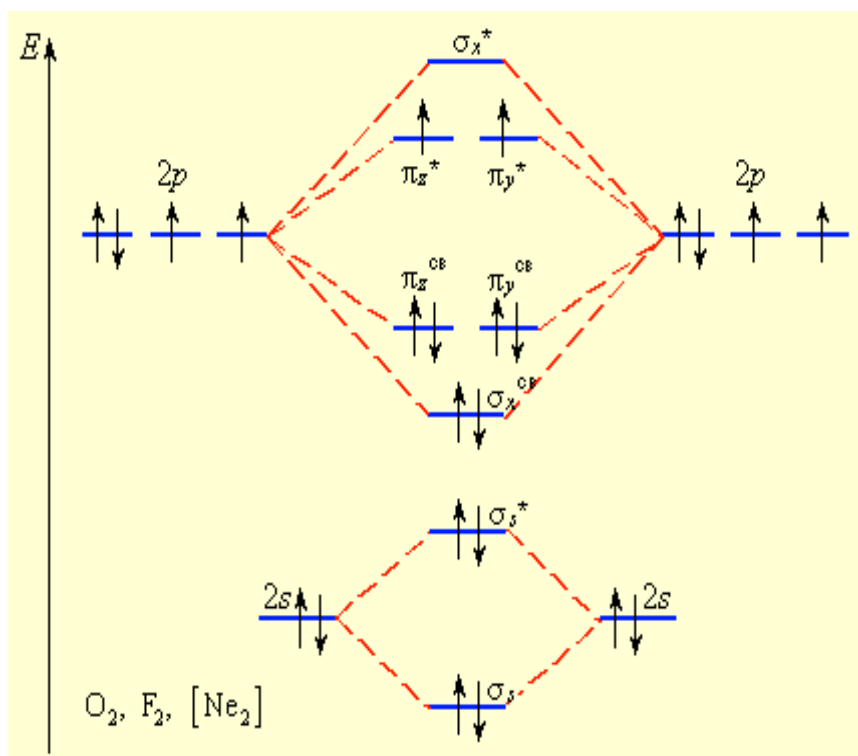


Рис. 5.12. Уровни энергии МО для O_2 , F_2 и Ne_2 . Заселение МО электронами указано для молекулы O_2

s - Электроны второго энергетического уровня перейдут с АО на МО с образованием ($\sigma_s 2s^2$) и ($\sigma_s^* 2s^2$). p -Электроны второго энергетического уровня в соответствии с порядком возрастания энергии связи перейдут с трех АО p_x, p_y, p_z на МО с образованием одной $\sigma 2p_x$ -связывающей МО, на которой размещается два электрона с АО $2p_x$, и с образованием двух π -связывающих МО ($\pi 2p_y^2$) и ($\pi 2p_z^2$), на которых размещаются четыре электрона с (p_y -, p_z -АО) и образованием двух π -разрыхляющих орбиталей, на которых, согласно правилу Гунда, размещается по одному электрону.

Таким образом, в молекуле оказываются два неспаренных электрона, что обеспечивает парамагнитные свойства кислороду.

Из рис.5.12 видно, что порядок связи в молекуле кислорода равен двум, так как на шесть связывающих электронов, располагающихся на ($\sigma 2s^2$), ($\pi 2p_y^2$) и ($\pi 2p_z^2$)-орбиталях, приходится два неспаренных электрона на разрыхляющих орбиталях: $ПС = (6 - 2) / 2 = 2$.

Удаление электронов с разрыхляющей орбитали молекулы кислорода увеличивает порядок связи и упрочняет ее. В отличие от молекулы кислорода, для иона O_2^+ $ПС = (6 - 1) / 2 = 2,5$ (рис. 5.13).

На рис. 5.13 и ряде рисунках, представленных ниже, на схемах не будут показаны МО, сформированные из $1s$ - и $2s$ -АО. Они формируют остов молекулы

лы, и не несут какой - либо существенной и принципиально важной для понимания свойств информации.

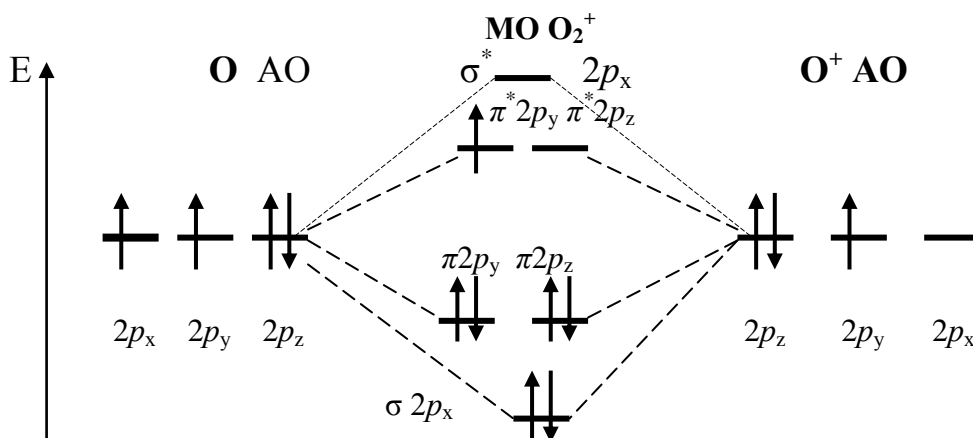


Рис. 5.13. Энергетическая диаграмма формирования МО катиона O_2^+

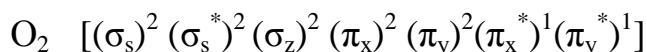
Таким образом, метод валентных связей не может объяснить парамагнитные свойства молекулы кислорода, а метод МО ЛКАО позволяет это сделать.

Характеристики p - элементов II периода (B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2). В молекуле B_2 на МО располагаются шесть электронов и ее строение выражается: $B_2 [(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^1 (\pi_y)^1]$ (рис.5.11). Два неспаренных электрона в молекуле B_2 располагаются по одному на орбиталях π_x и π_y с одинаковой энергией, причем спины данных электронов, согласно правилу Гунда, параллельны. Эксперименты показывают, что молекула B_2 парамагнитна и это подтверждает наличие неспаренных электронов на молекулярных орбиталях.

Молекула C_2 имеет конфигурацию $[(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2]$. В этой молекуле разрыхляющих электронов два, а связывающих – шесть и порядок связи в молекуле C_2 равен двум (см.табл. 5.3).

При образовании молекулы азота на молекулярных орбиталях нужно разместить 10 валентных электронов атомов азота, из которых на МО находятся восемь связывающих и два разрыхляющих электрона (табл. 5.3). Порядок связи в молекуле азота равен трем.

Из рис. 5.12 и 5.14 видно, что порядок заполнения МО при переходе от молекулы азота к кислороду и далее меняется. У молекулы кислорода на МО располагается 12 электронов



Избыток связывающих электронов в молекуле O_2 равен 4 (ПС = 2).

Для молекулы F_2 ПС = 6 – 4 / 2 = 1 и энергетическая диаграмма имеет вид, показанный на рис.5.14. Из диаграммы следует, что шесть электронов фтора находятся на связывающих орбиталях и четыре электрона на разрыхляющих; в целом молекула является диамагнитной:

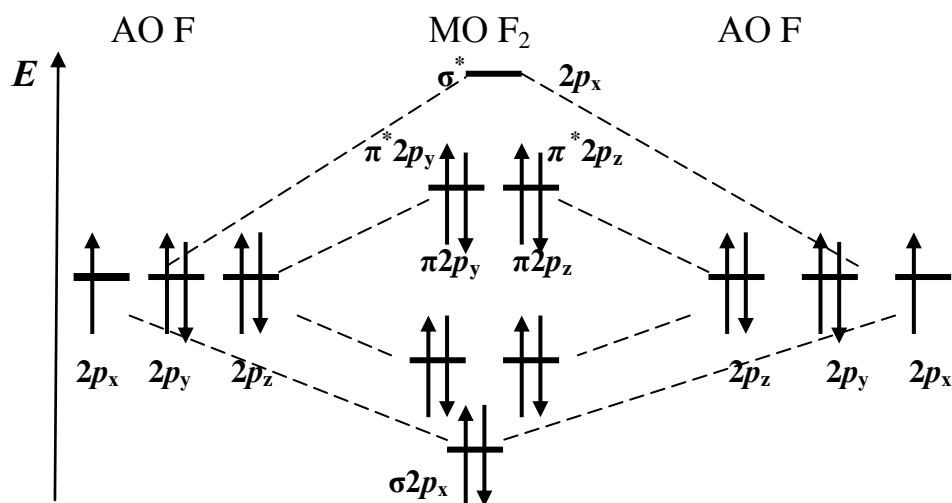
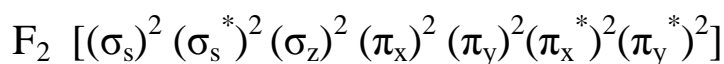
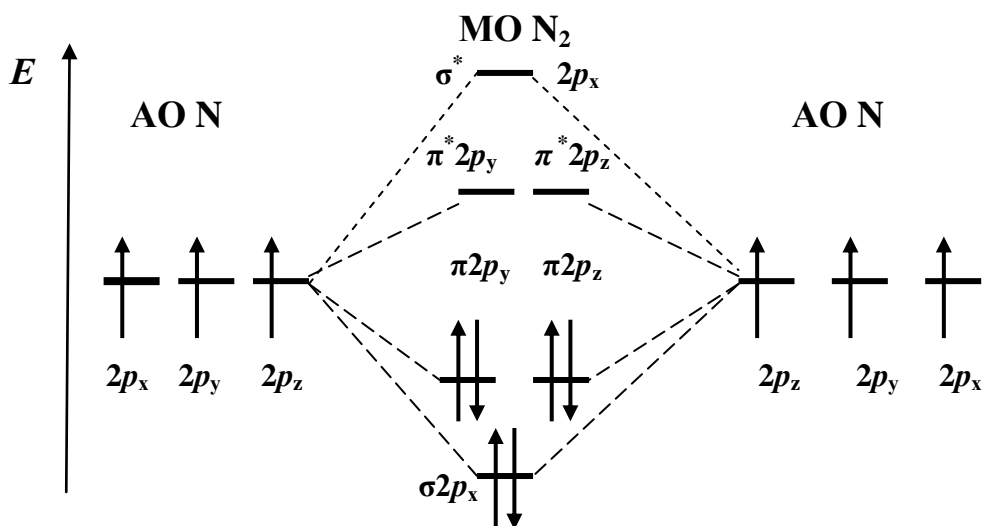


Рис. 5.14. Энергетическая диаграмма формирования МО молекулы F_2

В молекуле $Ne_2 [(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_z^*)^2]$ число разрывающих электронов равно числу связывающих электронов и порядок связи равен нулю; поэтому молекула Ne_2 не образуется.

Наибольшая прочность связи у элементов II периода наблюдается в молекуле N_2 , для которой число несвязанных электронов на атомном p -подуровне максимально и на МО находится шесть связывающих электронов (ПС = 3) (см. схему далее). Прочность молекулы N_2 столь высока, что даже при $3000^\circ C$ степень диссоциации молекул на атомы $N_2 \rightarrow 2N$ достигает всего лишь 0,1 %.



Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей молекул и некоторых двухатомных ионов элементов II периода, сведены в общую табл. 5.3 [18,41].

Таблица 5.3

Энергия, порядок связи и параметры молекулярных орбиталей
двухатомных гомоядерных молекул p -элементов II периода

	B_2	C_2	N_2	N_2^+
σ_x^*	—	—	—	—
π_y^*, π_z^*	— —	— —	— —	— —
σ_x	—	—	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
π_y, π_z	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ_s^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	3	2,5
Энергия связи, кДж·моль ⁻¹	288	627	946	828
	O_2^+	O_2	F_2	Ne_2
σ_x^*	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
π_y^*, π_z^*	\uparrow —	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
π_y, π_z	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ_x	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	2,5	2	1	0
Энергия связи, кДж·моль ⁻¹	629	494	159	—

p-Элементы III - VI периодов

Таблица 5.4

Характеристики двухатомных молекул *p*-элементов III периода

Элементы	Al ₂	Si ₂	P ₂	S ₂	Cl ₂	Ar ₂
Число связывающих электронов	2	4	6	4	2	0
ПС	1	2	3	2	1	0
$E_{св}$, кДж/моль	133	325	490	425	209	0
Межатомное расстояние, нм	28,6	23,5	18,9	20,4	19,9	-

Из табл. 5.4 следует, что, как и у элементов II периода, наибольшая прочность связи отвечает молекуле P₂, у которой наибольший избыток связывающих электронов и три неспаренных электрона на *p*-подуровне атома. Сами же значения энергий связи в этом периоде ниже, чем у элементов II периода, что связано с большими значениями атомных радиусов. Соответственно при образовании молекулы Э – Э увеличиваются и межатомные расстояния.

Сравнение энергий связи в молекулах C₂ и Si₂ показывает, что связь C-C в два раза прочнее, а меядерные расстояния меньше, чем у Si – Si. По этой причине при возможности реализации *sp*³-гибридизации у обоих атомов такого многообразия соединений как у углерода, у кремния не наблюдается.

Из табл. 5.5 видно, что для двухатомных молекул IV периода картина аналогична описанной ранее, с той лишь разницей, что значения энергии связи в своей группе еще меньше при сохранении общего вида зависимости по периоду. То же самое наблюдается и для *p*-элементов V и VI периодов (см. рис. 5.15).

Таблица 5.5

Характеристики двухатомных молекул *p*-элементов IV периода

Элементы	Ga ₂	Ge ₂	As ₂	Se ₂	Br ₂	Kr ₂
Число связывающих электронов	2	4	6	4	2	0
ПС	1	2	3	2	1	0
$E_{св}$, кДж/моль	112	264	382	333	193	0

Из рис. 5.15 следует, что для *p*-элементов II - VI периодов прочность связи в молекуле Э₂ по периоду растет в ряду элементов 3-5 групп, после чего снижается до нуля у благородных газов.

Наиболее прочные связи имеют *p*-элементы, у которых максимальное число неспаренных электронов на подуровне и соответственно наибольший порядок и кратность связи. При движении по группе сверху вниз прочность связи в молекуле Э₂ падает, что связано с ростом радиуса атома (рис.5.15).

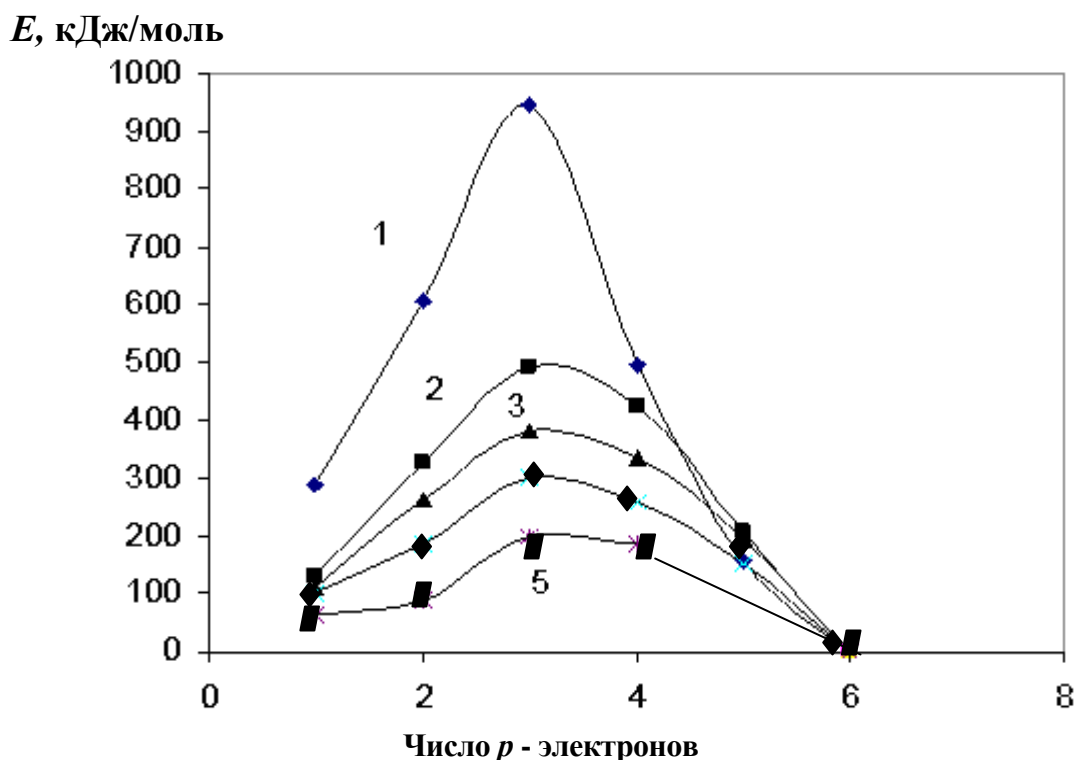


Рис. 5.15. Энергии связи двухатомных молекул p -элементов II (1), III (2), IV (3), V (4) и VI (5) периодов

Таким образом, в сравнении по периоду определяющим энергией связи фактором в молекулах Э_2 является число валентных электронов, определяющих порядок связи, а при движении по группе сверху вниз, определяющими являются значения атомных радиусов.

5.3. ГЕТЕРОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

Подобным же образом рассматривается с точки зрения метода МО образование молекул, состоящих из различных атомов. Однако в отличие от гомоядерных эти молекулы образованы атомами с неодинаковыми зарядами ядер атомов.

В случае гетероядерных молекул связывающие молекулярные орбитали находятся ближе к орбиталям более электроотрицательного атома (рис. 5.16).

Это означает, что электрон большую часть времени проводит у более электроотрицательного атома, а сама молекула представляет собой диполь.

Общую схему образования гетероядерных МО для молекул типа АВ продемонстрируем на примере молекул гидроксида лития (рис. 5.16), CO (рис. 5.17) и HF (рис. 5.18).

На рис. 5.16 использованы следующие обозначения: Δu – мера ионности, которая равна разности ЭО взаимодействующих атомов, а Δs – мера ковалентности.

Электроотрицательность атома водорода равна 2,1, а атома лития – равна единице. Это полярная молекула и электронная плотность смещена к атому водорода.

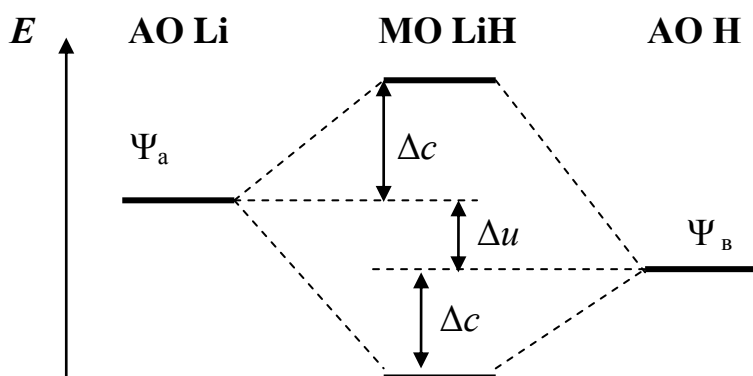


Рис. 5.16. Схема образования гетероядерных МО для молекул типа АВ

Свойства симметрии $1s$ - и $2s$ -атомных орбиталей водорода и лития (сферы) указывает на их совместимость и возможность перекрывания. Поскольку ЭО водорода больше ЭО лития, то связывающая МО находится ближе по энергии к АО водорода, т.е. электроны большую часть времени проводят у атома водорода. Избыток связывающих электронов в молекуле равен двум, а ПС соответственно – единице. В результате такого смещения электронной плотности образуется диполь с отрицательным концом на водороде Li^+H . Такое распределение заряда подтверждается тем, что при электролизе этого соединения в неводном растворителе молекулярный водород выделяется на аноде, а не на катоде.

Образование молекулы CO. В молекуле CO АО кислорода лежат ниже АО углерода из-за разницы в значениях электроотрицательностей.

На рис. 5.17 приведена энергетическая диаграмма МО молекулы CO. При сохранении кратности связи и порядка связи равного трем энергия связи $\text{C}\equiv\text{O}$ равна 1070 кДж/моль против 946 кДж/моль в $\text{N}\equiv\text{N}$.

Увеличение энергии связи вызвано дополнительным вкладом ионной составляющей из-за разности электроотрицательностей атомов углерода и кислорода, в то время как в молекуле азота ионная составляющая связи отсутствует. Адекватное экспериментальным данным строение монооксида углерода соответствует формуле $\text{C}^{+\delta}\equiv\text{O}^{-\delta}$ с величиной дипольного момента $\mu = 0,027 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Здесь на МО молекулы CO переходят четыре $2p$ -электрона атома кислорода и два $2p$ -электрона атома углерода. Энергия $2p$ -электронов соединяющихся атомов неодинакова: заряд ядра атома кислорода выше, чем заряд ядра атома углерода, так что $2p$ -электроны в атоме кислорода сильнее притягиваются ядром (больше значение ЭО). Более электроотрицательный атом кислорода вносит больший вклад в связывающую орбиталь и определяет конфигурацию МО в подобных молекулах, как, например, в молекуле NO. Как показывает энергетическая схема для молекулы CO, все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трех связывающих МО. Отсюда порядок связи в молекуле $\text{C}\equiv\text{O}$ равен трем.

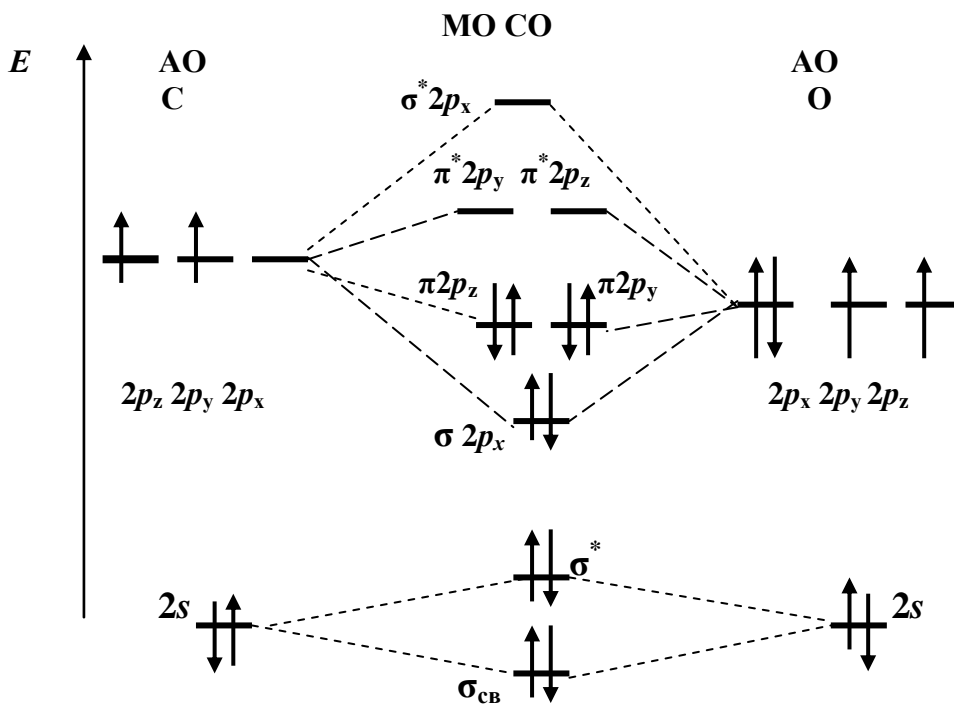


Рис. 5.17. Энергетическая диаграмма формирования МО молекулы CO

У некоторых гетероядерных молекул может появиться еще один вид МО, которые называются *несвязывающими*. Они сами не образуют связей и мало влияют на уже образованные связи. Такие несвязывающие МО находятся посередине между связывающими и разрыхляющими МО (рис. 5.18).

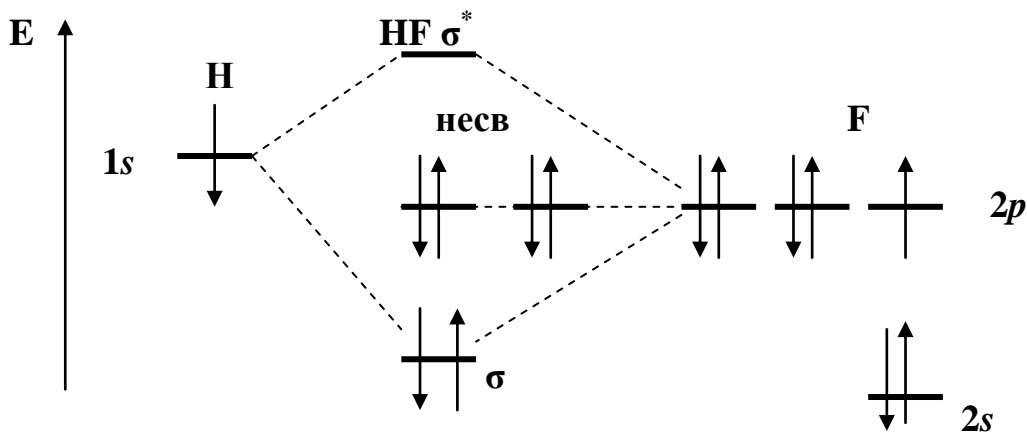


Рис. 5.18. Энергетическая диаграмма формирования МО молекулы HF

У фтора ЭО больше, чем у водорода, и поэтому уровень энергии p -орбиталей лежит ниже, чем уровень энергии $1s$ -орбитали водорода. Как и в случае молекулы LiH, можно было бы допустить взаимодействие $1s$ -орбитали водорода и $2s$ -орбитали фтора, которые совпадают по симметрии. Однако разность в энергии между ними слишком велика 1312 кДж/моль для атома водорода и 4778 кДж/моль для атома фтора соответственно. Поэтому перекрытия этих орбиталей практически не происходит (большая разница в частотах)

и $2s$ -орбиталь фтора остается неиспользованной.

Разница в энергиях между $1s$ -орбиталью водорода (1312 кДж/моль) и $2p_x$ -орбиталью фтора (1679 кДж/моль) небольшая и разрешена по симметрии. В результате формируются связывающая и разрыхляющая МО. Основной вклад в образование связывающей МО орбитали вносит $2p_x$ – АО более электроотрицательного фтора, что и определяет полярность этой связи.

Оставшиеся $2p_y$ и $2p_z$ АО фтора по условиям симметрии способны участвовать в образовании π -связей, но у атома водорода отсутствуют доступные по энергии p -орбитали. По этой причине, оставшиеся $2p$ -электроны фтора остаются не задействованными и образуют так называемые несвязывающие π -орбитали.

При определении ПС электроны несвязывающих МО не учитываются, поэтому для этой молекулы ПС = $(2-0)/2 = 1$ и энергия связи в этом соединении небольшая - 560 кДж/моль. Две пары электронов на несвязывающих молекулярных орбиталях фтора все же оказывают небольшое воздействие на связывающую орбиталь. Они делают связь водорода с фтором более слабой, так как принимают участие в межэлектронном отталкивании

Соединения благородных газов. Все соединения благородных газов получают прямым синтезом через соединения с фтором, например XeF_2 .

Метод МО ЛКАО позволяет объяснить образование устойчивых соединений, например, с ксеноном, чего нельзя сделать, привлекая представления метода ВС, так как перевод p – электронов для Хе в другие энергетические состояния требует большой затраты энергии. Например, наименее энергетически затратные переходы для Хе из состояния $5s^25p^6$ в состояния $5s^25p^56s^1$ и $5s^25p^65d^1$ требуют 795 и 960 кДж/моль. Столь большая трата энергии не компенсируется при формировании обычных двухэлектронных связей.

Следуя методу МО, в линейной молекуле XeF_2 за счет одной $5p$ – орбитали атома Хе и двух $2p$ – орбиталей атомов фтора образуются три молекулярные орбитали – связывающая, несвязывающая и разрыхляющая (рис.5.19). На эти молекулярные орбитали приходится четыре электрона, которые располагаются на связывающей и несвязывающей орбиталях. В результате образуется довольно прочная связь.

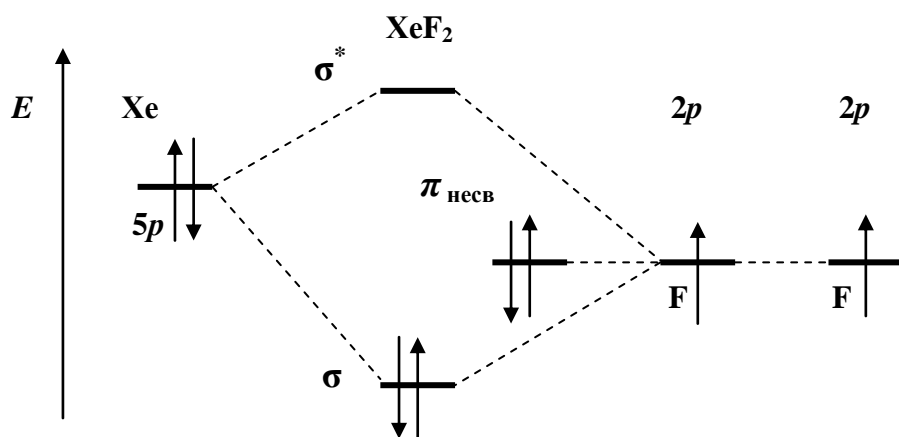


Рис. 5.19. Энергетическая диаграмма МО молекулы XeF_2

Несвязывающая орбиталь, из-за большей ЭО, практически целиком сосредоточена у атома фтора. Поэтому в молекуле XeF_2 происходит смещение электронной плотности от атома Xe к атому F и эффективный заряд фтора оказывается отрицательным ($\delta = -0,5$). Из схемы видно, что атом ксенона выступает в качестве донора электронной пары.

Донорская способность и энергия связи в ряду $\text{Rn} > \text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$ падает, что связано с увеличением энергии ионизации в ряду: Rn (10,7), Xe (12,1), Kr (14,0), Ar (15,8), Ne (21,6) и He (24,6 эВ). С другой стороны, увеличению донорской способности способствует увеличение поляризуемости, способствующей переносу части электронной плотности на другой атом. Поляризуемость уменьшается по мере уменьшения размеров атомов в ряду $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$ и характеризуется соотношениями: 20 : 12 : 3 : 2 : 1 (поляризуемость Xe в 20 раз выше, чем у He и почти в семь раз больше, чем у Ar). Отсюда становится понятным, почему образуются и устойчивы соединения Rn, Xe и Kr, а соединения Ar, Ne и He с фтором и кислородом неизвестны.

5.4. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Молекула BeH_2 . Линейную молекулу BeH_2 (существующую лишь в газовой фазе) образуют $1s$ -АО двух атомов водорода, одна $2s$ - и одна $2p_x$ -АО бериллия, находящегося в возбужденном состоянии (рис 5.20). Им соответствуют две σ - и две σ^* -МО. Но общее число участвующих в образовании МО BeH_2 АО равно шести. Поэтому две из них не вносят вклад в стабилизацию молекулярной системы. Эти МО (π_y, π_z) являются несвязывающими.

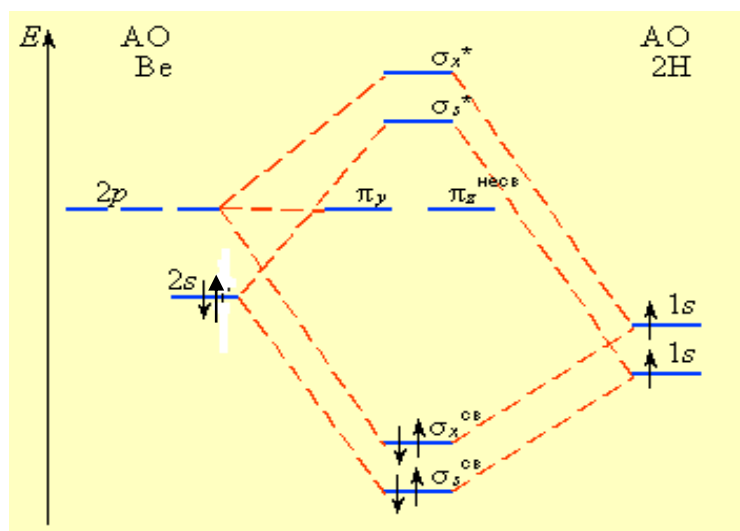


Рис. 5.20. Энергетическая диаграмма МО молекулы BeH_2

Электронная конфигурация молекулы BeH_2 соответствует $\sigma_s^2 \sigma_x^2$ и все четыре валентных электрона располагаются на связывающих орбиталях, а следовательно, кратность образующейся трехцентровой связи равна двум.

Обе электронные пары в молекуле BeH_2 в равной степени принадлежат обоим атомам водорода, т. е. связи $\text{Be} - \text{H}$ равноценны, поэтому каждой двух-центральной связи $\text{Be} - \text{H}$ соответствует кратность, равная единице.

Трехатомные молекулы состава H_2O (H_2S , H_2Se и H_2Te)

Каждый атом Э в соединениях $\text{H}_2\text{Э}$ имеет на внешней электронной оболочке $\dots ns^2 np^4$ одну s - и три p - (p_x, p_y, p_z) - орбитали. Приближенная схема взаимодействия АО, приводящего к образованию МО молекул $\text{H}_2\text{Э}$, приведена на рис.5.21, на примере молекулы H_2O [8].

Валентными в данной молекуле являются $2s$ - и $2p$ - АО кислорода и $1s$ - орбитали атомов водорода. На рис. 5.21 показано перекрывание $2p$ - орбиталей с двумя $1s$ - орбиталями водорода. $2p_y$ - Орбиталь атома кислорода не перекрывается с $1s$ - орбиталями атомов водорода H_i и H_j . Данная $2p_y$ - орбиталь атома кислорода пригодна для образования π - связи, но атомы водорода не имеют валентных p - атомных орбиталей и по этой причине $2p_y$ - орбиталь кислорода является несвязывающей.

В результате перекрывания АО орбиталей водорода и кислорода образуются шесть новых МО: связывающие орбитали $\sigma_{\text{св}}$ и $\sigma_{\text{хсв}}$, почти не связывающая σ_z , несвязывающая $2p_y$ и две разрыхляющие σ_z^* и σ_x^* - орбитали.

Атомные $1s$ - орбитали водорода расположены выше атомных $2s$ - и $2p$ - орбиталей кислорода из-за большей ЭО кислорода. Можно заметить, что $\sigma_{\text{хсв}}$ - МО более устойчива, чем σ_x - МО, вследствие взаимного отталкивания σ_x с $\sigma_{\text{св}}$.

Атомные орбитали $p_{xy}(\text{O})$ и $s(\text{H}_i)$ и $s(\text{H}_j)$ образуют несвязывающую МО, энергия которой практически совпадает с энергией $p_y(\text{O})$ и не зависит от вкладов $s(\text{H}_i)$ и $s(\text{H}_j)$. Эта несвязывающая МО, являющаяся фактически $2p_y$ атомной орбиталью атома кислорода.

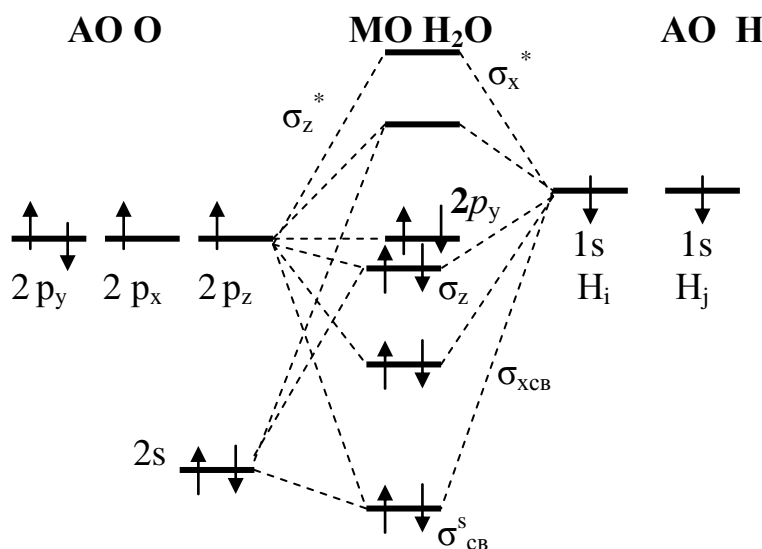


Рис. 5.21. Энергетическая диаграмма образования МО молекулы H_2O

В молекулах H_2E (где $E - O, S, Se, Te$) всего восемь валентных электронов, два из которых ранее принадлежали атомам H_i и H_j , а шесть - атому E . Эти восемь электронов попарно размещаются на МО, приводя к следующей электронной конфигурации молекул H_2E : $[(\sigma_{св}^s)^2(\sigma_{хсв})^2(\sigma_z)^2(2p_y)^2]$. В связи с тем, что МО $\sigma_{хсв}$ и σ_z включают орбитали, перпендикулярные друг другу (p_z и p_x), то и химические связи $E-H$ должны располагаться под углом, близким к 90° . При этом орбитали $2p_z$ и $2p_x$ должны одинаково перекрываться с орбиталями атомов водорода. Отклонение валентного угла от прямого угла ($104,5^\circ$) в молекуле воды состоит в том, что атомы водорода имеют дробный положительный заряд из-за разности электроотрицательностей H и E и по этой причине атомы H претерпевают электростатическое отталкивание, что и увеличивает угол. В ряду $H_2O; H_2S; H_2Se$ и H_2Te расталкивание уменьшается вследствие увеличения радиусов атомов халькогенов, например, 0,066 (O), 0,104 (S) 0,117 (Se) и 0,136 нм (Te) и уменьшения разности ЭО (табл.5.6), что и приводит к уменьшению полярности связей и углов: 104,5; 92,1; 91 и 90° соответственно.

Таблица 5.6

Заряды, углы связей НЭН и разность электроотрицательностей Э-Н

Соединение	\angle НЭН, $^\circ$	Заряд Э, $+\delta$	ЭО _Э	ЭО _Н	Δ ЭО
H_2O	104,5	0,34	3,5	2,1	1,4
H_2S	92,1	0,13	2,5	2,1	0,4
H_2Se	91	0,09	2,4	2,1	0,3
H_2Te	90	0,03	2,1	2,1	0,0

Высшая занятая МО молекул состава H_2E ($2p_y$) имеет энергию, близкую к энергии p -электронов в атоме E , и определяет энергию ионизации молекулы, т.е. ее восстановительную способность.

Молекула CH_4 . При рассмотрении вопросов, связанных с гибридизацией АО, мы полагали, что все гибридные АО являются вырожденными, т.е. имеют одинаковую энергию. Это предполагает, что в молекуле CH_4 все связи равноценны. Эксперименты показали, что по характеру распределения электронной плотности не все связи в молекуле CH_4 одинаковы по энергии (рис. 5.22).

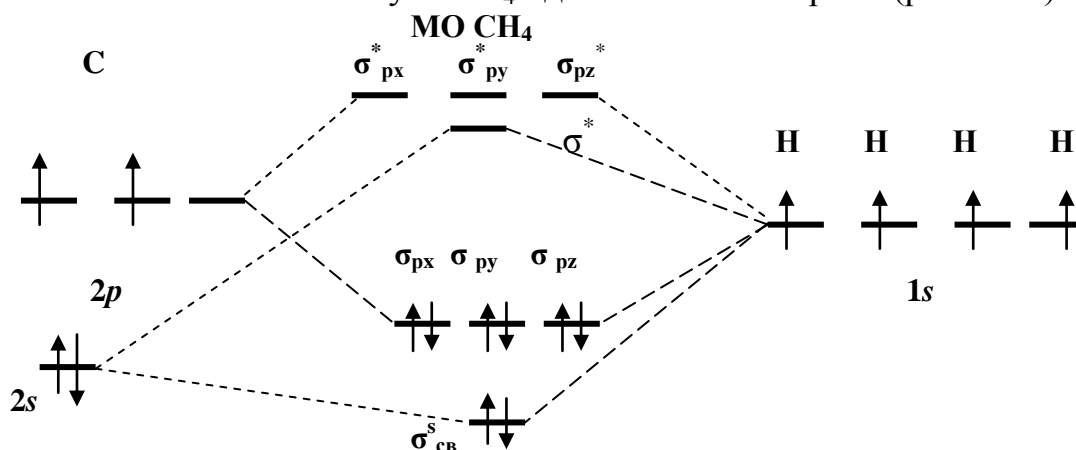


Рис. 5.22. Энергетическая диаграмма формирования МО молекулы CH_4

Установлено, что удаление электрона с σ^s связывающей орбитали энергия ионизации равна 22,1 эВ, а удаление электронов с σ_{px} , σ_{py} и σ_{pz} орбиталей энергия ионизации значительно меньше 13,2 эВ. Метод МО ЛКАО показывает, что для молекулы метана (рис. 5.22) линейные комбинации из одной $2s$ -, трех $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ - орбиталей углерода и четырех $1s$ -орбиталей водорода образуют связывающие и разрыхляющие орбитали σ и σ^* и по три трехкратно вырожденных σ_{sp} связывающих и σ_{sp}^* разрыхляющих МО, соответствующих четырем пятицентровым связям.

В этой связи представляет интерес, как в методе МО представляют π -связи, например, в молекуле бензола (см. рис. 5.23). Шесть чистых p_y -орбиталей взаимодействуют между собой с образованием шести молекулярных орбиталей, три из которых оказываются связывающими, а три разрыхляющими (рис. 5.23) [34,35].

Шести p -электронов как раз достаточно, чтобы занять все связывающие шестицентровые МО, которые охватывают всю молекулу бензола в целом. Эти электроны нельзя отнести к какой-либо отдельной связи между двумя атомами, поскольку они делокализованы и распределены между всеми шестью атомами бензола. Каждая связь включает в себя, таким образом, одну полную σ -связь и половину π -связи, так как на шесть атомов углерода приходится три π -связи. Число делокализованных МО всегда равно числу взятых для их построения АО, т.е. числу атомов углерода в соединении [25]. Поэтому расстояние связи С - С в бензоле оказывается промежуточным по величине между расстоянием С - С в этане и расстоянием С = С в этилене.

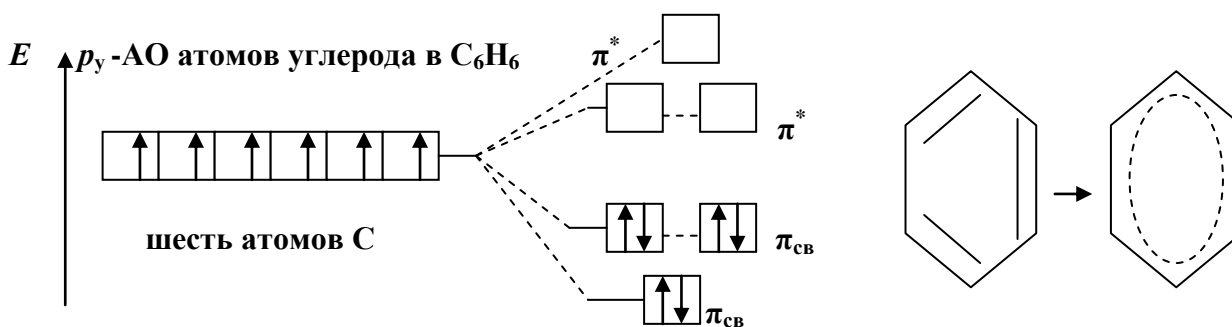


Рис.5.23. Связывающие $\pi_{св}$ - и разрыхляющие π^* - молекулярные орбитали в бензоле, образованные из шести p -орбиталей углерода

С позиций гибридизации очень трудно объяснить устойчивость и поведение циклических соединений ряда C_5H_5 , C_6H_6 , C_7H_7 . Бензол устойчивое соединение и существует в виде индивидуального вещества, два других нестабильны, однако их производные ионы $C_5H_5^-$ и $C_7H_7^+$ в соединениях весьма устойчивы $K^+C_5H_5^-$ и $C_7H_7^+Br^-$, например, катион $C_7H_7^+$ (тропилий) устойчив и в растворе [35].

Метод МО позволяет объяснить поведение этих частиц. На рис.5.24 представлены энергетические диаграммы π -орбиталей указанных частиц.

Из рис.5.24 видно, что в бензоле все электроны находятся на связывающих МО и поэтому молекула устойчива. C_7H_7 имеет один электрон на разрыхляющей МО орбитали; этот электрон он легко отдает, превращаясь в $C_7H_7^+$, образуя устойчивую структуру. Наоборот, для формирования устойчивой структуры C_5H_5 может принять один электрон на связывающую МО и легко превращается в $C_5H_5^-$ с конфигурацией C_6H_6 .

Таким образом, с помощью метода МО были объяснены многие свойства различных молекул, в том числе и парамагнитные свойства молекулы кислорода, стабильность ионов $C_5H_5^-$ и $C_7H_7^+$, окрашивание молекул за счет наличия вакантных МО и т.д.

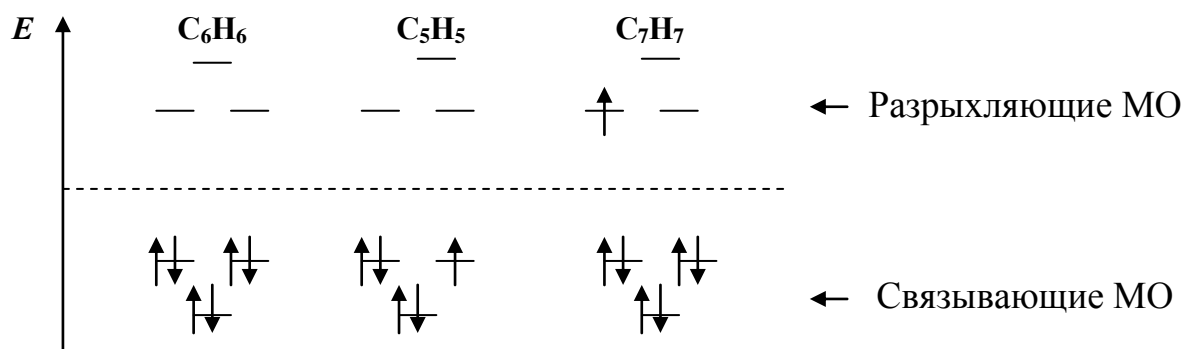


Рис. 5.24. Уровни энергии π - электронов в циклических молекулах

Сравнивая методы ВС и МО, отметим, что достоинством первого является его наглядность: насыщенность связи объясняется как максимальная ковалентность, направленность вытекает из направленности атомных и гибридных орбиталей; дипольный момент молекулы складывается из дипольных моментов отдельных связей, разности ЭО атомов, образующих молекулу, и наличия неподеленных электронных пар. Однако существование некоторых соединений невозможно объяснить с позиций метода ВС. Это электронодефицитные соединения (B_2H_6 , NO и H_2^+), а также соединения благородных газов. Их строение легко объясняет МО. Устойчивость молекулярных ионов и атомов в сравнении с молекулами, магнетизм и окраска вещества также легко объясняются с позиций МО.

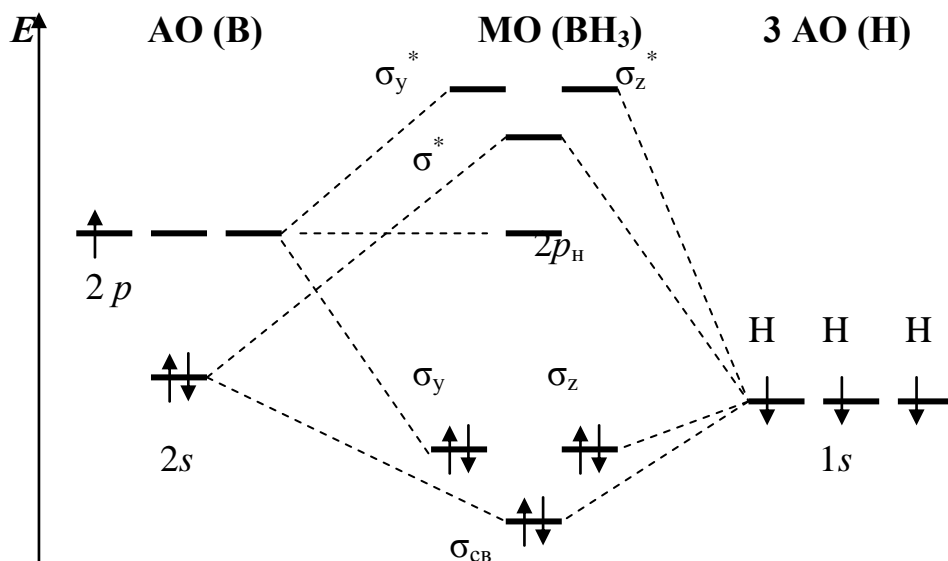
5.5. СВЯЗЬ В ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Опираясь на метод валентных связей можно было бы ожидать существование соединения BH_3 :



Как видно, атом бора в возбужденном состоянии способен образовывать по обменному механизму три ковалентные связи с тремя атомами водорода.

На возможность образования молекулы BH_3 указывает и метод МО ЛКАО.



В образовании молекулярных орбиталей BH_3 принимают участие $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ - орбитали бора и $1s$ - орбитали трех атомов водорода, которые образуют с бором σ - связи. В результате смешивания $2s$ - орбитали бора с $1s$ - орбиталями атомов водорода образуется одна связывающая $\sigma_{\text{св}}$ и одна разрыхляющая σ^* молекулярные орбитали. Взаимодействие $2p_z$ - и $2p_y$ - орбиталей атома бора и $1s$ орбитали трех атомов водорода приводит к образованию двух вырожденных связывающих σ_y - , σ_z - , одной несвязывающей $2p_{\text{H}}$ и двух разрыхляющих σ_y^* - и σ_z^* - молекулярных орбиталей.

Таким образом, порядок связи в молекуле BH_3 равен $\text{ПС} = (6 - 0)/2 = 3$. Это обеспечивает достаточно высокую прочность связей в такой частице, как BH_3 (энергия связи B - H равна 376,6 кДж).

Однако молекула BH_3 неустойчива ($\Delta G^\circ = + 109$ кДж/моль) и соединения BH_3 в природе не существует из-за того, что две молекулы BH_3 сразу же вступают между собой во взаимодействие, образуя более устойчивую молекулу диборана B_2H_6 (рис.5.25):



В молекуле B_2H_6 меньше электронов, чем необходимо для образования двухэлектронных связей. Казалось бы, молекула диборана должна иметь структуру подобную этану $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$.

Однако в отличие от молекулы этана C_2H_6 в B_2H_6 имеется лишь 12 валентных электронов ($\text{B } 2s^2 2p^1$) - шесть электронов от двух атомов бора и шесть - от атомов водорода.

Данные ядерного магнитного резонанса и химическое поведение диборана свидетельствуют о том, что в рассматриваемой молекуле B_2H_6 атомы водорода неравноценны: четыре из них легко замещаются на группы CH_3 и это сопровождается образованием соединения $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{H}_2$.

Замещение двух оставшихся атомов водорода на группы CH_3 приводит к распаду молекулы на две составляющие: $2\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Это свидетельствует о том, что строение молекулы диборана нетипично. В ней имеется две группы BH_2 и два атома водорода, которые связывают эти группы BH_2 и которые находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения двух групп BH_2 [35].

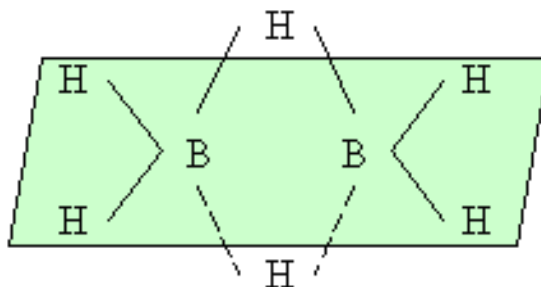
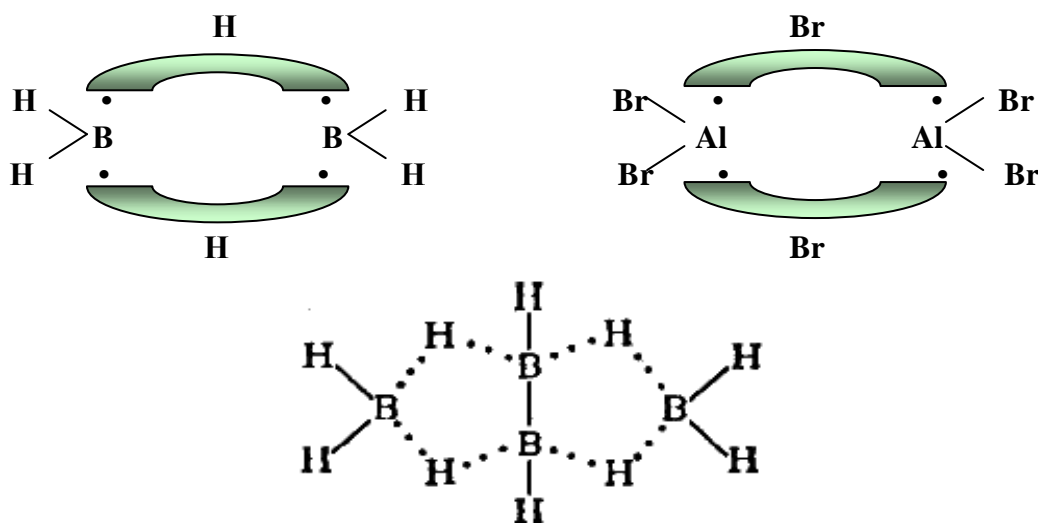


Рис. 5.25. Строение молекулы диборана

Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора общую двухцентровую связь B-H-B . Она возникает в результате перекрывания двух sp^3 -орбиталей атомов бора и одной s -орбитали водорода. В результате формируются так называемые «банановые» связи. Такие же связи имеет и тетраборан (B_4H_{10}):



Бромид AlBr_3 и йодид AlI_3 алюминия, во всех агрегатных состояниях представляют собой димеры с двумя мостиковыми связями Al-Br-Al , расположенными перпендикулярно плоскости молекулы, как и в молекуле диборана.

По мере развития электронографии и рентгенографии молекул стало известно, что многие соединения с простым брутто-составом (AlCl_3 , PdCl_2 , MoO_3 и др.), ранее считавшиеся простыми, в действительности даже в газовой фазе (парах) имеют димерное и даже полимерное строение – $(\text{Al}_2\text{Cl}_6)_x$, $(\text{PdCl}_2)_x$, $(\text{MoO}_3)_{2-5}$ (рис.5.26). Примером таких же электронодефицитных молекул могут служить $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, $\text{Be}(\text{CH}_3)_4$ и другие.

В качестве мостиковых атомов могут вступать многие элементы, и даже радикалы, например, метильная группа $\cdot\text{CH}_3$.

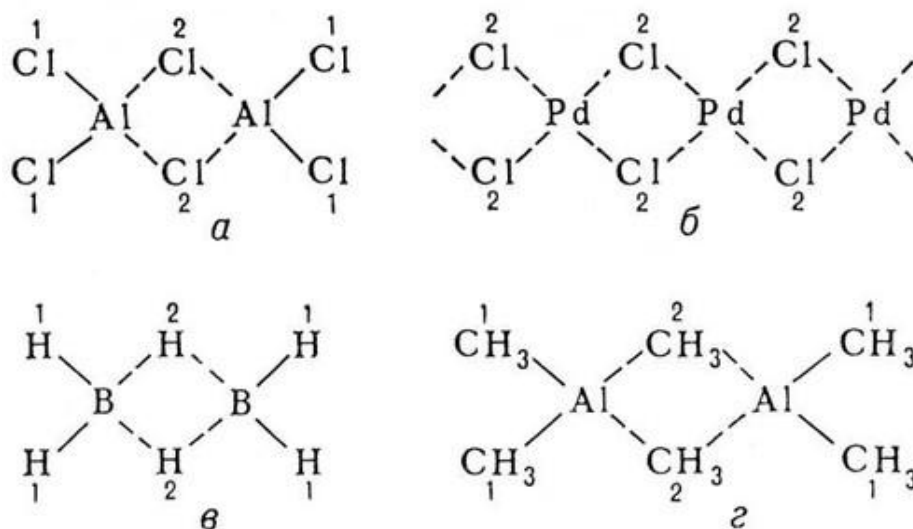
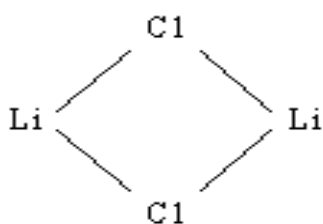


Рис. 5.26. Мостиговые лиганды (Cl, H, CH₃) в димерных и полимерных соединениях: Al₂Cl₆ (а), (PdCl₂)_x (б), B₂H₆ (в) и Al₂(CH₃)₆ (г)

Атом лития имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^1$. По количеству неспаренных электронов Li может иметь ковалентность, равную единице. Это согласуется с наличием соединений такого состава, как LiH, Li₂O, LiF и др. Однако литий и другие щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) могут образовывать димерные и даже полимерные галогениды. Структурно димерные галогениды представляют собой плоские ромбы. Например, димер Li₂Cl₂ имеет вид, представленный на схеме. В данных соединениях литий проявляет ковалентность, равную двум, за счет вклада орбитали с неспаренным электроном и вклада одной вакантной p -орбитали которую заполняют спаренные p -электроны хлора. В других соединениях, например, в Li(NH₃)₃Br в ковалентном связывании одинаково эффективно могут участвовать сразу все четыре орбитали лития ($2s$ и $2p$), в котором три вакантные p -орбитали лития заполняют три неподеленные пары трех молекул аммиака, а четвертую p -орбиталь занимает неподеленная электронная пара атома брома.

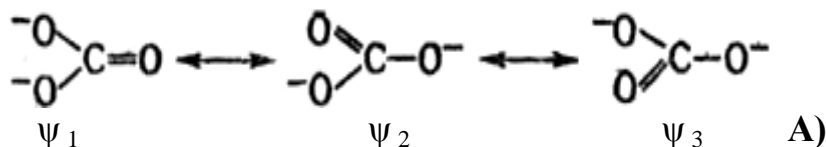


5.6. РЕЗОНАНСНЫЕ СТРУКТУРЫ. ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ СВЯЗЕЙ

Недостатком рассмотренного ранее метода ВС является неправильный вывод о соотношении длин и энергий связей в некоторых молекулах и ионах. Так, например, в ионе CO₃²⁻, согласно методу ВС, два атома кислорода (O) связаны с атомом углерода одинарной связью, а один (O) – двойной (см. схему А). Следовательно, одна из связей должна быть короче и прочнее, чем две другие. Однако экспериментально доказана равноценность всех связей C - O в ионе CO₃²⁻ и экспериментально найденная длина каждой связи C - O, равная 0,129 нм, имеет промежуточное значение между длиной одинарной ($l_{c-o} = 0,143$ нм) и двойной ($l_{c-o} = 0,122$ нм) связей. Равноценность всех связей

объясняется делокализацией π - электронного облака между всеми атомами и каждая связь имеет порядок связи $1\frac{1}{3}$. Очевидно, что π -связь и заряды на атомах кислорода не постоянны и быстро меняют свое расположение относительно атома углерода, так что все связи С-О выравниваются. Правильная схема ВС представляет собой наложение (сумму) трех схем, подобных (А). Этот прием называют делокализацией связей. Наложение трех структур, показанных на схеме (А) и приводит к структуре, изображенной на схеме (Б) [8].

Так, строение карбонат-иона представляют как резонанс трех структур, каждая из которых вносит одинаковый вклад в волновую функцию:

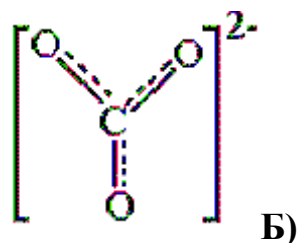


Поэтому ион CO_3^{2-} обладает тригональной симметрией, и каждая связь С - О имеет на $\frac{1}{3}$ характер двойной связи.

То есть волновая функция (см. метод МО ЛКАО), правильно описывающая состояние этого иона, имеет вид:

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3, \quad (5.4)$$

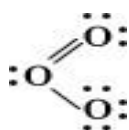
где C_i – коэффициенты, отражающие вклад каждой из схем. Реальная схема может быть представлена структурной формулой:



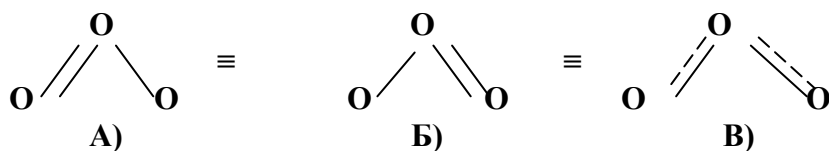
Здесь пунктиром обозначена делокализованная π -связь.

Такая картина наблюдается для многих веществ, для которых экспериментально установленное расположение атомов не удастся описать одной единственной структурой.

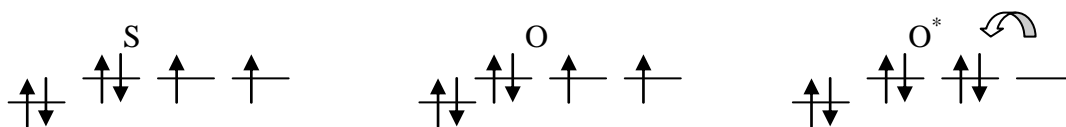
Так, в молекуле озона обнаруживаются только две связи, которые имеют одинаковую длину, равную $1,28 \text{ \AA}$. Если окружить каждый атом кислорода октетом электронов, то следует предположить наличие у озона одной двойной связи



Однако и у этой молекулы все связи одинаковы. Оказалось, что право на жизнь имеют все нарисованные далее структуры и реальная структура это некая средняя (В) из них:



Все это так называемые резонансные структуры. Похожая картина наблюдается и в молекуле оксида серы SO_2 (IV). В атоме серы две одноэлектронные орбитали с параллельными спинами, за счет которых присоединяется один атом кислорода O:



Второй, возбужденный, атом кислорода O^* за счет спаривания p -электронов формирует свободную орбиталь (показано стрелкой на схеме ниже). Этот атом O^* присоединяется к атому серы за счет донорно-акцепторной связи.



Поскольку в молекуле SO_2 оба атома кислорода равноценны, свойства молекулы лучше передает структурная формула с делокализованными π -связями.

Установлено, что в солях ионы NO_3^- , SO_4^{2-} и PO_4^{3-} имеют структуру, где все π -связи равноценны. Поэтому строение молекул соответствующих солей точнее описывается приведёнными на рис.5.27 структурными формулами « $z - e$ », а не традиционными формулами « $a - в$ », которые не учитывают реальной структуры ионов. Тетраэдрические σ -связи, например, серы (VI) получают по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2[\text{SO}_4]$:

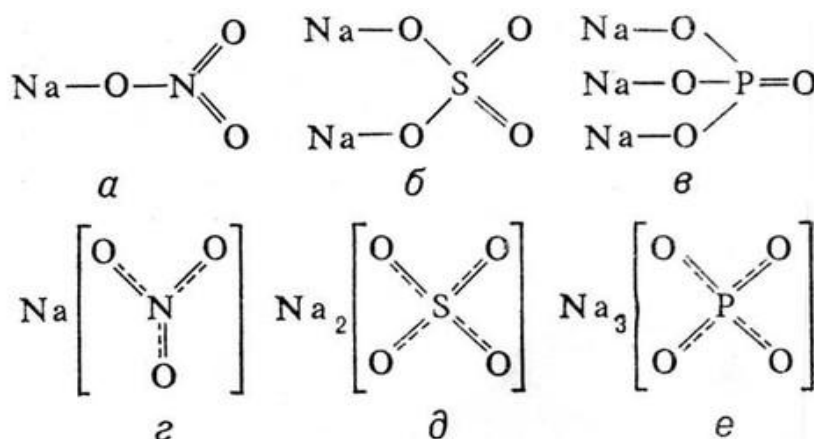
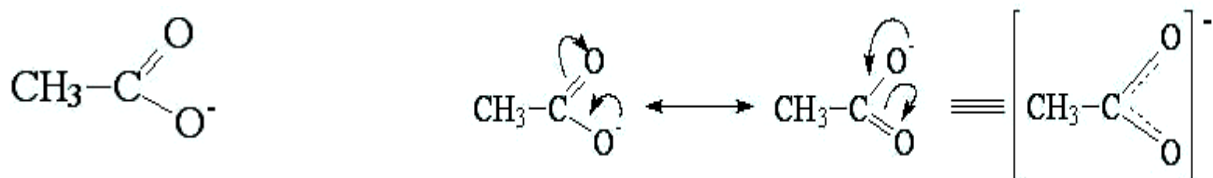
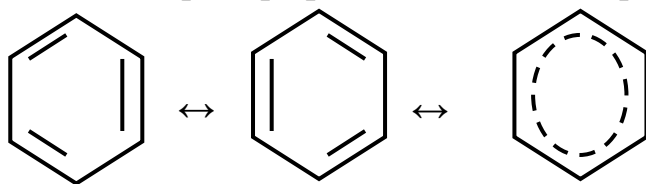


Рис. 5.27. Структурные формулы молекул: NaNO_3 (а, z), Na_2SO_4 (б, д) и Na_3PO_4 (в, e)

Резонансные структуры распространяются и на органические соединения. Это можно видеть на примере ацетат - аниона, в котором, по данным рентгено-структурного анализа, атомы кислорода неразличимы, а обе углерод-кислородные связи имеют одинаковые межатомные расстояния, т.е. содержат одинаковое число электронов



К резонансным структурам относится бензол C_6H_6 (см. схему ниже) и его производные, например, фенол C_6H_5-OH , стирол $C_6H_5-CH_3$ и другие.



Таким образом, делокализация π - электронного облака приводит к дробному порядку связи, а сама длина связи лежит между длинами одинарной и двойной связями.

Резонанс структур ведет к стабилизации основного состояния молекулы, иона или радикала. Мерой этой стабилизации служит энергия резонанса, которая тем больше, чем больше число резонирующих эквивалентных структур. Эти структуры не должны слишком отличаться друг от друга по уровню энергии, в противном случае структура с более высокой энергией будет вносить слишком малый вклад в гибридную структуру, и практически не будет участвовать в ее образовании.

5.7. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Само понятие и термин «водородная связь» ввели Латимер и Родебуш в 1920 г., для того, чтобы объяснить высокие температуры кипения воды, спиртов, жидкого HF и некоторых других соединений. Сопоставляя температуры кипения родственных соединений H_2O , H_2S , H_2Se , и H_2Te , они обратили внимание на то, что первый член этого ряда – вода – кипит намного выше, чем это следовало из той закономерности, которую образовали остальные члены ряда. Из этой закономерности следовало, что вода должна кипеть на $170^\circ C$ ниже, чем наблюдаемая температура кипения (рис.5.28).

Точно такое же отклонение наблюдается для аммиака в ряду родственных соединений: NH_3 , H_3P , H_3As , H_3Sb . Истинная температура кипения аммиака равна $-33^\circ C$, что на $80^\circ C$ выше ожидаемого значения. Это связано с тем, что в RH_3 , PCl_3 и в подобных воде молекулах (H_2S , H_2Se , H_2Te) центральный атом практически не подвергается гибридизации - валентные углы в молекулах

PCl_3 (100°), PH_3 ($93,5^\circ$), H_2S ($92,2^\circ$), H_2Se (91°), H_2Te (90°) близки к 90° , т.е. образование связей происходит с участием “чистых” p -орбиталей, расположенных под прямым углом друг к другу. Такая картина связана с тем, что длины связей в H_2S , H_2Se и H_2Te значительно больше, чем у воды. То же самое наблюдается и при переходе от NH_3 к H_3P , H_3As и H_3Sb , что уменьшает взаимное отталкивание атомов водорода, p -орбиталей центрального атома и неподеленных пар [25].

Последующий рост $T_{\text{кип}}$ в ряду $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ связан с увеличением молекулярного веса этих соединений.

При кипении жидкости разрушаются только Ван-дер-Ваальсовы силы взаимодействия, которые удерживают молекулы в жидкой фазе. Если температуры кипения неожиданно высокие, то это свидетельствует о том, что молекулы дополнительно связаны, как правило, водородными связями.

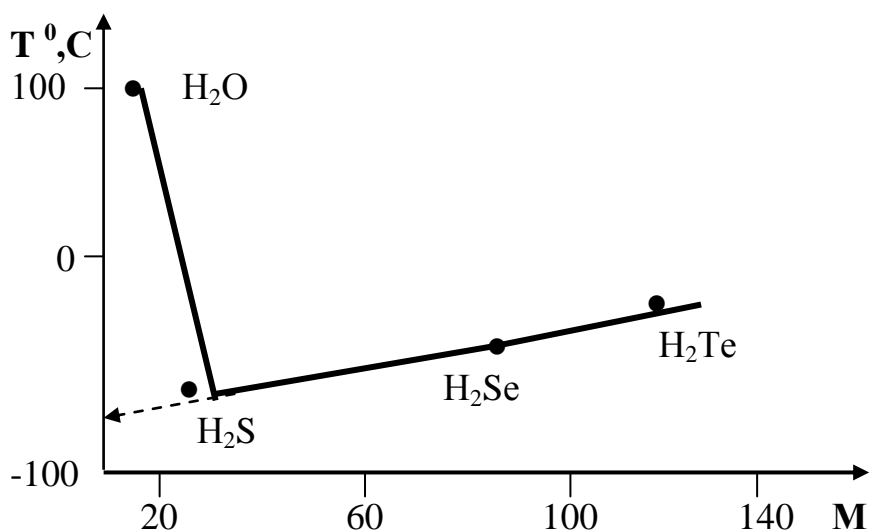


Рис. 5.28. Зависимость температуры кипения водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы от молекулярной массы

Водородная связь – это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы или между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом той же молекулы (внутримолекулярная водородная связь) [36,37].

Водородная связь возникает между электроотрицательным элементом (F, O, N, C, S, Cl) и атомом водорода возникает в подходящих условиях сама и проявляется в виде межмолекулярных или внутримолекулярных взаимодействий. В образовании H - связи определяющую роль играет электроотрицательность участвующих в связи атомов – способность оттягивать на себя электроны химической связи от атома – партнера, участвующего в этой связи. В результате на атоме А с повышенной электроотрицательностью возникает частичный отрицательный заряд δ^- , а на атоме Н – положительный δ^+ .

Таким образом, в формировании водородной связи участвуют три атома, два электроотрицательных (рис. 5.29, а, б) и находящийся между ними атом водорода Н, структура такой связи может быть представлена следующим образом: $B \cdots H^{\delta+} - A^{\delta-}$ (водородную связь обычно обозначают пунктиром), например в воде и уксусной кислоте (рис. 5.29). Изображенная на рис. 5.29 структура

Уксусной кислоты объясняет, почему молекулярный вес уксусной кислоты в паровой фазе достигает 120 (два молекулярных веса уксусной кислоты).

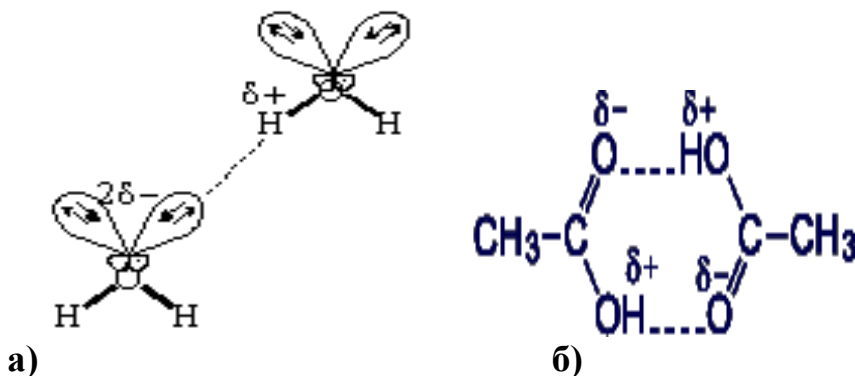


Рис. 5.29. Примеры водородных связей в H_2O и уксусной кислоте

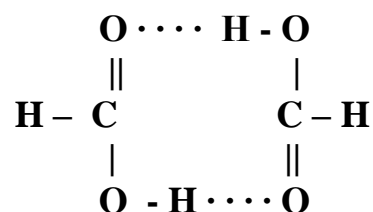
По своей природе водородная связь имеет смешанный электростатический и донорно - акцепторный характер. Электростатическая природа водородной связи, например, в воде, заключается в том, что атом водорода данной ковалентной полярной связи несет избыточный положительный заряд. Атом кислорода молекулы воды несет избыточный отрицательный заряд. Электростатическое притяжение между избыточными зарядами атома водорода одной молекулы и атома кислорода другой способствует сближению молекул воды. Одновременно перекрывание электронных облаков одной неподеленной электронной пары кислорода и орбитали водорода другой молекулы воды способствует образованию ковалентной связи. В результате электронная плотность с атома кислорода одной молекулы частично перемещается на атом водорода О-Н связи другой. В этом и заключается донорно-акцепторный характер водородной связи.

Атомов – доноров, поставляющих Н для образования водородных связей электронные пары, немного: О, N, F, реже Cl, Br, С и S.

Водородная связь может возникнуть между двумя разными молекулами, например, между молекулами воды и спирта:



При плавлении, и особенно при кипении веществ, водородные связи в большинстве случаев разрываются. Однако есть вещества, молекулы которых и в парах ассоциированы за счет водородных связей. Например, пары муравьиной кислоты состоят из частиц $(\text{HCOOH})_2$:



Нейтроннографические исследования показали, что чем короче и сильнее связь А – Н, тем длиннее и слабее водородная связь А – Н ··· Н.

Помимо повышенной температуры кипения водородные связи проявляют себя также при формировании кристаллической структуры вещества, повышая его температуру плавления. В кристаллической структуре льда водородные связи образуют объемную сетку, при этом молекулы воды располагаются таким образом, чтобы атомы водорода одной молекулы были направлены к атомам кислорода соседних молекул, поэтому в кристаллах льда молекулы строго упорядочены. Это часто приводит к причудливым и симметричным формам кристаллов снежинок (рис. 5.30).

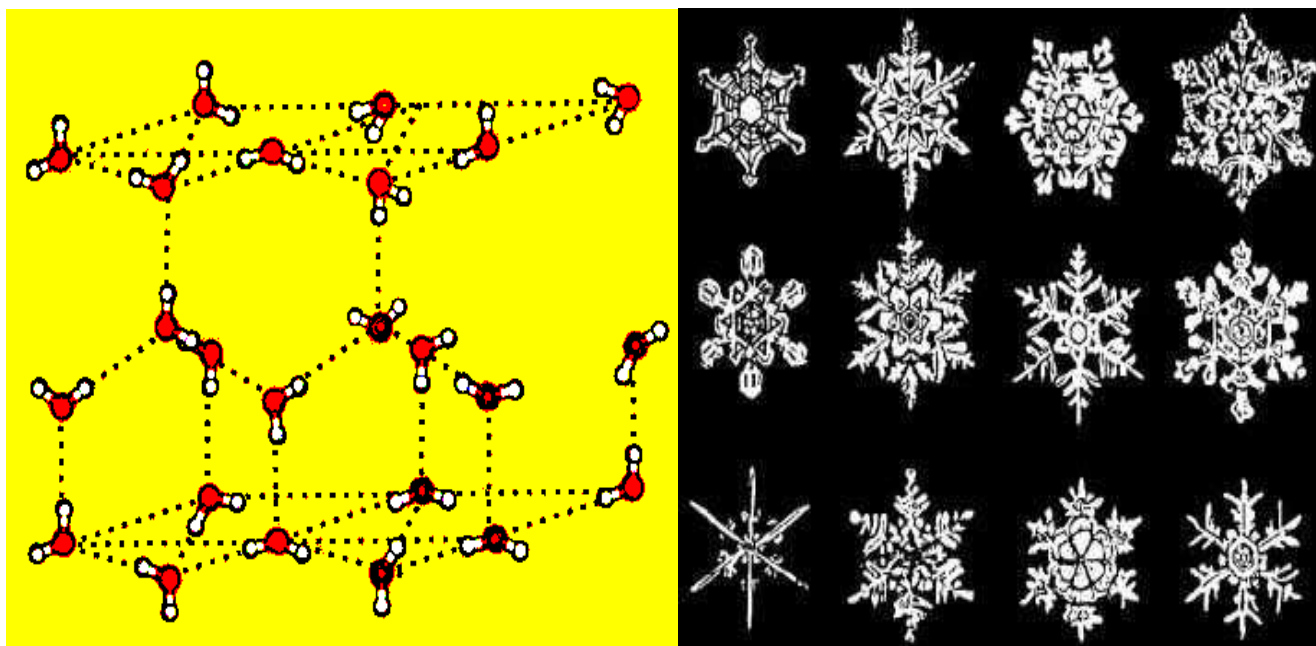


Рис.5.30. Н - связи в кристаллической структуре льда и различные формы снежинок

Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды – плотность кристаллического льда меньше плотности воды. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода – из других молекул воды. В результате образуется очень рыхлая «ажурная» структура. Вот почему лед такой легкий.

При плавлении льда ($T = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$) примерно 9 % водородных связей разрушается, и молекулы воды сближаются, заполняя пустоты. По этой причине, плотность жидкой воды при температурах выше $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ больше, чем плотность льда. С ростом температуры, льдоподобных структур становится все меньше и при $T = 25, 60$ и $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ их число соответственно равно 20, 16 и 11 %.

Наличие льдоподобных кристаллических структур в воде, наряду с большим дипольным моментом молекулы воды, обуславливает большое значение диэлектрической проницаемости воды, которая равна 79,5. Таким образом, взаимодействие между заряженными частицами в водной среде в 80 раз слабее, чем в вакууме.

Вода - уникальная жидкость. По словам академика Карпинского, – вода самое «драгоценное ископаемое на Земле». За счет сильных водородных связей вода имеет аномально большие энтальпии плавления и парообразования. Высокое значение энтальпии плавления обеспечивает постепенное таяние снега и льда в весеннее время, что спасает материковую часть Земли от наводнений, а высокое значение энтальпии парообразования делает крайне медленным испарение воды и сохранение ее на планете в жидком виде в достаточном количестве.

Кривая зависимости теплоемкости воды от температуры имеет минимум при 37 °С (рис. 5.31), что совпадает с нормальной температурой человеческого тела, состоящего в среднем на 70 % из воды (теплоемкость – это количество тепла, требуемого на нагрев 1 кг вещества на 1 °С). Рост теплоемкости в ту или иную сторону от $T = 37$ °С препятствует переохлаждению организма при понижении температуры и его перегреву при воспалительных процессах и в жаркую погоду.

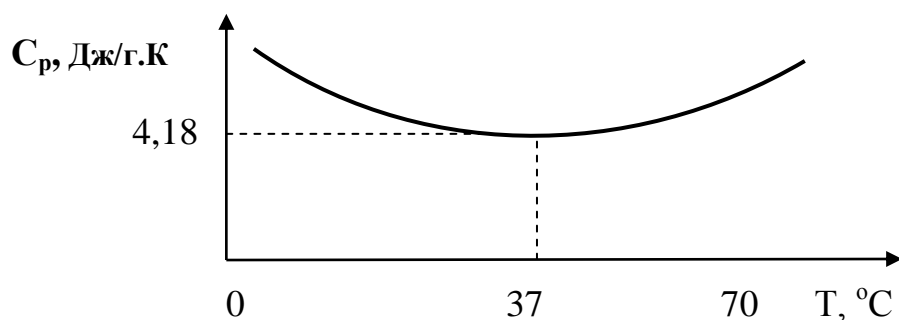


Рис. 5.31. Зависимость теплоемкости воды от ее температуры

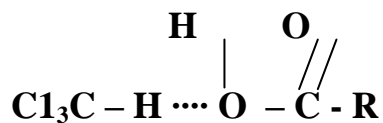
Таким образом, вода на Земле и в организме человека играет роль термостатирующей жидкости, предотвращающей резкие колебания температуры.

Наличие водородных связей влияет и на кислотные свойства многих веществ. Так, например, фтороводородная кислота, в отличие от других галогеноводородных кислот, является слабой, так как атомы водорода связаны сразу с двумя атомами фтора, что и препятствует отщеплению протона. Благодаря особо прочным водородным связям, фтороводородная кислота – единственная одноосновная кислота, способная образовывать кислые соли, например, NaHF_2 .

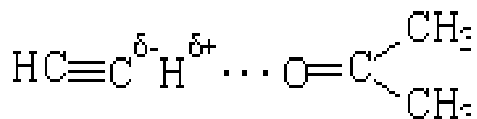
В газовой фазе HF существует в виде димера, где атом Н лежит строго посередине между двумя атомами F или кислорода. Энергия связи F-H...F- Н в димере $(\text{HF})_2$ равна 83,7 кДж/моль.

Водородные связи могут проявить себя и в неводных растворах, когда на водороде возникает частичный положительный заряд, а рядом находится молекула - донор, как правило, кислород, фтор, хлор. Например, хлороформ CHCl_3

легко растворяет жирные кислоты, поскольку образует с ними водородные связи:



По этой же причине ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ легко растворяется в ацетоне:



Этот факт нашел техническое применение. Ацетилен, широко применяющийся в промышленности и находящийся под давлением, очень чувствителен к легким сотрясениям и легко взрывается, а его раствор в ацетоне под давлением безопасен в обращении, потому что молекулы ацетилена связаны водородными связями с ацетоном. По этой причине в емкости, где хранится ацетилен под давлением, добавляют ацетон.

Борная кислота H_3BO_3 в кристаллическом состоянии имеет слоистую структуру, в которой каждая молекула связана водородными связями с тремя другими молекулами. Упаковка молекул в слое образует паркетный узор, собранный из шестиугольников (рис. 5.32):

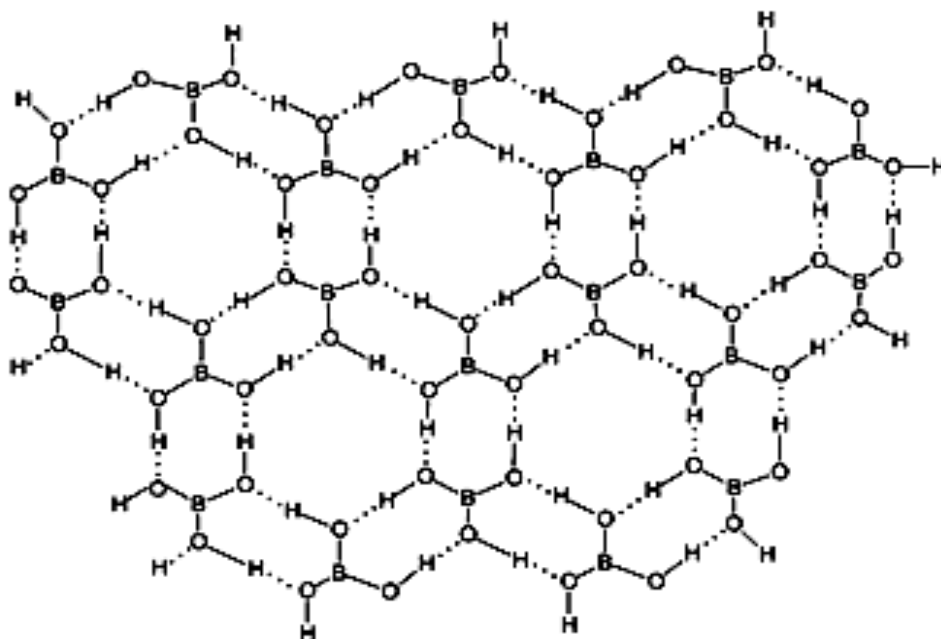
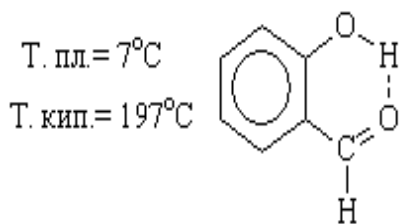
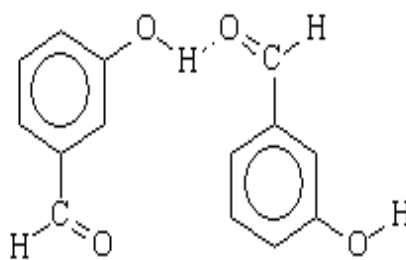


Рис. 5.32. Строение кристалла H_3BO_3

В сложных органических молекулах существуют, как межмолекулярные водородные связи, так и внутримолекулярные водородные связи:



2-гидроксибензальдегид
внутримолекулярная
водородная связь



Т. пл. = 108°C
Т. кип. = 204°C

3-гидроксибензальдегид
межмолекулярная
водородная связь

Молекулы с внутримолекулярными водородными связями не могут вступать в межмолекулярные водородные связи. Поэтому вещества с такими связями не образуют ассоциатов, более летучи, имеют более низкие вязкости и температуры плавления и кипения, чем соединения, способные образовывать межмолекулярные водородные связи, за счет которой образуются ассоциаты.

Важную роль играют водородные связи в полимерах и биополимерах [36,37]. Например, в целлюлозе – основном компоненте растений, хлопчатобумажных нитей и древесины (~ 50 % целлюлозы) – гидроксильные группы, расположены в виде боковых групп полимерной цепи, собранной из циклических фрагментов (рис.5.33). Несмотря на слабую энергию каждой отдельной водородной связи, их взаимодействие на всем протяжении полимерной молекулы приводит к мощному межмолекулярному взаимодействию и растворение целлюлозы становится возможным лишь при использовании высокополярного растворителя – реактива Швейцера (аммиачный комплекс гидроксида меди).

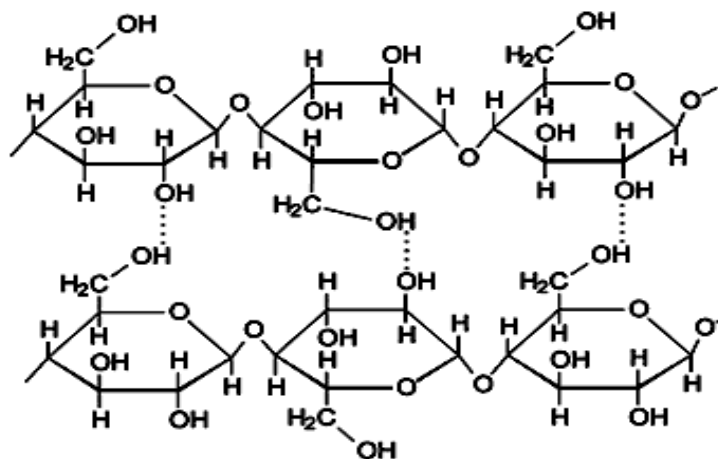


Рис. 5.33. Водородные связи в структуре целлюлозы

В полиамидах (капрон, нейлон) водородные связи возникают между карбонильными и аминогруппами ($>C=O \cdots H-N<$), расположенными в соседних полимерных цепях:

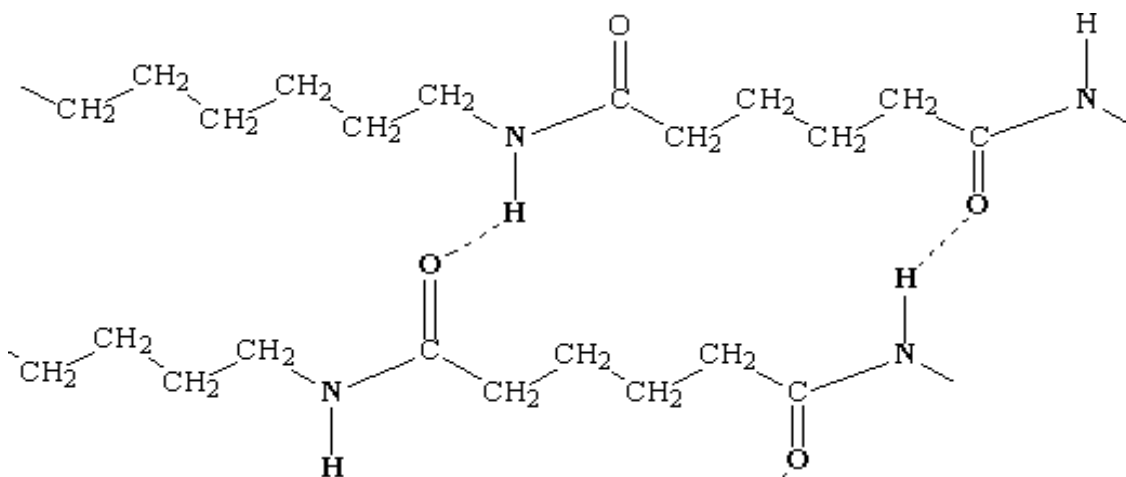


Рис. 5.34. Водородные связи в полиамидах

Наличие водородных связей приводит к образованию кристаллических областей в структуре полимера и увеличению его механической прочности.

Аналогичным образом происходит объединение параллельно уложенных полимерных цепочек в белках, однако водородные связи предоставляют белковым молекулам иной способ упаковки – в виде спирали, при этом витки спирали закреплены все теми же водородными связями, возникающими между карбонильной и аминогруппой.

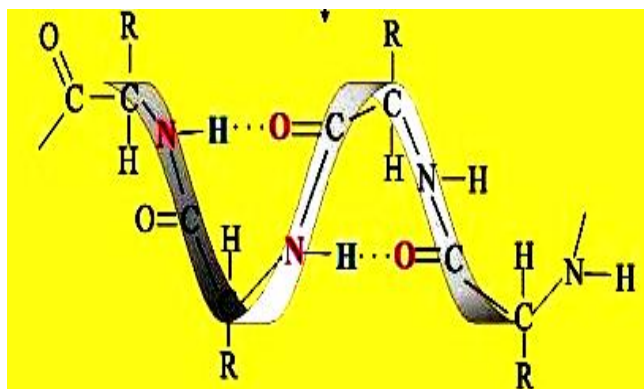


Рис. 5.35. Водородные связи в полимерных цепочках белков

В молекуле ДНК записана вся информация о конкретном живом организме в виде чередующихся циклических фрагментов, содержащих карбонильные и аминогруппы. Таких фрагментов четыре: аденин, тимин, цитозин и гуанин (рис.5.36). Они расположены в виде боковых подвесок вдоль всей полимерной молекулы ДНК. Порядок чередования этих фрагментов определяет индивидуальность каждого живого существа. При парном взаимодействии карбонильных C=O и аминогрупп NH и атомов азота, не содержащих водород, возникают водородные связи и они удерживают две молекулы ДНК в форме широко известной двойной спирали.

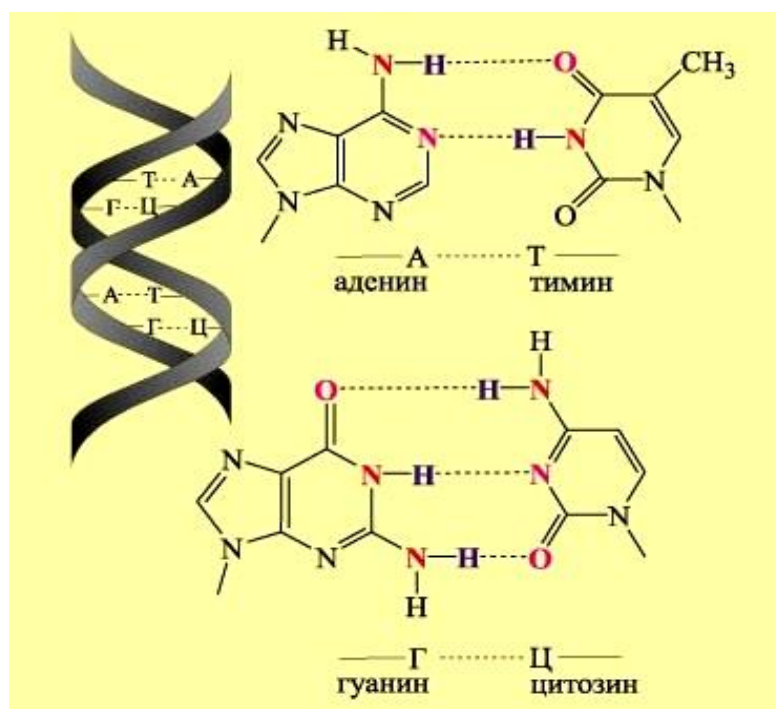


Рис. 5.36. Водородные связи в молекуле ДНК

Из изложенного видно, что водородная связь отличается направленностью и насыщенностью, т.е. качествами обычных (валентных) химических связей. Водородная связь не сводится только к электростатическому притяжению полярных групп $B \cdots H^{\delta+} - A^{\delta-}$, а рассматривается и как донорно-акцепторная химическая связь [36].

Таким образом, водородная связь имеет частично электростатический и частично донорно-акцепторный механизм образования.

Энергия водородной связи находится в диапазоне 8 - 40 кДж/моль, что меньше энергии ковалентной связи (150 - 800 кДж/моль) и больше энергии связи межмолекулярных взаимодействий.

5.8. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Имеется достаточно доказательств того, что между незаряженными атомами и молекулами в твердой, жидкой и газообразной фазах могут действовать силы притяжения, совершенно не укладывающиеся в обычные валентные представления. В пользу доказательства наличия таких сил можно представить следующие факты:

1) инертные газы, которые не в состоянии образовывать обычные валентные связи, при низких температурах могут конденсироваться в жидкую или твердую фазы с выделением энергии, что указывает на действие сил сцепления;

2) эффект Джоуля-Томпсона: газ, протекающий через пористую перегородку или малое отверстие таким образом, что он имеет возможность свободно расширяться, обычно охлаждается. Это указывает на то, что при расширении нужно преодолеть силы притяжения;

3) неидеальность реальных газов. Впервые межмолекулярное взаимодействие принял во внимание Ван-дер-Ваальс (1873 г.) для объяснения свойств реальных газов. Он принял, что свойства обычных газов существенно зависят от взаимодействия между молекулами. Учитывая это взаимодействие и поправку на собственный объем молекул, он предложил уравнение состояния реального газа, которое позволило удовлетворительно описывать поведение реальных газов при небольших давлениях и высоких температурах:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (5.5)$$

где P , V и T – давление, объем и температура газа; a/V^2 и b – поправки на межмолекулярное взаимодействие и собственный объем молекул; a – постоянная, зависящая от природы газа.

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. На расстояниях $\sim 10^{-9}$ м между соседними молекулами возникают заметные силы притяжения, называемые Ван-дер-Ваальсовыми силами. Эти силы имеют электрическую природу и включают в себя три составляющие (ориентационную, индукционную и дисперсионную), которые определяют существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Ван-дер-Ваальсовы силы обладают двумя основными чертами:

А) Эти силы очень слабы по сравнению с обычными валентными силами, такими как ковалентная связь. Так, энергия, необходимая для диссоциации молекулы хлора на атомы $Cl_2 = 2Cl$, равна 244 кДж/моль, тогда как энергия сублимации кристаллического хлора $Cl_{2(кр)} \rightarrow Cl_{2(газ)}$ (энергия преодоления межмолекулярных сил притяжения) составляет только 25,3 кДж/моль.

Б) В большинстве случаев вандерваальсовы силы не могут насыщаться, как обычные ковалентные связи и, следовательно, силы притяжения между атомами А и В не зависят от присутствия других атомов. Так, энергию взаимодействия трех атомов А, В и С можно вычислить, подсчитав энергию взаимодействия А и В и прибавив к ней аналогичные энергии для пар АС и ВС.

Ориентационное взаимодействие. Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например, HCl , H_2O , NH_3 , ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы молекул с противоположными зарядами и между ними возникает электростатическое притяжение:



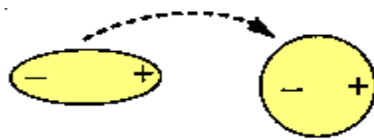
Энергия притяжения между диполями (энергия Кеезома) выражается соотношением:

$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3, \quad (5.6)$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих молекул; r – расстояние между ними; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул, что обычно имеет место в твердых и жидких веществах. Диполь-дипольное взаимодействие наиболее ярко проявляет себя в полярных жидкостях (вода, фтороводород и ряде других).

Индукционное взаимодействие. Если полярная молекула окажется рядом с неполярными молекулами, то она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости γ . Поляризуемость – это способность вещества или молекулы образовывать диполь при наложении электрического поля. Постоянный диполь или заряженная частица может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле.

Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и дальше от отрицательного. Вследствие этого неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только слабее, чем две полярные молекулы:

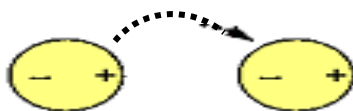


Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем (энергия Дебая) определяется выражением:

$$E_D = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6, \quad (5.7)$$

где $\mu_{\text{нав}}$ – момент наведенного диполя. Этот вид взаимодействия проявляется, главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие. Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица на мгновение станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи:



Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) дается соотношением:

$$E_L = -2 \mu_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / r^6, \quad (5.8)$$

где $\mu_{\text{мгн}}$ – момент мгновенного диполя.

Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются короткодействующими. Эти связи очень слабые - самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий.

Дисперсионное взаимодействие универсально, оно присуще всем молекулам и чем больше поляризуемость молекул, тем сильнее дисперсионное взаимодействие. Это подтверждается очень большим уменьшением летучести (парообразования) и, следовательно, температур кипения, например, инертных газов при увеличении атомного размера ядра.

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-269	-246	-185	-152	-108	-65

Энергия дисперсионного взаимодействия невелика (0,8-8,0 кДж/моль), примерно в 100 раз меньше энергии обычной ковалентной связи.

В табл. 5.7 сравниваются относительные значения индукционных, ориентационных и дисперсионных сил, являющихся причиной Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения.

Таблица 5.7

Относительные величины вандерваальсовых сил различных типов

Атом или молекула	Дипольный момент μ , Дебай	Индукционные силы 10^6 эрг.см ⁶	Ориентационные силы 10^6 эрг.см ⁶	Дисперсионные силы 10^6 эрг.см ⁶
He	0	0	0	1,2
Ar	0	0	0	52
Xe	0	0	0	217
CO	0,10	0,0034	0,057	67,5
HCl	1,04	18,6	5,4	105
NH ₃	1,48	84	10	93
H ₂ O	1,83	190	10	47

Из табл. 5.7 следует, что чем больше дипольный момент молекулы или атома, тем больше силы притяжения, обусловленные индукционным и ориентационным взаимодействием. Дисперсионные силы притяжения в большей степени определяются поляризуемостью атомов или молекул, что наглядно видно на примере Хе.

Межмолекулярное отталкивание. Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться. Энергия отталкивания дается выражением:

$$E = + k / r^n, \quad (5.9)$$

где k – постоянная отталкивания; n обычно принимает значение, равное шести.

Общее уравнение, связывающее все типы межмолекулярных взаимодействий при постоянной температуре, описывается уравнением Леннарда-Джонсона, которое имеет вид:

$$E_M = -a / r^6 + b / r^{12} \quad , \quad (5.10)$$

где a и b – постоянные.

Таким образом, межмолекулярное взаимодействие присутствует всегда и обусловлено действием ориентационных, индукционных и дисперсионных сил, которые увеличивают температуры кипения и плавления веществ, напряжения сдвига и т.д. Наличие этих сил приводит к образованию целого ряда непрочных и устойчивых лишь при низких температурах соединений, в образовании которых могут участвовать и атомы инертных газов, например: HgHe , WHe_2 , $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_6$ и т.д.

Глава 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Дать достаточно удовлетворительное определение понятия комплексное соединение чрезвычайно трудно из-за большого их разнообразия. Одно из наиболее распространенных определений гласит: «комплексными соединениями называются определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно или отрицательно заряженные и сложные ионы, способные к существованию, как в кристалле, так и растворе» [38].

Комплексных соединений известно больше, чем всех других неорганических соединений. Они используются во всех областях промышленности (при обогащении руд, получении драгоценных металлов и сверхчистых материалов, катализаторов, красителей, лекарств и т.д.). Многие комплексные соединения - витамин B_{12} , гемоглобин, хлорофилл и другие – играют большую роль в физиологических и биохимических процессах.

Среди комплексных соединений имеются кислоты $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, основания $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, соли $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и неэлектролиты $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Соответственно следует различать комплексные катионы, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анионы $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и нейтральные комплексы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

Ответ на то, как образуются комплексные соединения, впервые дала координационная теория А. Вернера. По этой теории в каждом комплексном соединении имеется центральный ион или комплексообразователь – это, как правило, переходный металл, вокруг которого группируются лиганды. Лигандами могут быть ионы или молекулы (CN^- , Cl^- , OH^- , NH_3 , CO , NO , H_2O).

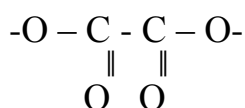
Комплексообразователь с лигандами создают так называемую внутреннюю сферу и при написании химических формул комплексного соединения ее заключают в квадратные скобки.



А. Вернер



Число лигандов в комплексе определяет координационное число комплексообразователя (КЧ). Например, для комплекса $Na_3[AlF_6]$ КЧ = 6, для $[Ni(CO)_4]$ КЧ = 4. В комплексе $K_4[Zr(C_2O_4)_4]$ координационное число равно 4, а ковалентность центрального иона равна восьми, поскольку каждый оксалат – ион соединяется с центральным ионом двумя σ – связями:



Другие ионы, входящие в состав комплекса и находящиеся за пределами внутренней сферы, формируют внешнюю сферу комплексного соединения.

Заряд комплексообразователя равен и противоположен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных ионов.

Известны комплексы, где в качестве центрального иона может выступать ион неметалла, например, I^- , S^{2-} , а в качестве лигандов такие комплексы содержат молекулы галогенов, атомы серы, селена и т.п.: $K[ICl_2]$; $K[IBr_2]$; $K[I_3]$ или, в более привычной форме $K[I(I)_2]$.

Основные типы комплексных соединений. Комплексные соединения делят на две большие группы: одноядерные и многоядерные. К одноядерным относят комплексы с одним центральным ионом. Одноядерными являются:

1. Аммиакаты, например $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$,
2. Аквакомплексы. В твердом виде их часто называют *кристаллогидратами*, например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.
3. Ацидокомплексы. В них комплексная частица является анионом, например $H[AuCl_4]$, $H_2[SiF_6]$, $H_2[PtF_6]$.

К этой же группе относят и гидрокомплексы: $Na_2[Sn(OH)_6]$, $Na[Al(OH)_4]$.

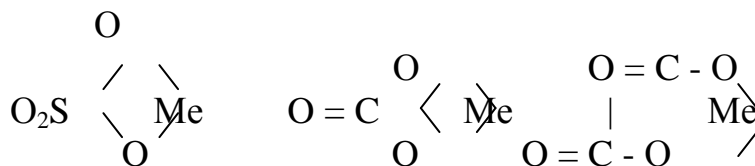
Многоядерные комплексы: $[Co(CN)_6][Cr(NH_3)_6]$; $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$;

$[(NH_3)_5Cr-O-Cr(NH_3)_5]Cl_4$; $[Co_2(NH_3)_8(OH)_2]Cl_4$

Классификация лигандов. Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. соединяться с центральным ионом посредством одного или нескольких атомов. По этому признаку различают монодентатные, бидентатные, тридентатные, ... полидентатные лиганды [32, 38 - 41].

Монодентатные лиганды: Cl^- , F^- , OH^- , NH_3 , H_2O , CO ... Это лиганды, которые занимают одно координационное место и образуют одну связь с центральным атомом, например: $Na_3[AlF_6]$ и $[Fe(CO)_5]$.

Бидентантные лиганды: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ – (En) этилендиамин, а также такие анионы, как CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , которые могут занимать два координационных места:



Если же прикрепление этих групп к комплексообразователю будет осуществлено только за счет одного атома кислорода, то эффективная координационная емкость таких групп будет равна единице.

Например, в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ во внутренней сфере находится пять монодентантных лиганда (NH_3) и один бидентантный лиганд (SO_4^{2-}). Таким образом, число связей лиганд-комплексообразователь равно семи и соответственно координационное число равно семи.

В комплексе $\text{K}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ координационное число равно 8, поскольку оксалат-ион является бидентантным лигандом и число связей с комплексообразователем равно восьми, т.е. лиганды как бы занимают восемь мест.

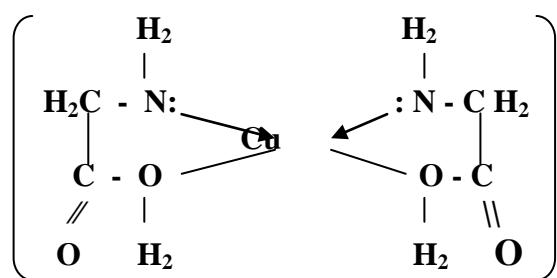
Есть и более сложные случаи, когда по формальной записи молекулы или иона комплекса нельзя определить его координационное число. Это можно установить только на основе физических исследований. Например, для комплекса $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ КЧ равно 12, а не шести. Это связано с тем, что в данном комплексном соединении каждая нитрогруппа присоединяется к церию двумя атомами кислорода, т.е. ведет себя как бидентантный лиганд.

Координационное число надежно определяется только методами рентгеноструктурного анализа, устанавливающими структуру комплекса. На основании только данных химического анализа и формул соединений координационное число, как правило, определить трудно.

Таким образом, координационная емкость лиганда – это число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса.

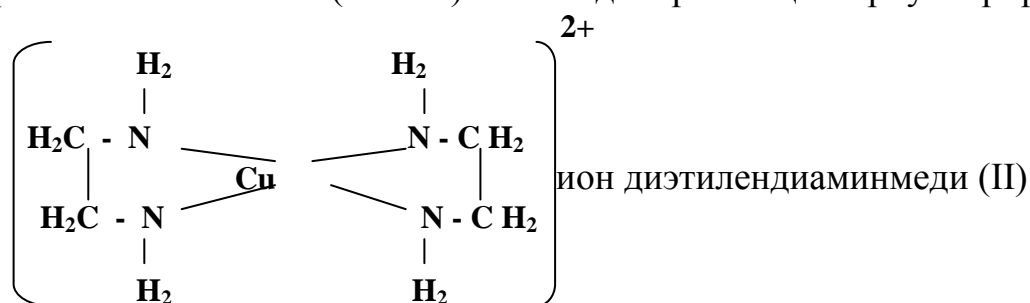
Координационное число не является неизменной величиной для данного комплексообразователя, а обусловлено природой лиганда и его электронными свойствами. Даже для одних и тех же комплексообразователей и лигандов координационное число зависит от агрегатного состояния, от концентрации компонентов и температуры раствора.

Циклические комплексные соединения. К наиболее важным циклическим комплексным соединениям относятся *хелаты* или клешнеобразные соединения, в которых центральный атом и полидентантный лиганд образует цикл. Это особо прочные комплексы с полидентантными лигандами. Например, медная соль аминокислоты $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO})_2$ практически не диссоциирует в водном растворе на ионы, так как каждый анион соли в результате комплексообразования «привязан» с двух сторон к катиону меди:

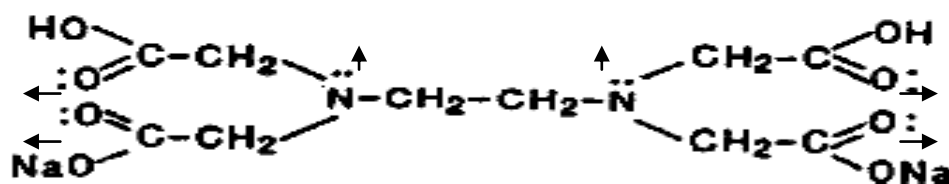


Этот комплекс интересен тем, что азот связывается с медью по донорно-акцепторному механизму, а кислород карбоксильной группы обычной ковалентной связью.

Похожие комплексы образуются и с этилендиамином, но в нем все связи с центральным ионом Cu^{2+} (КЧ = 4) имеют донорно-акцепторную природу:



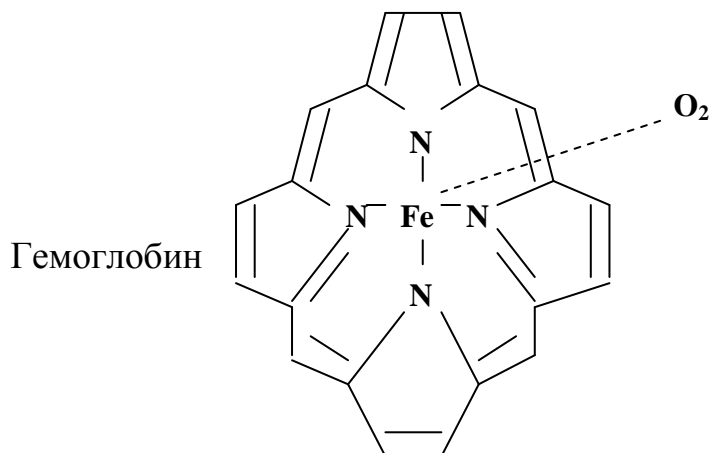
Хелатообразование имеет большое практическое значение. В качестве примера можно указать на использование комплексонов – соединений, дающих прочные комплексы практически со всеми двухзарядными ионами металлов, в том числе с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Наиболее известным комплексоном является двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (NaЭДТА).



В приведенной формуле точками указаны те электроны, которые образуют донорно-акцепторные связи с комплексообразователем. Из схемы, приведенной ранее, видно, что максимальная дентантность ЭДТА равна шести.

Устойчивость хелатов зависит от числа атомов, составляющих каркас цикла. В приведенных примерах аминоксукцината и этилендиамина меди ион Cu^{2+} входит в состав двух пятичленных циклов. Из курса органической химии известно, что наиболее устойчивыми, имеющими наименьшее количество свободной энергии, являются пяти- и шестичленные циклы, так как в этом случае углы между связями соответствуют расположению гибридных орбиталей атомов, входящих в цикл, и он получается ненапряженным. Четырехчленные циклы уже менее устойчивы, а трехчленные - неустойчивы. Эти соотношения полностью применимы и к комплексным соединениям.

Хелатным комплексом, например, является гемоглобин, который служит переносчиком кислорода в живых организмах за счет связи молекулы кислорода с центральным ионом Fe^{2+} (на схеме ниже эта связь изображена пунктиром).



Среди комплексных соединений широко распространено явление изомерии. Это когда вещества имеют одинаковый состав, но различаются строением, а, следовательно, и свойствами.

Основные типы изомерии:

1. Координационная.
2. Ионизационная.
3. Геометрическая.
4. Оптическая (хиральная).
5. Гидратная (сольватная) изомерия.

1. Координационная изомерия выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных или одинаковых комплексообразователей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$.

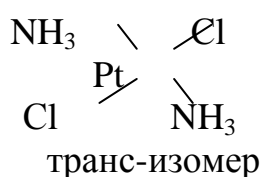
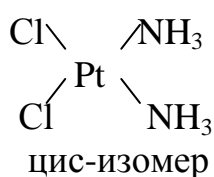
2. Ионизационная изомерия проявляется в различном распределении анионов между внутренней и внешней сферой. Например,



Характер диссоциации этих комплексных соединений различен. Например, в растворе соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ ионов Br^- практически нет, а ионы SO_4^{2-} легко обнаружить осаждением Ba^{2+} ; наоборот, в растворе соли $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ ионы SO_4^{2-} практически отсутствуют, а ионы Br^- легко обнаружить осаждением Ag^+ с образованием черного осадка.

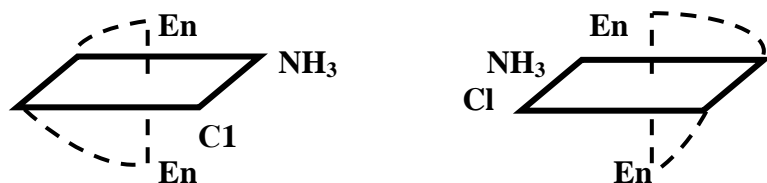
3. Геометрическая изомерия проявляется в случае, если комплексное соединение содержит лиганды в разных положениях.

Например,

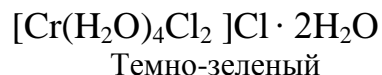
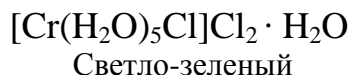
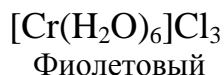


4. *Оптическая (хиральная) изомерия* образуется перестановкой атомных или ионных групп вокруг центрального атома (иона). Оптические изомеры являются зеркальным отражением друг друга. Центральный атом, вокруг которого могут образовываться такие изомеры, называется *хиральным*, или *ассиметричным*, центром. Далее приведены оптические изомеры комплекса $[\text{CoNH}_3\text{ClEn}_2]\text{Cl}_2$.

Поскольку этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}_2$ (En) в комплексе является бидентантным лигандом, имеющим две связи, то на схеме для наглядности они изображены пунктиром:



5. *Гидратная изомерия* - частный случай сольватной изомерии, когда в качестве растворителя используется вода, а не органическое соединение. Классическим примером гидратной изомерии служит изомерия гексааквахлорида хрома(III):



Кроме цвета, в этих комплексах меняются физические и химические свойства соединений.

Известно, что у некоторых комплексов замещение лигандов на другие идет с большой скоростью, а у других комплексов этот процесс протекает очень медленно. Комплексы, способные к быстрому замещению лигандов (секунды), называются *лабильными*, а те комплексы, в которых замещение лигандов идет очень медленно (десятки секунд или минуты), называются *инертными* [42,43]. Например, кинетическая инертность комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ связана с высокой энергией активации замещения лиганда.

Различие между лабильными и инертными комплексами определяется тем, насколько быстро устанавливается равновесие в реакциях замещения лигандов, например, в реакции



Номенклатура комплексных соединений. Название комплексного катиона строится так: название лигандов с указанием их числа греческими числительными (ди-, три-, тетра- и так далее) плюс название комплексообразователя с указанием его степени окисления:



Название комплексного аниона состоит из названия лигандов с указанием их числа греческими числительными плюс название комплексообразователя с добавлением окончания «ат» и с указанием его степени окисления:

$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксохромат (III) натрия.

Порядок перечисления ионов. Неионные или молекулярные соединения называют одним словом с указанием степени окисления центрального иона. В первую очередь идет перечисление ионов-лигандов, а затем – лигандов - нейтральных молекул. Например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитротриамминкобальт(III),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ - трихлоротриаквахром(III),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – хлоропентаамминкобальт(III)хлорид.

Названия лигандов. Нейтральные лиганды называют так же, как и соответствующую молекулу; к лигандам анионам добавляют на конце суффикс «о», к лигандам катионам – суффикс «нум»:

Cl^- - хлоро; CH_3COO^- - ацетато; CO_3^{2-} - карбонато, SO_4^{2-} - сульфато,

NO_3^- - нитрато, SO_3^{2-} - сульфито, PO_4^{3-} - фосфато, MoO_3 – триоксомолибдато.

Если лиганд - катион: NH_2NH_3^+ - гидразиниум.

Имеются исключения из этого правила – вода, окись углерода, протон и аммиак: H_2O – аква; CO – карбонил; H^+ - гидро; NH_3 – аммин.

Многие органические лиганды имеют сложные формулы, пользоваться которыми при составлении записи формул комплексных соединений неудобно. В этих случаях используют общепризнанные буквенные сокращения вместо химических формул:

Этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – сокращенно (En);

Трифенилфосфин $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ – сокращенно $(\text{Ph})_3\text{P}$

2,2 –Бипиридил $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ – *bipi*

Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – *py*

Диметилглиоксим $(\text{CH}_3\text{NOHC} - \text{CHONH}_3\text{C})$ – DMG

Порядок названия лигандов. Лиганды в комплексе называют в следующем порядке:

1) отрицательные, 2) нейтральные, 3) положительные, не разделяя их дефисами. Внутри каждой из этих категорий лиганды перечисляются в порядке увеличения их сложности:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$ – сульфат хлоронитротетраамминплатина(IV),

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ – тетрароданоdiamминхромат(III) аммония,

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ – перхлорат диамминсеребра (I),

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ – дибромодиаамминплатина(II),

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ - гидроксид тетраамминмеди(II).

Комплексное соединение, содержащее более двух центральных атомов во внутренней сфере, называется многоядерным. Такие соединения могут содержать комплексный анион или комплексный катион, но могут быть и нейтральными соединениями.

Их названия строятся аналогично названиям одноядерных комплексов, но при этом обязательно указывается число комплексообразователей с помощью числовых приставок:

$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ – 14-хлорогексамолибден;

$[\text{Mo}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ – хлорид октахлорогексааквагексамолибдена (II).

Числовые приставки. Приставки ди-, три-, тетра- и так далее применяют перед названием простых лигандов: бромо, нитро, оксалато.....

Приставки бис-, трис-, тетракис- и так далее применяют перед сложными наименованиями лигандов (главным образом, в названиях тех комплексов, в которых лиганды уже содержат приставки моно-, ди-, три- и т.д.), как например, этилендиамин или триалкилфосфин:

$[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]_2\text{SO}_4$ – сульфат дихлоро-бис-(этилендиамин) кобальта(III),

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ – бис-(ацетилацетато) меди(II).

Окончание названий. Названия анионных комплексов оканчиваются на «ат». В катионных и нейтральных комплексах металл называют без какого-либо специфического окончания:

$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) кальция,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(III) калия,

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – сульфат гексаакважелеза(II),

$[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ – бис-(диметилглиоксимато)никеля(II);

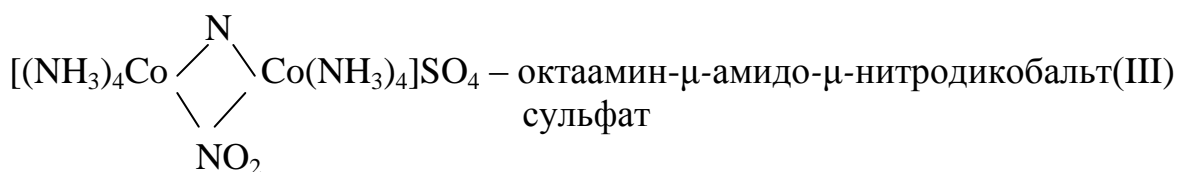
Степень окисления. Степень окисления центрального атома обозначают римской цифрой в круглых скобках в конце названия комплекса без пробела между ними. Для отрицательных степеней окисления знак минус стоит перед римской цифрой, а цифра 0 означает нулевую степень окисления:

$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилкобальтат(-I) натрия

В этом соединении, как и в интерметаллических соединениях, степени окисления металлов определяются значениями электроотрицательностей атомов Na (ЭО = 1,0) и Co (ЭО = 1,7).

$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ – тетрацианоанионикелат(0) калия.

Мостиковые группы. Лигандам, связывающим два центральных атома, предшествует в названии греческая буква μ , которая повторяется перед каждым различным видом мостиковой группы:



В данном двухядерном соединении два иона Co^{3+} связаны посредством групп NO_2 и N.

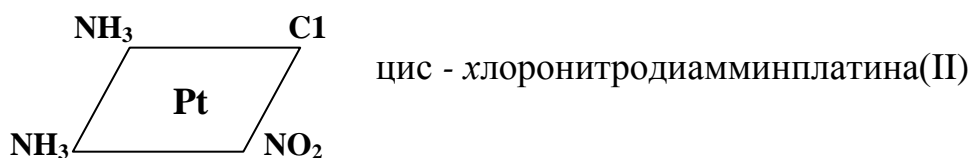
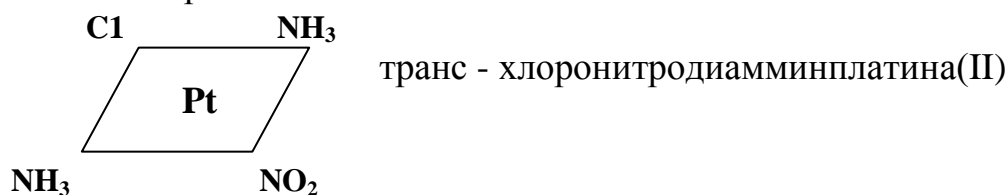
В качестве мостиковых групп могут выступать все полидентантные лиганды, а также монодентантные лиганды, обладающие неподеленными электронными парами: ионы F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , OH^- , NH_2^- и другие.

Место присоединения. Если необходимо указать место присоединения лиганда, после названия группы ставят курсивом обозначение присоединяемого элемента, которое отделяют дефисом:

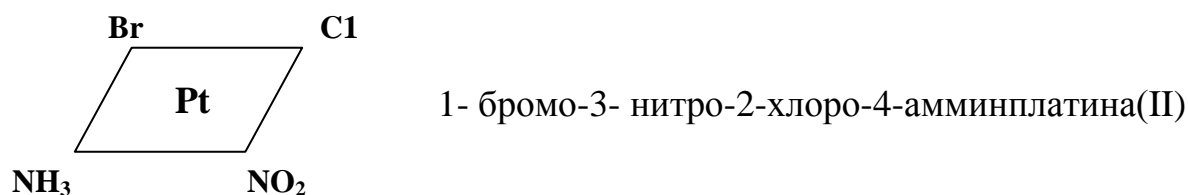
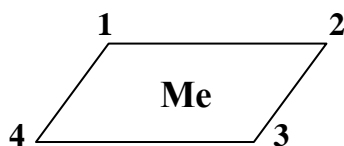
$(NH_4)_3[Cr(NCS)_6]$ –гексатиоцианато-*N*-хромат(III) аммония,

$(NH_4)_2[Pt(SCN)_6]$ –гексатиоцианато-*S*-платинат(IV) аммония.

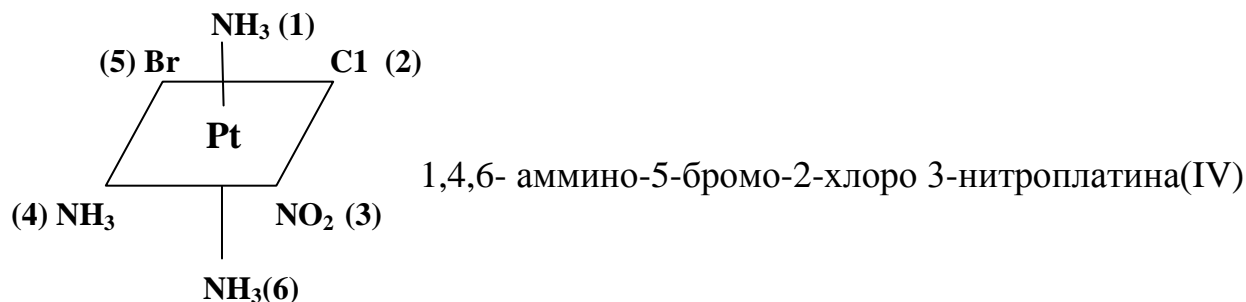
Пространственные изомеры. Пространственные изомеры называют, используя слова *цис*- для обозначения смежных положений лигандов и *транс*- для обозначения противоположных:



Иногда для обозначения положения лиганда нужно использовать систему чисел. Для плоских квадратных комплексов группы 1 - 3 и 2 - 4 находятся в транс - положениях:



Для октаэдрических комплексов транс - положения имеют номера 1 - 6, 2 - 4 и 3 - 5.



Для объяснения механизмов образования и свойств комплексных соединений используют: 1) теорию валентных связей; 2) теорию кристаллического поля и 3) теорию молекулярных орбиталей.

6.1. ТЕОРИЯ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Теория валентных связей была первой из квантовомеханических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о донорно-акцепторном механизме образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. Лиганд считается донорной частицей, способной передать пару электронов акцептору - комплексообразователю, предоставляющему для образования связи свои свободные атомные орбитали.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали комплексообразователя подверглись гибридизации определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует координационному числу комплексообразователя.

В отдельных случаях происходит объединение неспаренных электронов комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей.

Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит перекрывание соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, могут взаимодействовать с вакантными атомными орбиталями лиганда, упрочняя связь по дативному механизму.

Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной ковалентной связью, достаточной прочной и энергетически выгодной.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации.

Так как в образовании связи могут участвовать *s*-, *p*- и *d*-орбитали комплексообразователя в состоянии гибридизации, то для элементов II периода возможна гибридизация только *s*- и *p*-орбиталей. К числу таких комплексных соединений относятся, например: $K_2[BeF_4]$ и $K_2[Be(SO_4)_2]$, где комплексообразователь находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

Для элементов III–VI периодов в гибридизации принимают участие и *d*-орбитали (III–V периоды) (dsp^2 , d^2sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 и sp^3d^3), а в VI–VII периодах

к ним дополнительно присоединяются и f -орбитали (см. п. 6.4).

Таким образом, у элементов каждого нового периода сохраняются возможности комплексообразования предыдущего периода и появляются новые и, соответственно растет максимально возможное координационное число элемента - комплексообразователя.

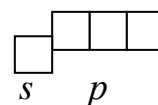
В табл. 6.1 и далее по тексту выборочно приведены примеры различных типов гибридизации комплексообразователей (без участия f – орбиталей) по мере их усложнения и роста координационного числа, механизмы образования низкоспиновых и высокоспиновых комплексов и соответствующие им пространственные структуры с позиций метода ВС.

Таблица 6.1

Типы гибридизации комплексообразователей и структура комплексов

гибридизация	КЧ	Геометрия комплекса	Комплексообразователь	Примеры
sp	2	линейная	Ag^+, Cu^+	$[Cu(NH_3)_2]Cl$; $K[Ag(CN)_2]$; $Ag(NH_3)_2Cl$
sp^2	3	треугольная	Hg^{2+}	$[Hg_3]^{2+}$
sp^3	4	тетраэдр	$Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+},$ Cu^{2+}, Fe^{3+}	$K_2[Be(OH)_4]$; $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$; $K_2[Zn(CN)_4]$; $K_2[MnCl_4]$
dsp^2	4	квадрат	$Cu^{2+}, Ni^{2+}, Au^{3+}, Pt^{2+}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$; $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ $[PtCl_4]^{2-}$; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	Cd^{2+}, Fe^0, Sb^{+5}	$[CdCl_5]^{3-}$, PF_5 , PCl_5 , $SbCl_5$, $[Fe(CO)_5]^0$
$sp^3d(x^2-y^2)$	5	Квадратная пирамида	Mn^{2+}, Ni^{2+}	$[MnCl_5]^{3-}$; $[Ni(CN)_5]^{3-}$
$sp^3d^2,$ d^2sp^3	6	октаэдр	$Al^{3+}, Sn^{4+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$; $[SnCl_6]^{2-}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагональная бипирамида	V^{3+}, Zr^{4+}	$[V(CN)_7]^{4-}$; $[ZrF_7]^{3-}$

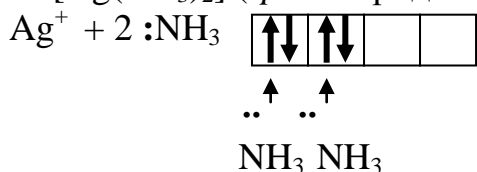
А) $[Ag(NH_3)_2]Cl$ $Ag^0 4d^{10}5s^1$; $Ag^+ 4d^{10}5s^0 5p^0$



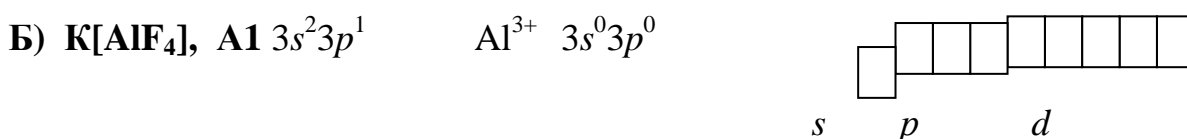
Видно, что s - и p -орбитали у иона серебра свободны. Аммиак имеет неподеленную пару электронов ($:NH_3$), которая может участвовать в образовании

донорно-акцепторной связи между ионом серебра и молекулами аммиака.

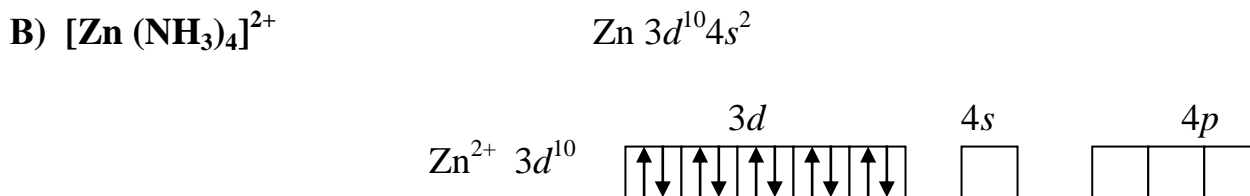
Судя по свободным орбиталям, ион Ag^+ может образовывать комплексы с координационным числом 2, 3 и 4. Такие комплексы были получены, но самыми устойчивыми и прочными оказались комплексы с КЧ = 2 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$ (sp – гибридизация).



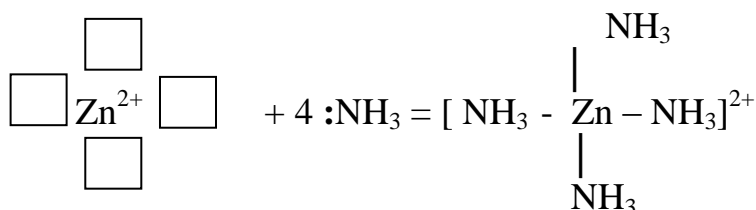
Комплексы с КЧ = 3 - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (sp^2 – гибридизация) и КЧ = 4 - $[\text{Ag}(\text{Py})_4](\text{NO}_3)$ (sp^3 – гибридизация) значительно менее устойчивы. В последнем комплексном соединении в качестве молекулярного монодентантного лиганда выступает пиридин: $:\text{N}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}$



Исходя из представленной электронной конфигурации, максимально возможное значение КЧ может быть равным 4, но у Al имеется еще свободная $3d$ -орбиталь. Поэтому у Al, наряду с наиболее широко распространенными комплексами с КЧ = 4 (например, типа $\text{K}[\text{AlF}_4]$), существуют соединения и с КЧ = 6: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.



Как видно, у иона Zn^{2+} на внешнем электронном уровне имеются четыре вакантные атомных орбитали. При взаимодействии с молекулами NH_3 , образуется комплекс:

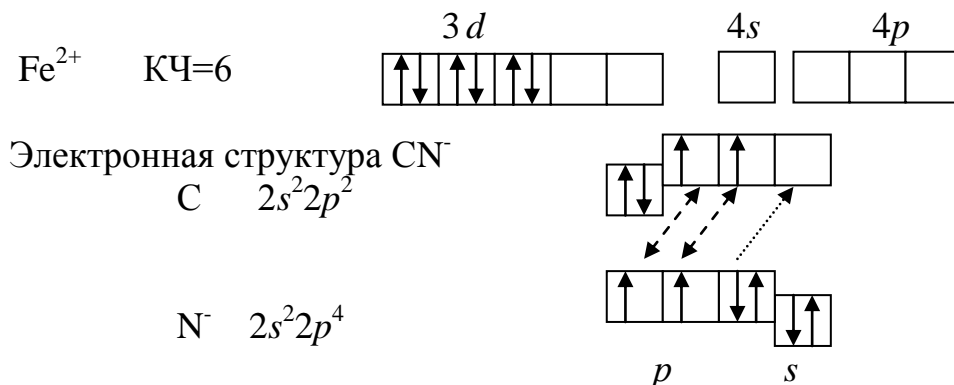


Очевидно, координационное число комплекса, прежде всего, зависит от числа вакантных орбиталей иона комплексообразователя.



При образовании иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет место сильное взаимодействие

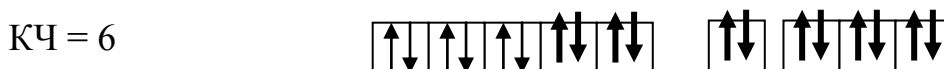
между ионами Fe^{2+} и CN^- , поскольку CN^- – лиганд сильного поля (см. далее спектроскопический ряд; лиганды сильного и слабого поля). При взаимодействии комплексообразователя с лигандом сильного поля, выделяющейся энергии достаточно для спаривания 4-х $3d$ -электронов Fe^{2+} , в результате чего образуется низкоспиновый комплекс, и координационное число становится равным 6:



Электронная структура атома С в ионе CN^- показывает, что атомы углерода и азота образуют две связи по обменному механизму и одну связь по донорно-акцепторному, где углерод является акцептором пары электронов азота. Помимо этого, к атому азота добавляется еще один электрон, образуя отрицательно заряженный цианид-анион $:\text{C} \equiv \text{N}:^-$

Цианид-ионы заполняют вакантные d -орбитали иона Fe^{2+} , причем во всех комплексных соединениях комплексообразователь всегда связан с углеродным атомом цианида, а не с атомом азота.

Как видно из приведенной далее схемы, образование комплекса сопровождается d^2sp^3 -гибридизацией и идет с участием свободных d -орбиталей предвнешнего слоя. Электронная структура иона Fe^{2+} в комплексном ионе выглядит так:



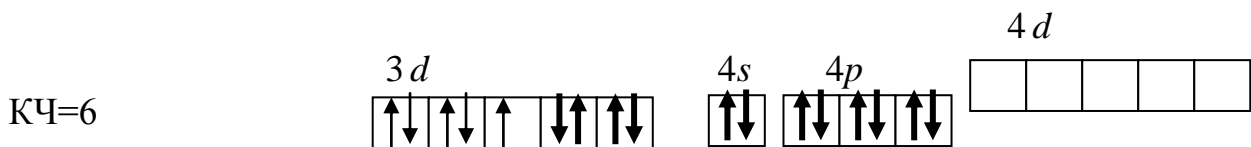
Отсутствие неспаренных электронов на всех уровнях определяет диамагнитные свойства этого комплекса.

Следует отметить, что если мы имеем комплекс, образованный ионом Fe^{3+} , например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то электронная конфигурация $3d$ -подуровня будет иметь следующий вид:



т.е. в первую очередь снимается электрон с $3d$ -орбитали, где два электрона спарены.

В присутствии сильного лиганда, оставшиеся электроны $3d$ -подуровня спариваются и мы имеем низкоспиновый комплекс, который из-за наличия одного неспаренного электрона является парамагнитным:

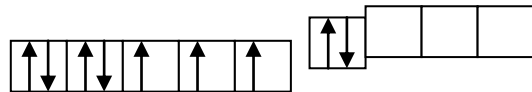


В этом случае мы имеем d^2sp^3 -гибридизацию и октаэдрическое строение внутриорбитального комплекса.

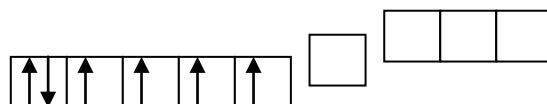
Иная ситуация наблюдается в комплексе $K_3[CoF_6]$



Электронная конфигурация Co $3d^7 4s^2 4p^0$



$Co^{3+} 3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$

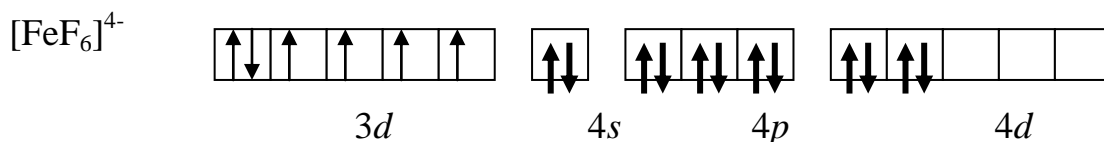


В этом парамагнитном комплексе в качестве лиганда выступает лиганд слабого поля F^- ; электроны $3d$ -подуровня не спариваются и центральный ион имеет sp^3d^2 -гибридизацию и октаэдрическое строение комплекса:



Таким образом, образуется внешнеорбитальный парамагнитный комплекс.

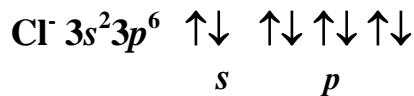
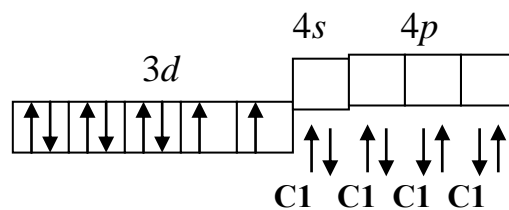
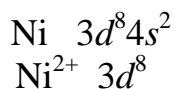
Ж) $[FeF_6]^{4-}$. В этом соединении железо находится в виде иона Fe^{2+} . При образовании этого иона, вследствие слабого поля лиганда F^- , спаривания $3d$ -электронов не происходит, и неподеленные пары лигандов располагаются на s -, p - и d -подуровнях внешнего энергетического слоя.



Это обуславливает внешнюю sp^3d^2 -гибридизацию. Неспаренные $3d$ -электроны определяют парамагнитные свойства комплекса.

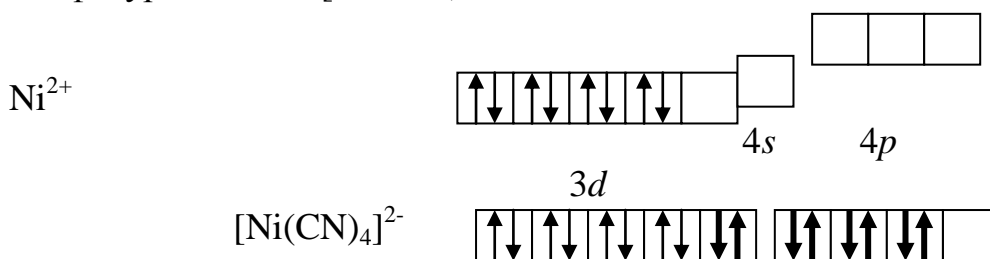
Комплексные соединения с внешней гибридизацией обладают большей химической активностью, чем комплексы с внутренней гибридизацией, так как связь лигандов с комплексообразователем при внешней гибридизации значительно слабее из-за большей длины связи комплексообразователь – лиганд.

3) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



Ион Cl^- имеет сравнительно большой радиус и слабо взаимодействует с ионом никеля и поэтому спаривания $3d$ -электронов не происходит. Поэтому неподделенные пары электронов 4-х ионов хлора заполняют свободные s - и p -орбитали Ni^{2+} . В этом случае мы имеем sp^3 -гибридизацию и вследствие наличия двух неспаренных электронов на $3d$ -орбиталях парамагнитный комплекс тетраэдрической структуры.

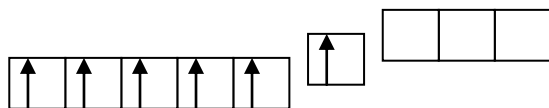
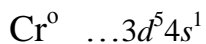
И) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $\text{Ni}^{2+} \dots 3d^8$. При образовании иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет место сильное взаимодействие между ионами Ni^{2+} и лигандами CN^- , поскольку цианид-ион лиганд сильного поля. Выделяющейся энергии достаточно для спаривания 2-х $3d$ -электронов Ni^{2+} (см. отличия и ранее приведенную электронную конфигурацию для $[\text{NiCl}_4]^{2-}$).



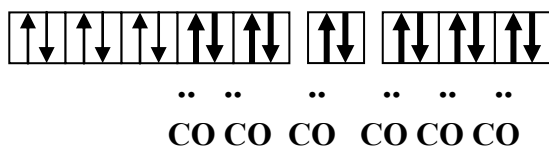
Как видно в этом случае, имеет место dsp^2 -гибридизация и образуется внутриорбитальный или низкоспиновый диамагнитный комплекс, имеющий структуру плоского квадрата.

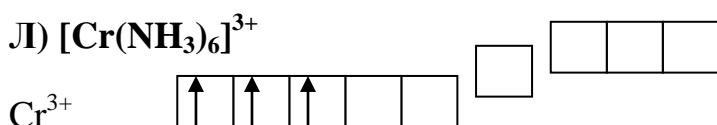
Интересны механизмы образования карбонильных комплексов, в которых заряд комплексообразователя равен нулю.

К) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^0$



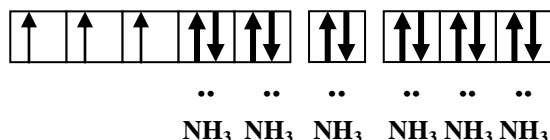
CO – лиганд сильного поля и выделение энергии при его присоединении к комплексообразователю достаточно для спаривания электронов. В результате образуется низкоспиновое, диамагнитное комплексное соединение с гибридизацией d^2sp^3





Для комплексов, которые имеют заполнение $(n-1)d$ – орбиталей 0, 1, 2 и 3 электрона, например, как в соединениях $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $\text{K}[\text{ScF}_4]$ и схема образования комплексов различна.

В первом соединении электроны, несмотря на присутствие лигандов сильного поля, не спариваются. Гибридизация соответствует d^2sp^3 и структура таких комплексов имеет вид:

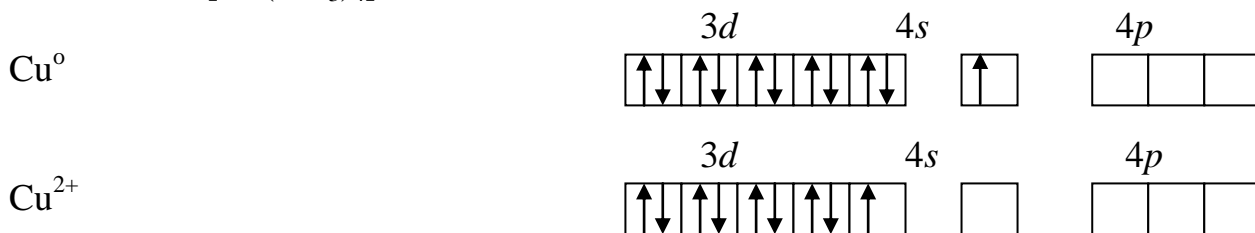


В комплексе $\text{K}[\text{ScF}_4]$ скандий вообще не имеет на $3d$ – орбиталях электронов. Тем не менее, комплекс диамагнитен и имеет d^2sp^3 гибридизацию.

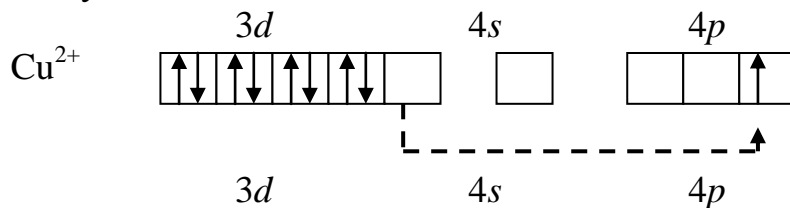
Ион	Электронная конфигурация иона	Схема построения иона $[\text{ScF}_4]^{1-}$
Sc^{3+}	$3d$ — — — — — $4s$ — — — — — $4p$ — — — — —	$3d$ — — — — — $4s$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $4p$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

Причины, почему не наблюдается полное заполнение неподделенными парами электронов, принадлежащих иону F^- , свободного $3d$ – подуровня, описаны ниже в главе, посвященной теории кристаллического поля.

Рассмотрим еще одну не совсем обычную ситуацию, которая наблюдается для иона Cu^{2+} , который при наличии лигандов сильного поля (CN^- , NH_3) может проявлять dsp^2 гибридизацию со структурой плоского квадрата в соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



За счет выделения энергии при образовании связей комплексообразователь-лиганд, неспаренный d – электрон переходит на p – подуровень, а свободные орбитали заполняются молекулами аммиака



В итоге имеем:



Как следует из схемы, образуется низкоспиновый парамагнитный комплексный ион с dsp^2 гибридизацией, имеющий строение плоский квадрат.

Низкоспиновые комплексы имеют более прочные связи с лигандами из-за меньшего радиуса комплексного иона и химически менее активны, чем высокоспиновые комплексные соединения.

В настоящее время наиболее известной и широко используемой является система ионных радиусов Р.Д. Шэннона. Особенностью этой системы является зависимость ионного радиуса атома не только от валентного состояния, но и от его координационного числа, а в случае атомов переходных металлов – даже от их спинового состояния.

Например, валентная оболочка ионов Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^6$, в соответствии с которой шесть электронов должны размещаться на пяти $3d$ -орбиталях. При этом возможны два принципиально разных способа распределения электронов, которые схематически можно изобразить следующим образом



Вариант, изображенный слева, при котором число неспаренных $3d$ -электронов максимально, отвечает высокоспиновому состоянию ионов Fe^{2+} , а второй вариант, при котором неспаренные электроны отсутствуют – низкоспиновому. Какое именно состояние реализуется в структуре конкретного кристалла – высоко- или низкоспиновое – можно установить при изучении магнитных свойств вещества. При низкоспиновом состоянии иона переходного металла его валентная электронная оболочка становится компактнее, а ионный радиус меньше. Так, например, для ионов Fe^{2+} с координационным числом 6 в низкоспиновом состоянии радиус равен $0,75 \text{ \AA}$, а в высокоспиновом – $0,92 \text{ \AA}$, а для ионов Fe^{3+} с электронной конфигурацией $3d^5$ при том же координационном числе ионный радиус в низко- и высокоспиновом состояниях равны соответственно $0,69$ и $0,79 \text{ \AA}$.

Именно уменьшение размера иона Fe^{2+} при изменении его спинового состояния, позволяет ему «протискиваться» в центр квадрата, состоящего из четырех атомов азота, располагающихся в центре молекулы гемоглобина, и участвовать в процессе связывания молекул кислорода.

Сэндвичевы структуры и π – связи металл – углерод в комплексных соединениях

Особый интерес представляют так называемые π - комплексы переходных металлов с ароматическими молекулами или молекулами с сопряжёнными связями в качестве лигандов (этиленом, циклопентадиенилом, бензолом и др.) типа

ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, дибензолхрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (рис. 6.1), тетрациклопентадиенила титана $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ и др. В отличие от комплексов типа $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или $\text{Cr}(\text{CO})_6$, где центральный атом осуществляет связь с лигандом через один атом от каждого лиганда (через N - в аммиакатах, через O - в гидратах, и т.д.), в π -комплексах атомы Fe, Cr и Ti взаимодействуют совершенно одинаково со всеми атомами углерода каждого ароматического кольца.

Непригодность классической валентности и координационных чисел в ферроцене, дибензолхроме и тетрациклопентадиениле титана здесь очевидна: при этом пришлось бы считать все атомы углерода, а атомы Fe, Cr и Ti - соответственно 10 -, 12 - и 20 - валентными.

Единственный неспаренный электрон, который имеется у радикала $\cdot\text{C}_5\text{H}_5$ (так же, как и у многих других ароматических радикалов типа тропила $\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ и т.д.), в равной степени принадлежит всем углеродным атомам кольца. Для этого класса соединений потребовались представления о делокализованной («групповой») валентности, характеризующей всю совокупность атомов углерода в ароматическом кольце. Рентгеновское исследование показало, что молекула ферроцена (дициклопентадиенилжелеза (II)) имеет «сэндвичевую» структуру, в которой атом железа помещен между двумя циклопентадиенильными кольцами и имеет конфигурацию пентагональной антипризмы (рис. 6.1,а).

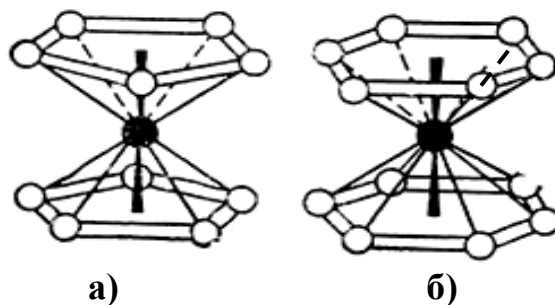
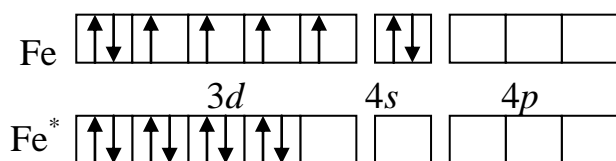


Рис.6.1. π -Комплексы переходных металлов (● - атом металла, ○ - атом углерода):
а - ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; б - дибензолхром $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

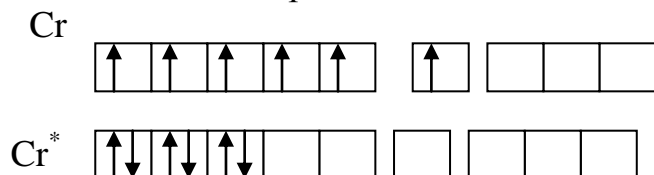
Так как π -электроны в ферроцене или дибензолхроме делокализованы по всему кольцу, то атом металла симметрично связан с кольцом одной ковалентной связью, а не с каким-либо отдельным атомом углерода в нем.

Комплексы сэндвичевого типа образуют многие другие ароматические кольцевые системы: бензол, инден, пиррол и другие. Эти ненасыщенные органические молекулы имеют сильное поле лигандов, что очень важно для стабилизации σ -связей металл-углерод. Это предотвращает их разложение с образованием высокореакционных радикалов типа $\cdot\text{C}_5\text{H}_5$. Железо в свободном состоянии способен образовывать пять свободных орбиталей, которые взаимодействуют с π -связями пентадиенила, образуя ферроцен (рис. 6.1,а):



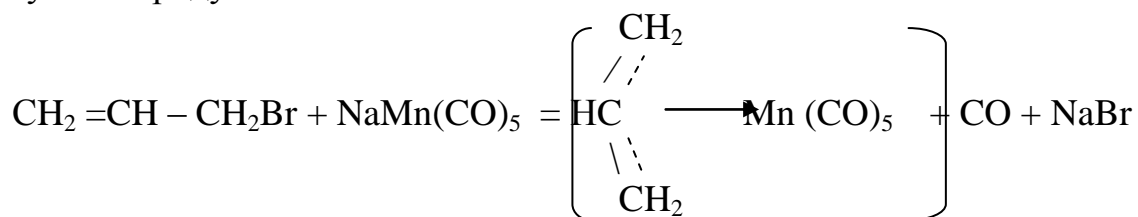
Ферроцен довольно прочное соединение, имеющее удивительную высокую температуру разложения $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ и по этой причине, ферроцен используют в качестве термостойкого теплоносителя и присадки к минеральным маслам и топливу. Железо в ферроцене не обнаруживается обычными химическими методами анализа, что свидетельствует о высокой прочности комплекса.

Атом хрома ($3d^5 4s^1$) за счет сильного поля лиганда может образовывать шесть свободных орбиталей



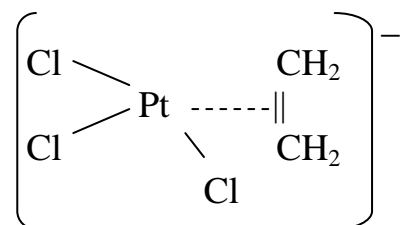
Видно, что хром за счет внутренней перестройки может формировать шесть свободных орбиталей (две $3d$ -, одна $4s$ - и три $4p$ - орбитали). Эти свободные орбитали взаимодействуют с π – связями C_6H_6 , образуя дибензолхром $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (рис. 6.1,б).

В качестве другого примера приведем образование π – комплексов металлов с линейными органическими молекулами, имеющими двойные связи. Так, при взаимодействии аллилбромид с пентакарбонил натрия – марганца образуются продукты:

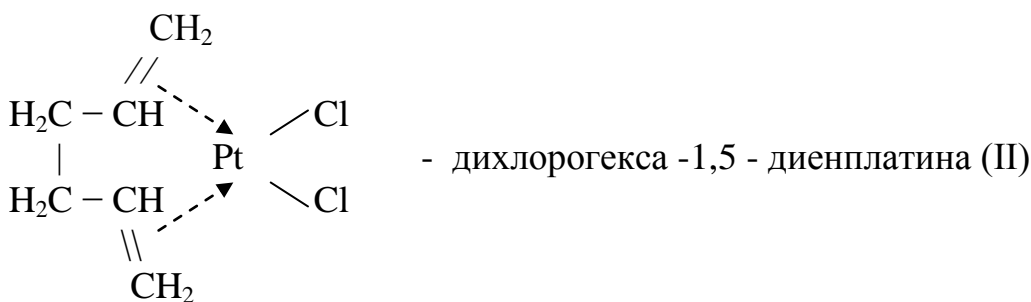


Ядерный магнитный резонанс показал, что две концевые метиленовые группы в этом π – комплексе неразличимы. Соединения этого типа называют π – аллильными комплексами.

Этилен, пропилен и другие непредельные углеводороды образуют хорошо изученные комплексы с Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ и Ag^+ . Например, двухвалентная платина образует несколько комплексов с этиленом: $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$. Первый из них известен почти 180 лет и имеет структуру



Диеновые соединения могут выступать и как бидентантные лиганды, соединяющиеся с помощью электронов двойных связей с атомом платины:



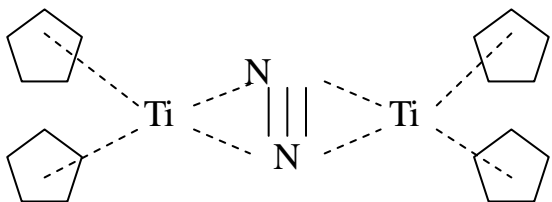
Комплексы с молекулярным азотом. Координация молекулярного азота с переходными металлами представляет собой одну из наиболее новых и интригующих проблем современной химии комплексных соединений, которая берет начало с 60-х годов прошлого века. Это очень важная область исследований, так как в настоящее время фиксация атмосферного азота осуществляется через крайне энергоемкую реакцию синтеза аммиака. По этой причине, любая возможность осуществить низкотемпературные реакции фиксации азота (фиксация N_2 с последующим разрывом его связей) будет являться большим прорывом в науке и промышленности.

Все комплексы с молекулярным азотом, в подавляющем большинстве своем, содержат практически линейные фрагменты $Me - N \equiv N$ или $Me - N \equiv N - Me$, в которых молекула N_2 связана с переходными металлами VIII группы (Ru, Co, Ni и др.). В этих комплексах молекула N_2 не склонна к реакциям восстановления, кроме комплексов с титаном и другими элементами, содержащими небольшое число d -электронов (1 или 2).

Строение комплексов $Me - N \equiv N$ или $Me - N \equiv N - Me$ соответствует структурам, где связь осуществляется подобно тому, как это осуществляется с соединениями этилена.



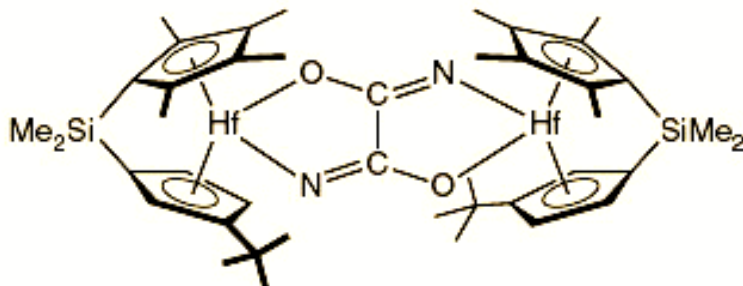
Имеются и другие варианты. Например, с титаном было выделено соединение $[(C_5H_5)_2Ti]_2N_2$, имеющим мостиковое строение, где в качестве мостика выступает молекула азота:



Таким образом, многообразие ненасыщенных лигандов является не только особенностью углеводородных систем, а может быть присуще и другим, в том числе и азотным системам, содержащим π -связи.

Насколько плодотворным окажется направление исследований, связанных с низкотемпературной фиксацией молекулярного азота покажет будущее.

В настоящее время разработан способ разрушения двух самых прочных химических связей – тройной связи в молекуле N_2 (946 кДж/моль) и тройной связи углерод-кислород в молекуле $:C\equiv O:$ (1070 кДж/моль). Инициатором разрушения связей является комплекс гафния, который способствует внедрению молекулы $C\equiv O$ в связь $N\equiv N$:



Комплекс гафния достаточно активен для взаимодействия с азотом, при этом каждый атом молекулы N_2 связывается со «своим» атомом гафния. В результате комплексообразования кратность связи и прочность связи азот-азот уменьшается и, в конечном итоге, энергия связи $N - N$ сравнивается с прочностью одинарной связи азот-азот.

Введение в систему, содержащую комплекс с разрыхленной связью азот-азот, монооксида углерода наблюдается разрыв связи $N - N$ и образование связи $C = N$, которая более прочная, чем связь $N - N$. Изменяя концентрацию $[CO]$ в реакционной среде может синтезировать азотсодержащие органические соединения разного строения и состава при комнатных температурах.

6.2. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Координационное число комплексообразователя часто зависит от относительных размеров самого иона металла и окружающих его лигандов. Чем крупнее лиганды, тем меньше их может координироваться вокруг иона металла. Так, например, железо (II) способно координироваться с шестью фторид-ионами в комплексе $[FeF_6]^{4-}$, а ион Fe^{3+} - только с четырьмя хлорид-ионами в $[FeCl_4]^-$. Это связано с тем, что ион Fe^{3+} имеет меньше радиус, чем Fe^{2+} и около иона Fe^{2+} (большая сфера) может разместиться больше лигандов.

Лиганды, которые переносят на комплексообразователя значительный отрицательный заряд, способствуют уменьшению координационного числа из-за того что заряд комплексообразователя при этом падает, а сила связи Me -лиганд уменьшается.

Пространственную конфигурацию комплексных соединений можно определить, используя два основных способа, базирующиеся:

- на чисто электростатических представлениях;
- на типе гибридизации центрального иона комплексного соединения.

При чисто электростатическом взаимодействии комплексообразователь-лиганд должны наблюдаться следующие закономерности:

а) лиганд ориентируется в поле центрального иона так, чтобы отрицательный конец его диполя или атом лиганда, несущий отрицательный заряд, находились в непосредственном контакте с центральным ионом. Ориентированные таким образом лиганды электростатически расталкиваются и занимают положения максимально удаленные друг от друга, а именно: при КЧ = 3 – в вершинах плоского треугольника, при КЧ = 4 – тетраэдра, при КЧ = 5 – тригональной пирамиды, при КЧ = 6 – октаэдра и т.д.

б) количество лигандов, которые могут разместиться вплотную к центральному иону, зависит от соотношения между его радиусом $r_{\text{ме}}$ и радиусом лигандов $r_{\text{л}}$. Малые лиганды разместятся вокруг катиона, не касаясь друг друга. При большом размере лигандов они касаются друг друга и центрального иона. Отвечающее этому значение $r_{\text{л}} / r_{\text{ме}}$ называется *критическим*. При дальнейшем увеличении $r_{\text{л}}$ получится конфигурация, в которой лиганды удалены от центрального иона, но касаются друг друга. Такая конфигурация неустойчива и преобразуется в устойчивую с уменьшением координационного числа путем удаления лишнего лиганда.

Таким образом, по критическому отношению $r_{\text{л}} / r_{\text{ме}}$ (табл. 6.2) можно судить о максимальном КЧ, допускаемом пространственными факторами. Если, например, $4,4 < r_{\text{л}} / r_{\text{ме}} < 6,5$, то максимальное КЧ = 3. При этом лиганды касаются центрального иона, но не соприкасаются друг с другом. Увеличение КЧ до четырех невозможно, так как лиганды за счет взаимного отталкивания отодвинутся и перестанут касаться центрального иона.

Таблица 6.2

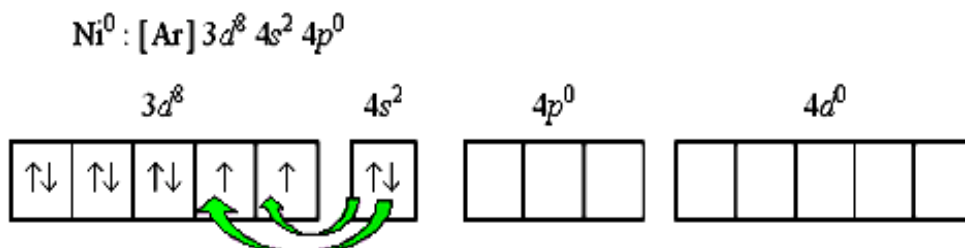
Критические значения отношений радиусов лиганда ($r_{\text{л}}$) и комплексообразователя ($r_{\text{ме}}$) для разных значений координационного числа

КЧ	$r_{\text{л}} / r_{\text{ме}}$	КЧ	$r_{\text{л}} / r_{\text{ме}}$
3	6,5	8	1,5
4	4,4	9	1,4
5	2,4	10	1,2
6	2,4	11	1,1
7	1,7	12	1,1

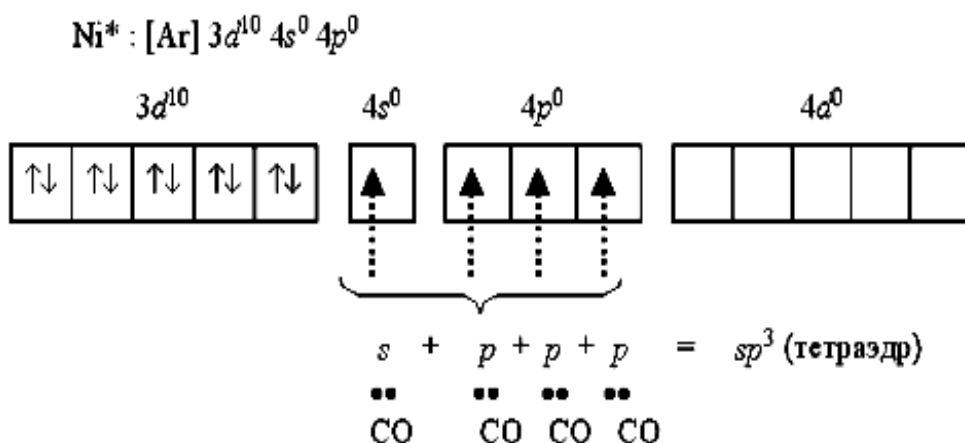
Электростатический подход определения координационного числа комплекса имеет ограничения. Он не может быть распространен на незаряженные лиганды типа NH_3 , NO , CO и H_2O , а образование π – комплексов, магнитных свойств и окрашенность комплексных соединений он вообще не может предвидеть.

Геометрию комплекса можно определить, используя метод валентных связей, в котором, применяя обычный алгоритм предсказания типа гибридизации атомных орбиталей, можно определить *геометрию комплексов* разного состава. Для этого необходимо написать электронную формулу валентного уровня и построить схему распределения электронов по квантовым ячейкам.

Например, для нейтрального атома Ni^0 в $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ имеем:

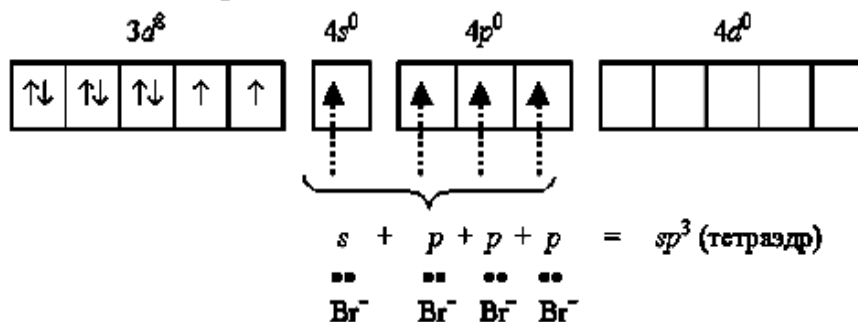


В случае сильного лиганда, например, $:\text{C}\equiv\text{O}:$ переход $4s$ -электронов на $3d$ -подуровень превращает **парамагнитный** атом Ni^0 в **диамагнитную** частицу Ni^* :



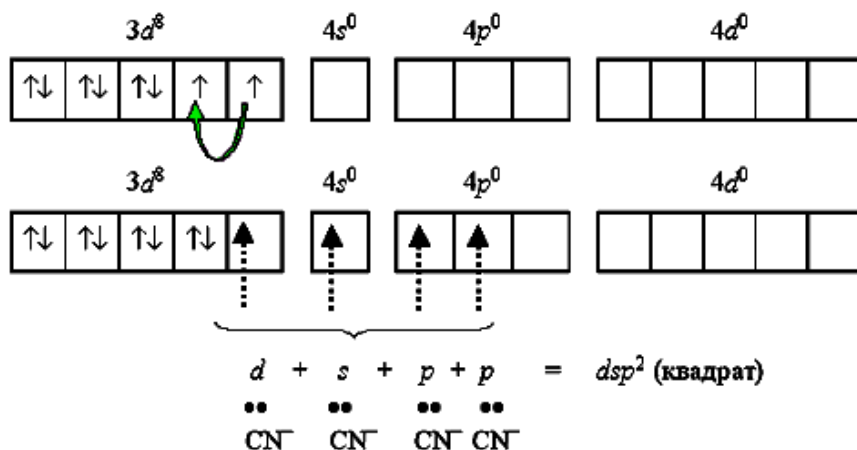
Полученные вакантные орбитали подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен **тетраэдрический диамагнитный** комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью. В карбонильных комплексах, как и в цианидных, металл всегда связан с углеродом ($\text{Me} \rightarrow :\text{C}\equiv\text{O}:$).

Если в качестве комплексообразователя служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$, при присоединении слабого лиганда, например, Br^- , надобность в перемещении электронов с $4s$ -подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:

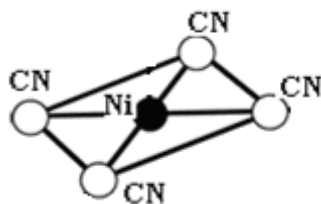


Такое строение имеет неустойчивый парамагнитный комплексный ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$. Однако при замене слабого лиганда Br^- на лиганд сильного поля CN^-

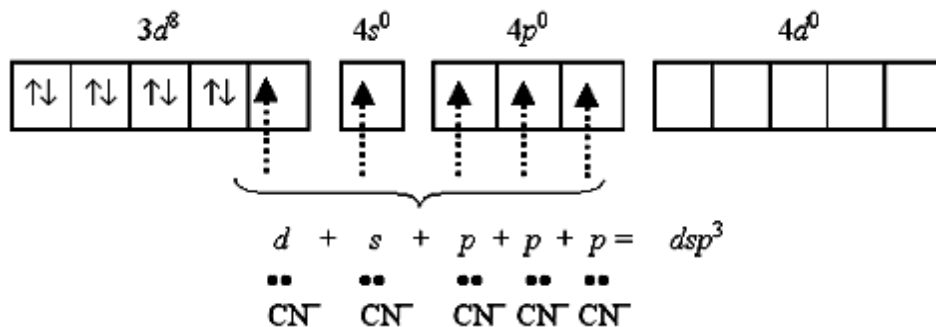
наблюдается объединение двух электронов $3d$ -подуровня в пару и превращении одной из квантовых ячеек этого подуровня в вакантную. Таким образом, меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса:



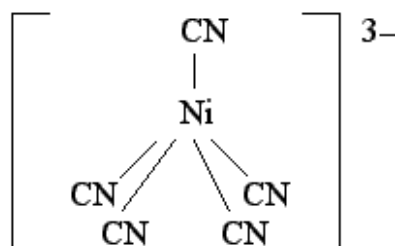
Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого **диамагнитного** комплекса тетрацианоникелат(II)-иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (КЧ = 4):



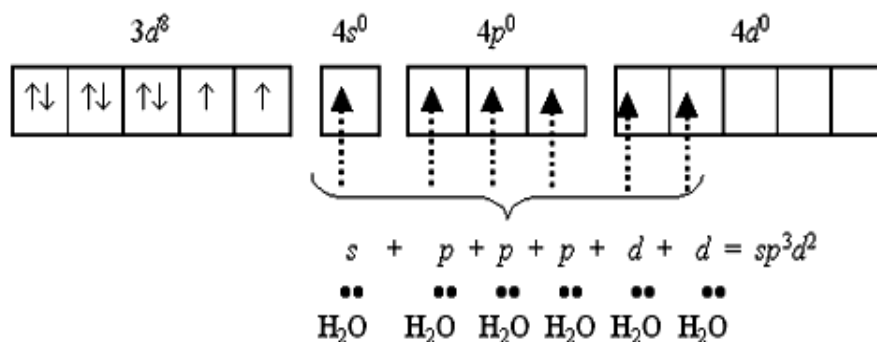
Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, то можно реализовать и координационное число, равное пяти:



Устойчивый **диамагнитный** комплекс пентацианоникелат(II)-ион $[Ni(CN)_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:



Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и **парамагнитен**, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля:



Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс, как правило, в значительной степени парамагнитен и называется *внешнеорбитальным* или высокоспиновым. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации, например, sp^3d^2 .

Рассмотрим более подробно различные пространственные конфигурации комплексов, отвечающих тому или иному типу гибридизации.

dsp^2 -Гибридизация – тип гибридизации, в которой участвуют одна s -, две p - орбитали внешнего уровня и одна d -атомная орбиталь предвнешнего уровня. Пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой образован dsp^2 -орбиталями – квадрат (рис. 6.2).

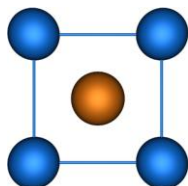


Рис. 6.2. Тетрагональная пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает dsp^2 -гибридные орбитали

Примеры соединений, для которых характерен этот тип гибридизации: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

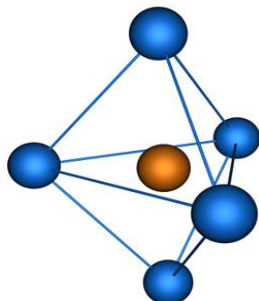


Рис. 6.3. Тригонально-бипирамидальная пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает dsp^3 -гибридные орбитали

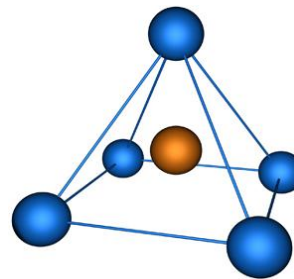


Рис. 6.4. Пирамидальная пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает dsp^3 -гибридные орбитали

dsp^3 -Гибридизация – тип гибридизации, в которой участвуют одна s -, три p - и одна d - атомные орбитали. Молекулы, для которых характерен данный тип гибридизации центрального атома, могут иметь как тригонально-бипирамидальную (рис. 6.3), так и пирамидальную форму (рис. 6.4).

Тригонально-бипирамидальная форма чаще всего наблюдается в комплексных соединениях с лигандами сильного поля типа: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}(\text{PF}_3)_5]$ и др. Здесь PF_3 – трифторид фосфора – сильный лиганд. Пирамидальная форма характерна для комплексных ионов вида: $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ и $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$.

sp^3d^2 -Гибридизация – тип гибридизации, в которой участвуют атомные орбитали одного s -, трех p - и двух d -электронов. Так же, как и при sp^3d -гибридизации, молекулы, центральный атом которых включает sp^3d^2 -гибридные орбитали, могут принимать различные формы: октаэдрическую ($sp^3d_{x^2-y^2}d_{z^2}$) (рис. 6.5) и тригонально-призматическую ($sp^3d_{xy}d_{zy}$) (рис. 6.6).

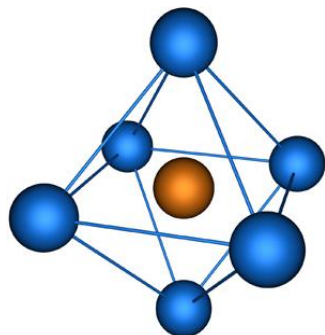


Рис. 6.5. Октаэдрическая пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает sp^3d^2 -гибридные орбитали

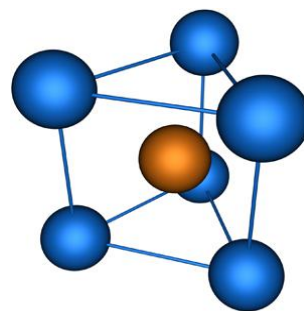
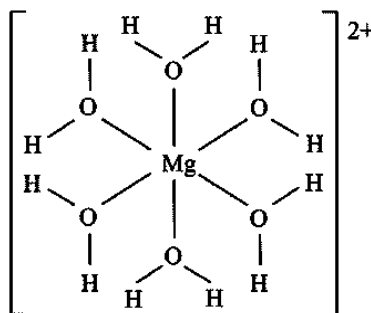


Рис. 6.6. Тригонально-призматическая пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает sp^3d^2 -гибридные орбитали

Примеры октаэдрических соединений с атомами, орбитали которых подвергаются sp^3d^2 -гибридизации: SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-} , $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:



sp^3d^3 -Гибридизация – тип гибридизации, в которой участвуют атомные орбитали одного s -, трех p - и трех d -электронов. Пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой образован sp^3d^3 -орбиталями – пентагонально-бипирамидальная (рис. 6.7).

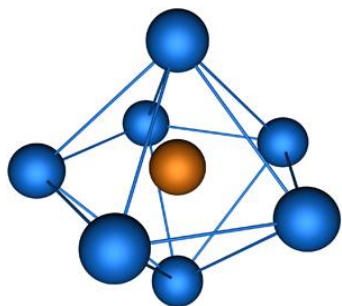


Рис. 6.7. Пентагонально-бипирамидальная пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает гибридные sp^3d^3 -орбитали

Примеры соединений, для которых характерен этот тип гибридизации: XeF_7 , $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$, IF_7 , ZrF_7^{3-} , UF_7^{2-} .

sp^3d^4 -Гибридизация – тип гибридизации, в которой участвуют атомные орбитали одного s -, трех p - и четырех d -электронов. Пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой образован sp^3d^4 -орбиталями может быть **кубической** $[\text{PbF}_8]^{4-}$ (рис. 6.8), **тетрагонально-антипризматической** $[\text{TaF}_8]^{3-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $\text{Cs}[\text{U}(\text{NCS})_8]$ (рис. 6.9).

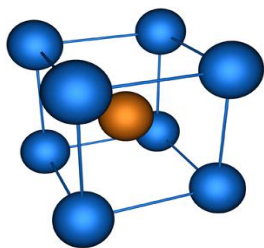


Рис. 6.8. Кубическая пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает sp^3d^4 -гибридные орбитали

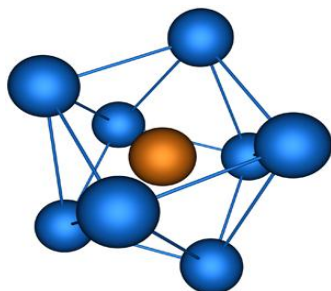


Рис. 6.9. Тетрагонально-антипризматическая пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой включает sp^3d^4 -гибридные орбитали

Ионы $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$ имеют d^3s – гибридизацию из-за свободных от электронов d - и s -подуровней и которая приводит к тетраэдрическому строению соединений

В то же время в подобных по стехиометрии анионах $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$ наблюдается sp^3 гибридизация, так как у этих ионов свободными оказываются s - и p - подуровни.

Существуют комплексные соединения, имеющие изомеры с близкими энергиями, которые конденсируются в кристалл, состоящий из нескольких структур. Например, в твердой фазе $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ половина анионов $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет конфигурацию тетрагональной пирамиды, а другая половина - тригональной пирамиды.

Метод валентных связей на очень простой и довольно общей основе позволяет объяснить механизмы образования комплекса, его структуру, магнитные свойства, но не может объяснить окрашивание комплексных соединений. Эти недостатки восполняет теория кристаллического поля.

6.3. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В теории кристаллического поля (ТКП) химическая связь комплексообразователь – лиганд считается электростатической. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя электростатическое поле («кристаллическое поле», если рассматривать кристалл комплексного соединения), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего, d -подуровни расщепляются, и их энергия меняется. Характер расщепления, и энергия новых энергетических уровней зависят от симметрии расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле).

Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как диполи, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится атом - комплексообразователь Me^{+3} с электронами на d - атомных орбиталях, а в его вершинах – отрицательно заряженные лиганды, например, ионы F^- или полярные молекулы типа $:\text{NH}_3$.

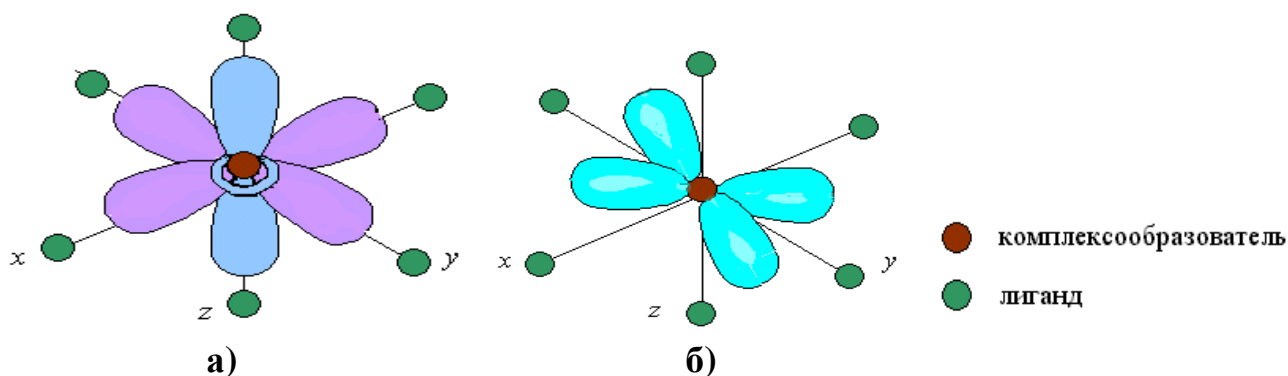


Рис. 6.10. Орбитали $d(x^2 - y^2)$, d_{z^2} (а) и d_{xy} (б) в октаэдрическом поле лигандов

В условном ионе Me^{+3} , не связанном с лигандами, энергии всех пяти d – атомных орбиталей иона одинаковы (т.е. атомные орбитали становятся вырожденными).

В октаэдрическом поле лигандов d - атомные орбитали комплексообразователя попадают в неравноценное положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии орбиталей, т.е. данные атомные орбитали подвергаются максимальному воздействию поля лигандов.

Другие три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами (см. схему ниже), находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а, следовательно, – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной энергией.

Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются расщеплению на две группы новых орбиталей: трехкратно вырожденные орбитали с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$, $d(yz)$ и двукратно вырожденные орбитали с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2 - y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией обозначают $d\varepsilon$ и $d\gamma$:

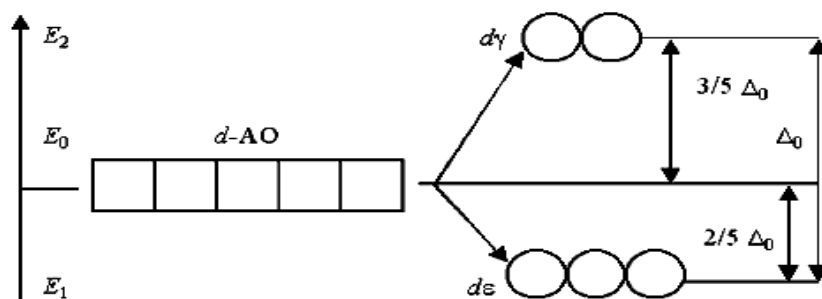


Рис. 6.11. Схема расщепления d -орбиталей в октаэдрическом неоднородном поле

Разность энергий двух новых подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$ получила название параметра расщепления Δ :

$$E_2 - E_1 = \Delta. \quad (6.1)$$

Расположение двух новых энергетических подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$ по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме несимметричное:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1). \quad (6.2)$$

Квантовомеханическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения, т.е. она должна остаться равной E_0 , т.е. должно выполняться равенство

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

где 6 и 4 – максимальное число электронов на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ - АО. Из этого равенства следует, что $(E_2 - E_0) / (E_0 - E_1) = 3/2$ и $(E_2 - E_1) / (E_0 - E_1) = 5/2$, или $\Delta / (E_0 - E_1) = 5/2$, откуда $(E_0 - E_1) = 2/5 \Delta$.

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на $d\varepsilon$ -орбитали вызывает уменьшение (выигрыш) энергии на $2/5 \Delta$.

Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на $d\gamma$ -орбитали вызывает увеличение (затрату) энергии на $3/5 \Delta$.

Если заселить электронами $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали полностью, то никакого выигрыша энергии не будет (как не будет и дополнительной затраты энергии):

$$4 \cdot 3/5 \cdot \Delta - 6 \cdot 2/5 \cdot \Delta = 0.$$

При размещении электронов комплексообразователя на нижнем $d\varepsilon$ -уровне, энергия E_1 этого уровня в октаэдрическом поле снижается на величину $\Delta_1 = 0,4n_\varepsilon \cdot \Delta$ и становится равной $E_1 = E_0 - \Delta_1$. В этом случае связь приобретает некоторую дополнительную прочность, так как общая энергия комплексообразователь - лиганд понижается.

Переход электронов с первоначального уровня на высший дуплетный уровень $d\gamma$ с энергией E_2 связан с затратой энергии, которая повышается на величину $\Delta_2 = 0,6n_\gamma \cdot \Delta$, и в результате увеличения общей энергии системы, связи комплексообразователя с лигандами становятся слабее с ростом числа электронов на этом уровне. В этом случае выражение для затраты энергии становится равной $E_2 = E_0 + \Delta_2$. В результате, общий выигрыш энергии в зависимости от числа электронов в октаэдрической пространственной конфигурации комплекса (рис. 6.11), равен [32, 38, 39]:

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta_1 - \Delta_2 = \Delta (0,4 n_\varepsilon - 0,6 n_\gamma). \quad (6.3)$$

Величина понижения энергии координационного соединения в результате перераспределения d -электронов по $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталям называется *энергией стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП). Как видно, эта энергия зависит от числа электронов на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях и, как будет показано далее, и от пространственной конфигурации комплекса.

Значение параметра расщепления обычно определяют по спектрам поглощения излучения соединениями. Кванты света, возбуждающие переходы электронов с низкоэнергетических $d\varepsilon$ - орбиталей на высокоэнергетические $d\gamma$ - орбитали, как правило, соответствуют видимой части спектра. В эту область попадают и значения энергий параметра расщепления $\Delta = 1 \div 4$ эВ. Этим и объясняется тот факт, что соединения d -элементов обычно окрашены.

Если центральный ион металла окружен только четырьмя лигандами, комплексы чаще всего обладают тетраэдрической структурой. Исключение составляют лишь ионы металлов с электронной конфигурацией d^8 (в этом случае почти всегда образуются низкоспиновые диамагнитные плоско-квадратные комплексы).

В тетраэдрическом комплексе, например, в $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ всего четыре лиганда (рис.6.12) вместо шести в октаэдрическом комплексе и поэтому расщепление кристаллическим полем для тетраэдрического комплекса и составляет всего 4/9 от соответствующей величины расщепления для октаэдрического комплекса (рис.6.13). Как видно, в этом случае имеем отличный от октаэдрического вид, другие параметры расщепления, распределение орбиталей на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ - подуровнях (сравни данные рис.6.10; 6.11 и 6.13).

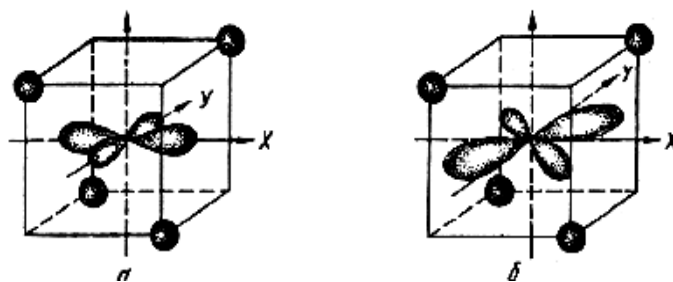


Рис.6.12. Орбитали $d(x^2 - y^2)$ (а) и d_{xy} (б) центрального иона в тетраэдрическом поле лигандов

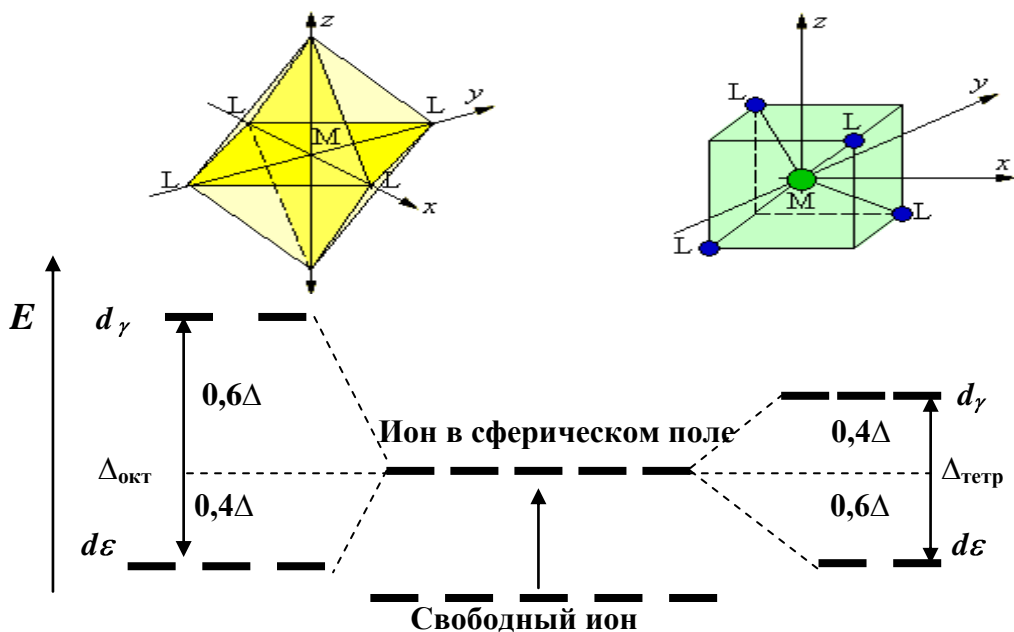


Рис. 6.13. Диаграммы расщепления d -орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов

Из рис. 6.13 видно, что энергии на уровнях $d\varepsilon$ и $d\gamma$ в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов отличаются, и это должно сказаться на энергии связи лиганда с комплексообразователем. Для тетраэдрического окружения значение Δ меньше, чем для октаэдрического окружения. Если лиганды и их расстояние от комплексообразователя одинаковы, то Δ для тетраэдрического окружения составит $4/9$ октаэдрического окружения ($\Delta_{\text{тетр}} = 4/9 \Delta_{\text{окт}}$).

Для тетраэдрической конфигурации, из-за другого распределения числа орбиталей на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -уровнях, общий выигрыш в энергии рассчитывается по формуле:

$$\Delta E_{\text{св}} = \Delta_1 - \Delta_2 = \Delta (0,6 n_{\varepsilon} - 0,4 n_{\gamma}). \quad (6.4)$$

Таким образом, результирующее изменение энергии связи ($\Delta E_{\text{св}}$) комплексообразователя с лигандами при заполнении нижнего и верхнего уровней зависит от пространственной конфигурации комплекса, от соотношения числа электронов на этих уровнях и разности между энергией упрочнения связи и энергией ее ослабления.

Необходимо учесть, что $\Delta E_{\text{св}}$ – это не энергия связи комплексообразователь - лиганд, а лишь некая поправка к ней, учет которой позволяет объяснить многие экспериментально наблюдаемые факты.

В рамках ТКП высокоспиновый комплекс (ВС) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией $d\epsilon^4 d\gamma^2$ будет менее устойчив ($\Delta E_{\text{св}} = 0,4\Delta$), чем низкоспиновый $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (электронная конфигурация $d\epsilon^6$; $\Delta E_{\text{св}} = 2,4\Delta$) (см. табл. 6.2).

Если перейти от относительных величин, к конкретным, то для иона Fe^{2+} параметр расщепления в слабом поле лиганда будет равен 126 кДж или $\Delta = 10400 \text{ см}^{-1}$ [38]. Расчеты показывают, что замена слабого лиганда (H_2O) на сильный (CN^-), выигрыш в энергии составляет 302,4 кДж (25284 см^{-1}). Эта величина значительно превосходит энергию спаривания электронов $P = 17700 \text{ см}^{-1}$, в результате чего получаем низкоспиновый комплекс.

Спектроскописты обычно выражают Δ в волновых числах $\nu = 1/\lambda \text{ см}^{-1}$, но это всегда можно перевести в $E = h\nu c$ (кДж/моль) или другие единицы энергии. Большинство значений Δ находится в пределах от 10000 до 30000 см^{-1} (1 см^{-1} соответствует энергии: $2,0 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 11,96 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$).

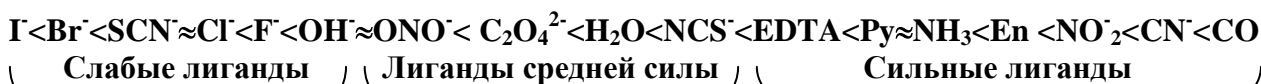
Факторы, влияющие на величину расщепления

ТКП не позволяет вычислять величины Δ и P (энергия спаривания электронов), но позволяет находить Δ из экспериментально измеренных спектров поглощения света. Возбуждение электрона с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением энергии и появлением в спектре полосы, максимум которой соответствует энергии расщепления Δ .

Рассмотрим подробнее, как влияют на Δ следующие факторы:

1. **Природа центрального иона.** $4d$ - и $5d$ -орбитали элементов 5-го и 6-го периодов более протяженные в пространстве, чем $3d$ -орбитали элементов 4 периода. Поэтому они сильнее взаимодействуют с лигандами и сильнее расщепляются. При переходе от 4-го периода к 5-му и 6-му Δ возрастает в 1,4-1,8 раза. По причине большей компактности $3d$ -орбитали два электрона на ней сильнее отталкиваются, то есть энергия спаривания в 4-м периоде больше. В результате для d -элементов 5-го и 6-го периодов характерно соотношение $\Delta > P$, а в четвертом периоде возможны и $\Delta > P$, и $\Delta < P$, причем чаще второе. Для конкретного элемента Δ возрастает с ростом степени окисления, что сопровождается уменьшением радиуса иона примерно в 1,4 - 1,8 раза при переходе от Me^{2+} к Me^{3+} . В периоде при постоянной степени окисления Δ возрастает с уменьшением ионного радиуса.

2. **Природа лигандов.** Для одного и того же комплексообразователя, лиганды по своей силе можно расположить в спектрохимический ряд, в порядке возрастания параметров расщепления:



(где EDTA - этилендиаминтетраацетат, Py - пиридин NC_5H_5 , а En - этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). У сложных лигандов первыми указаны те атомы, которые присоединяются к катиону металла. Некоторые лиганды (например, роданид) имеют два варианта присоединения к центральному иону и потому они занимают два места в ряду. Если роданид присоединяется серой, то это лиганд слабого поля, а азотом – среднего.

3. **Форма окружения.** Если одинаковые заряды находятся на одинаковых расстояниях от центрального иона и отличаются лишь геометрией расположения, то между параметрами расщепления есть определенные соотношения. Например, расщепление в тетраэдрическом поле гораздо слабее, чем в октаэдрическом: $\Delta_T = 4\Delta_O/9$.

В табл. 6.3 приведено распределение d - электронов на d - подуровне в комплексе в слабых и сильных октаэдрических полях лигандов и показаны соответствующие им значения $E_{\text{св}}$ [42,43].

Таблица 6.3

Распределение d -электронов в комплексах в слабых и сильных октаэдрических полях лигандов и соответствующие значения $E_{\text{св}}$ и энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)

d	Примеры ионов	Распределение d - электронов		ЭСКП, $\Delta = (0,4 n_\epsilon - 0,6 n_\gamma)$ в полях:	
		Слабое поле	Сильное поле	Слабое	Сильное
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{3+}$			0	0
d^1	Ti^{3+}			0,4	0,4
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$			0,8	0,8
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$			1,2	1,2
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$			0,6	1,6
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$			0	2,0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$			0,4	2,4
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$			0,8	1,8
d^8	Ni^{2+}			1,2	1,2
d^9	Cu^{2+}			0,6	0,6
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$			0	0

Из табл. 6.3 следует, что при числе d -электронов ≤ 3 и ≥ 8 распределение электронов в октаэдрическом комплексе одинаково и не зависит от силы лиганда.

При числе d -электронов $4 \leq n \leq 7$ распределение электронов существенно отличаются: в слабом поле лиганда заполнение d_e - и d_y - подуровней протекает в соответствии с правилом Гунда; а при наличии лигандов сильного поля наблюдается спаривание электронов на d_e - и d_y - подуровнях.

На рис.6.14 представлены виды расщеплений d -орбиталей в электрических полях различного типа. Как видно различие существенно и это сказывается на химических, оптических и магнитных свойствах соединений.

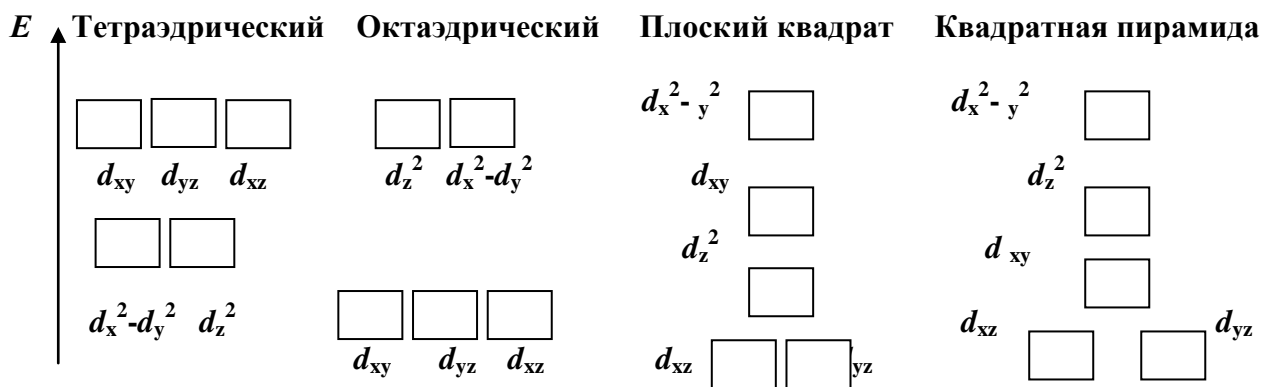


Рис. 6.14. Схема расщепления d -подуровня в электрических полях различных типов

Плоско-квадратные комплексы, в которых четыре лиганда расположены в общей плоскости с ионом металла, представляют собой один из распространенных структурных вариантов комплексов. Можно представить себе, что эти комплексы образуются в результате удаления двух лигандов, расположенных по вертикальной оси z в октаэдрических комплексах. Четыре лиганда, находящиеся в одной плоскости, в меньшей степени отталкиваются друг от друга и поэтому они располагаются ближе к иону металла. Плоско-квадратные комплексы характерны для ионов металлов с электронной конфигурацией d^8 . Такое электронное распределение особенно характерно для Ni, Pd, Pt, Ir и Au, как, например, в комплексном ионе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Из рис. 6.14 видно, что в зависимости от типа поля лигандов можно получить различные виды расщеплений, различающихся как по величине параметра расщепления, так и по расположению различных орбиталей в шкале энергии.

Следует отметить, что вид расщепления, характерный для плоского квадрата, такой же, как для квадратной и тригональной пирамид. Различие в основном состоит лишь в том, что величина расщепления между крайними орбиталями, например, d_{xz} , d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$ в плоском квадрате и d_{xz} , d_{yz} и d_{z^2} в тригональной пирамиде, изменяется в ряду: Δ плоский квадрат $>$ Δ квадратная пирамида $>$ Δ тригональная пирамида.

Таким образом, влияние электрического поля, создаваемого лигандами, приводит к расщеплению уровней внешних d -электронов центрального иона, которое зависит не только от числа лигандов, но и от их расположения в пространстве или иначе, от симметрии поля.

Величина Δ возрастает с ростом заряда комплексообразователя, так как это приводит к большему взаимодействию полей иона и лиганда. Так, для $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ значения Δ равны соответственно 10400 см^{-1} и 13700 см^{-1} ; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\Delta = 7800 \text{ см}^{-1}$; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta = 21000 \text{ см}^{-1}$ (табл.6.4).

В среднем для комплексов со степенью окисления катиона +3 параметр расщепления примерно на 40–80% больше, чем для комплексов со степенью окисления +2.

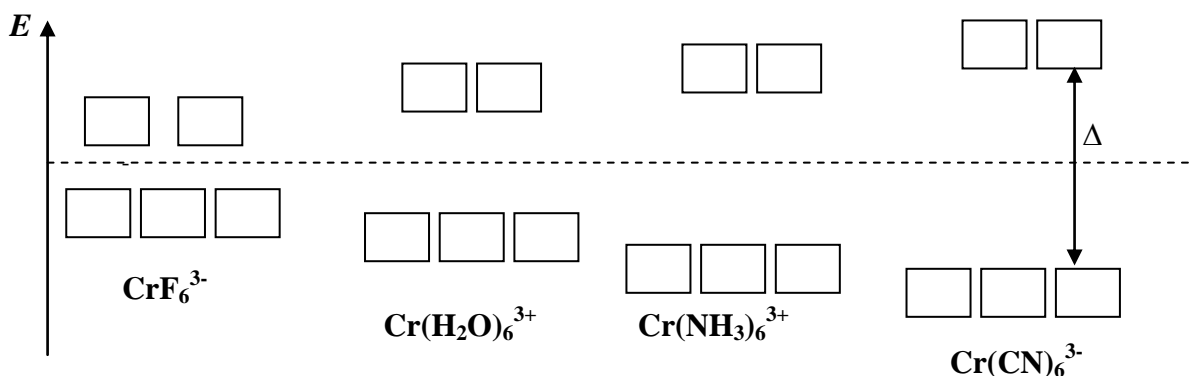


Рис. 6.15 Схема относительного изменения параметра расщепления от силы лиганда

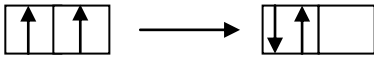
С увеличением силы лиганда параметр расщепления Δ также увеличивается (рис. 6.15 и 6.16). Это также является следствием большего взаимодействия полей.

Таблица 6.4

Электронная конфигурация, параметры расщепления и спаривания в комплексах

Электронная конфигурация иона	Ион-комплексообразователь	$P, \text{ см}^{-1}$	Лиганды	$\Delta, \text{ см}^{-1}$	Электронная конфигурация октаэдр. иона	Спиновое состояние
d^4	Cr^{2+}	23500	H_2O	13900	$d_\epsilon^3 d_\gamma^1$	BC
d^4	Mn^{3+}	28000	H_2O	21000	$d_\epsilon^3 d_\gamma^1$	BC
d^5	Mn^{2+}	25200	H_2O	7800	$d_\epsilon^3 d_\gamma^2$	BC
d^5	Fe^{3+}	30000	H_2O	13700	$d_\epsilon^3 d_\gamma^2$	BC
d^6	Fe^{2+}	17700	H_2O	10400	$d_\epsilon^4 d_\gamma^2$	BC
d^6	Fe^{2+}	17700	CN^-	33000	$d_\epsilon^6 d_\gamma^0$	HC
d^6	Co^{3+}	21000	F^-	13000	$d_\epsilon^4 d_\gamma^2$	BC
d^6	Co^{3+}	21000	NH_3	23000	$d_\epsilon^6 d_\gamma^0$	HC
d^7	Co^{2+}	22500	H_2O	10100	$d_\epsilon^5 d_\gamma^2$	BC

электронов), стремлению к минимуму орбитальной энергии и правилу Гунда - стремлению к максимальному спину. Но во многих случаях два последних принципа вступают в противоречие, и конечный результат определяется соотношением двух конкурирующих факторов: энергией спаривания электронов P и энергии расщепления Δ .

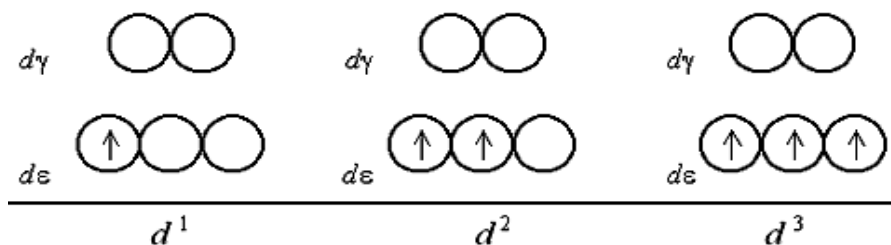
Энергия спаривания P - это энергия, которую нужно затратить, чтобы преодолеть межэлектронное отталкивание при переводе неспаренного электрона на орбиталь, где уже есть другой электрон: 

Если $\Delta < P$, то энергетически выгоднее заселение по правилу Гунда, даже если при этом приходится переводить электрон с d_ϵ на более высокий подуровень d_γ . Если $\Delta > P$, то энергетически выгоднее заселение нижнего подуровня, даже если для этого приходится спаривать электроны.

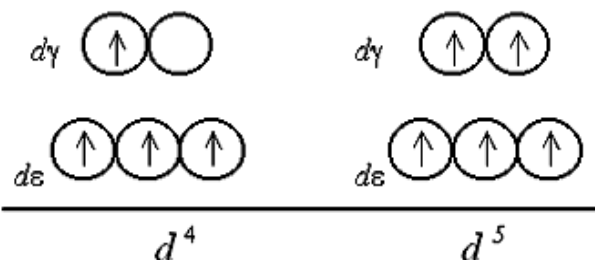
Таким образом, у некоторых катионов возможны два разных состояния: высокоспиновое (ВС), или состояние в слабом поле ($\Delta < P$), и низкоспиновое (НС), или состояние в сильном поле ($\Delta > P$).

Поэтому заполнение электронами уровней d_ϵ и d_γ может происходить двумя способами:

1. В слабом поле лигандов ($\Delta E_{св} < P$ или, для простоты, $\Delta < P$) орбитали d_ϵ и d_γ заполняются электронами комплексобразователя так же, как заполняется d -подуровень в нейтральном атоме, т.е. заселение d_ϵ - и d_γ -орбиталей происходит в полном соответствии с **правилом Гунда и принципом Паули**. При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки d_ϵ -подуровня:



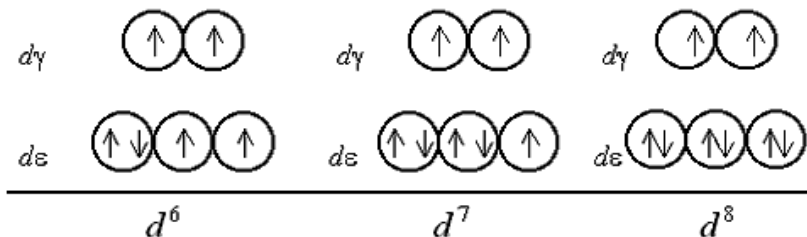
Если число электронов на d -подуровне комплексобразователя больше трех, то для размещения их по расщепленным подуровням появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов, высокоспиновое состояние) электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий d_ϵ - и d_γ -орбитали и четвертый, а затем и пятый электроны заселяют квантовые ячейки d_γ -подуровня.



Отметим, что спаривание электронов на нижнем d_ε -уровне сопряжено с затратой энергии на преодоление сил отталкивания между ними и возможно лишь тогда, когда разность между энергиями упрочнения и ослабления связи $\Delta E_{\text{св}}$ превосходит энергию образования электронных пар P .

Поэтому при слабом поле лигандов $\Delta E_{\text{св}} < P$ заселяющие квантовые ячейки 4 или 5 электронов имеют параллельные спины, а сам комплекс оказывается **парамагнитным**.

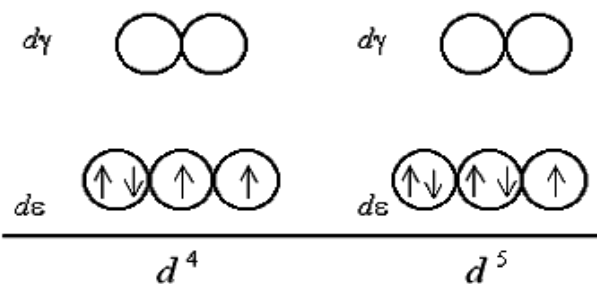
Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на d_ε -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8):



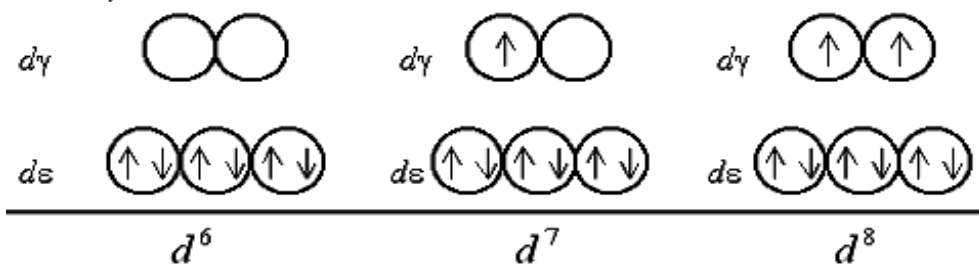
Комплексы с таким же числом неспаренных электронов, как и у свободного иона, называются **высокоспиновыми и парамагнитными**. Таковым является, например, комплекс $[\text{FeF}_6]^{4-}$, имеющий электронную конфигурацию d^6 .

2. Второй способ характерен для образования связи комплексообразователя с сильными лигандами, когда имеет место неравенство ($\Delta E_{\text{св}} > P$ или $\Delta > P$). В этом случае заселение четвертым и пятым электроном d_y -подуровня возможно только после полного заполнения d_ε -орбиталей спаренными электронами.

В сильном поле лигандов образуются одна, а затем две электронные пары на d_ε -подуровне, так что парамагнетизм комплекса оказывается гораздо слабее.

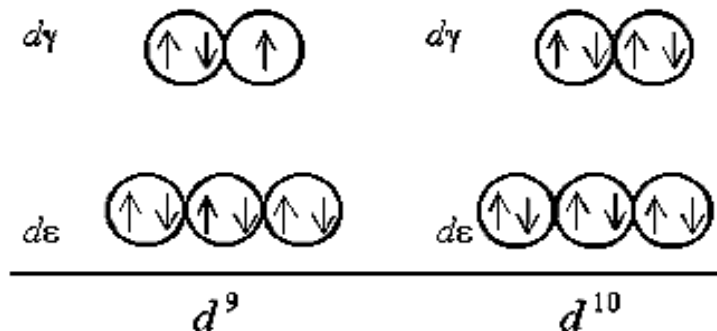


В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет d_ε -АО, приводя к **диамагнетизму** комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на d_y -подуровень:



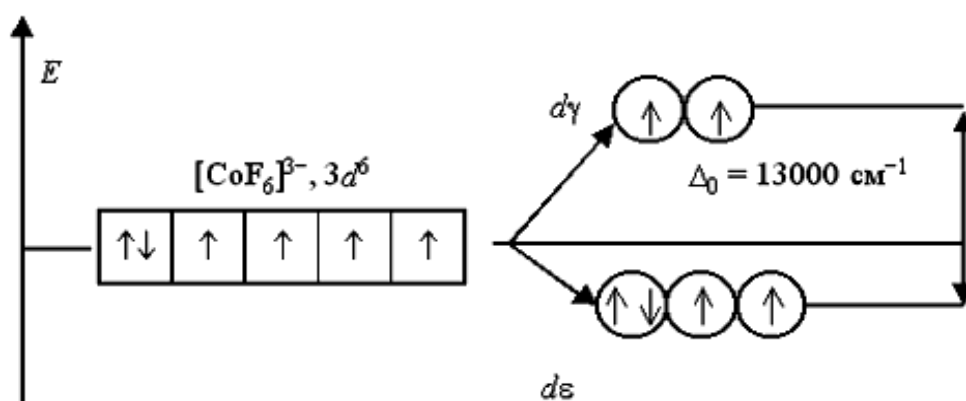
В этом случае образуются *низкоспиновые* комплексы, у которых число неспаренных электронов меньше, чем у свободного иона.

При восьмиэлектронной конфигурации различия в строении между комплексами с лигандами слабого и сильного поля исчезают (см. также табл. 6.5). Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов:



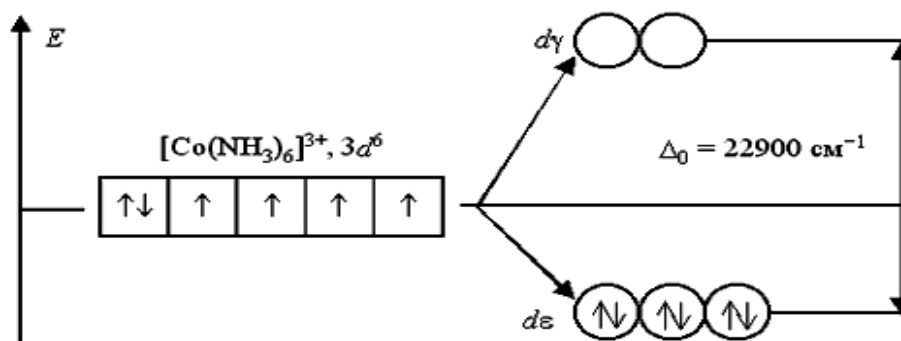
Вернемся к рассмотрению электронного строения октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В соответствии с расположением в спектрохимическом ряду, аммиак NH_3 относится к числу лигандов сильного поля, а фторид-ион F^- – слабого поля.

Заселение электронами атомных орбиталей в данных комплексах будет происходить согласно приведенным далее схемам.

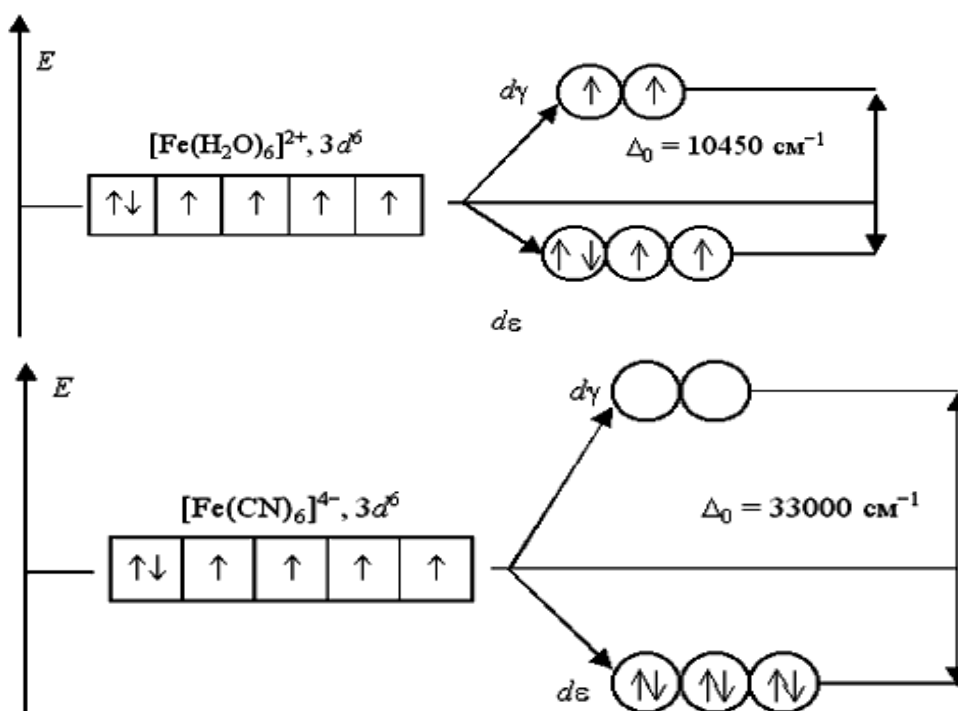


В анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($\Delta = 13000 \text{ см}^{-1}$), и все электроны $3d^6$ - АО размещаются на d_ϵ - и d_y -орбиталях без какого-либо спаривания. Комплексный ион является высокоспиновым и содержит четыре неспаренных электрона, поэтому он парамагнитен.

В ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лиганды NH_3 создают сильное кристаллическое поле ($\Delta = 22900 \text{ см}^{-1}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной d_ϵ -орбитали. Переход электронов с d_ϵ - на d_y -орбитали невозможен из-за слишком высокого энергетического барьера. Поэтому данный комплексный катион является *низкоспиновым*, он не содержит неспаренных электронов и поэтому *диамагнитен*.



Аналогичным образом могут быть представлены схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:



Лиганды H_2O создают слабое поле; обмен электронами между d_{ϵ} - и d_{γ} -орбиталями не вызывает затруднений и поэтому число неспаренных электронов в комплексном ионе такое же, как ионе Fe^{+2} . Данный аквакомплекс – высокоспиновый, парамагнитный.

Наоборот, CN^- - лиганд сильного поля и вызывают значительное расщепление d -АО, составляющее 33000 см^{-1} . Это значит, что существует сильная тенденция к размещению всех электронов на d_{ϵ} -орбиталях. Выигрыш энергии, получаемый при таком заселении орбиталей, много больше энергетических затрат, обусловленных спариванием электронов. Комплекс низкоспиновый, диамагнитный.

В отличие от метода валентных связей, ТКП, основываясь на электронной конфигурации центрального атома, положении лигандов в спектрохимическом ряду и симметрии комплекса, позволяет не только объяснять, но и предсказывать магнитные и оптические (спектроскопические) свойства комплексов.

В этом плане интересно рассмотреть комплексы, в которых d -орбитали являются незаполненными. Для иллюстрации ТКП можно рассмотреть октаэдрический комплекс $[\text{TiF}_6]^{2-}$. В свободном ионе Ti^{4+} , изолированном в пространстве, электронная конфигурация соответствует $..3s^23p^6$; d – электронов у него нет.

В $[\text{TiF}_6]^{2-}$ отталкивающее действие ионов F^- затрудняют заполнение электронами d – орбиталей, повышает их энергию, вызывая расщепление, соответствующее октаэдрическому полю лигандов [43]. Так как на d – орбиталях этого комплекса (d_ϵ и d_γ) полностью отсутствуют электроны, то ЭСКП этого комплексного иона равно нулю. По теории ТКП этот комплекс должен быть неустойчивым. На самом деле он устойчив, что легко объясняется с позиций метода МО ЛКАО (см. рис. 6.18).

В комплексе $[\text{TiF}_6]^{2-}$ лиганды F^- являются лигандами слабого поля и в табл.6.5 указана конфигурация этого комплекса. Из данных следует, что этот комплекс имеет sp^3d^2 – гибридизацию [43].

Таблица 6.5

Электронные конфигурации некоторых октаэдрических комплексов с лигандами слабого поля и с sp^3d^2 – гибридизацией

Ион	Конфигурация иона	Электронная конфигурация комплекса
$\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$	$3d$ — — — — —	$3d$ $4s$ $4p$ $4d$ — — — — — $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — — —
Ti^{3+}	$3d$ \uparrow — — — —	$3d$ $4s$ $4p$ $4d$ \uparrow — — — — $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — — —
V^{3+}	$3d$ \uparrow \uparrow — — —	$3d$ $4s$ $4p$ $4d$ \uparrow \uparrow — — — $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — — —
Cr^{3+}	$3d$ \uparrow \uparrow \uparrow — —	$3d$ $4s$ $4p$ $4d$ \uparrow \uparrow \uparrow — — $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — — —
Mn^{3+}	$3d$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow —	$3d$ $4s$ $4p$ $4d$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow — $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — — —
Fe^{3+}	$3d$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow	$3d$ $4s$ $4p$ $4d$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — — —
Co^{3+}	$3d$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow	$3d$ $4s$ $4p$ $4d$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — — —

Из табл.6.6 следует, что при наличии сильного поля лигандов независимо от степени заполнения d – подуровня электронами ($n = 1 - 6$) в ряду: $\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ и Co^{3+} реализуется один и тот же вид гибридизации d^2sp^3 . При наличии слабого поля в том же ряду всегда реализуется sp^3d^2 – гибридизация [43].

Электронные конфигурации некоторых октаэдрических комплексов
с лигандами сильного поля

Ион	Электронная конфигурация иона	Электронная конфигурация комплекса с d^2sp^3 - гибридизацией (сильное поле)
Sc^{3+}, Ti^{4+}	$3d$ $4s$ $4p$ — — — — — — — — — —	d s p — — — $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Ti^{3+}	d s p \uparrow — — — — — — — — — —	d s p \uparrow — — $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
V^{3+}	d s p \uparrow \uparrow — — — — — — — — — —	d s p \uparrow \uparrow — $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Cr^{3+}	d s p \uparrow \uparrow \uparrow — — — — — — — — — —	d s p \uparrow \uparrow \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Mn^{3+}	d s p \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow — — — — — — — — — —	d s p $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Fe^{3+}	d s p \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow — — — — — — — — — —	d s p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Co^{3+}	d s p $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow — — — — — — — — — —	d s p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

Причины, почему при наличии слабого поля в Sc^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , V^{3+} и Cr^{3+} не заполняются спаренными электронами лигандов оставшиеся свободными $3d$ – орбитали, имеющие более низкую энергию, и почему не реализуются другие виды гибридизации, например, d^2sp^3 , d^3sp^2 или d^4sp^1 с точки зрения метода валентных связей объяснить нельзя.

Ответ на эти вопросы дает метод МО ЛКАО (см. рис. 6.17 и 6.18). Из энергетических диаграмм, представленных на этих рисунках, видно, что оставшиеся свободными $3d$ – орбитали для всех, представленных ранее комплексных ионов оказываются несвязывающими.

С физической точки зрения ТКП является приближенной теорией, так как учитывает только электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандами. ТКП не дает объяснения устойчивости комплексов с электронными конфигурациями центрального атома d^0 и d^{10} , так как энергия стабилизации кристаллическим полем для этих комплексов равна нулю, однако существование подобных комплексов легко объяснимо с позиций метода молекулярных орбиталей.

Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей высокоспиновых и низкоспиновых комплексов

В качестве примеров высокоспиновых и низкоспиновых комплексов рассмотрим два иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Молекулярные орбитали для комплексов металлов значительно более сложны, чем для простых двухатомных молекул. На диаграммах МО для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ можно обнаружить несколько хорошо известных особенностей (рис.6.17 и 6.18). С левой стороны каждой энергетической диаграммы показаны $3d$ -, $4s$ - и $4p$ – атомные орбитали Co^{3+} . Атомные орбитали с более высокой и более низкой энергией нас не интересуют и на диаграмме они не показаны.

Из рис.6.17 следует, что связывающие МО в октаэдрическом комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ расположены ниже, чем АО шести атомов фтора, которые имеют более высокую электроотрицательность, чем металл. По этой причине, связь Ме - лиганд носит ионный характер. Перекрытие орбиталей центрального иона и лигандов приводит к образованию шести связывающих и шести разрыхляющих МО [8, 40].

Восемнадцать электронов центрального атома и лигандов, принимающих участие в образовании химической связи, располагаются на МО комплекса следующим образом: 12 электронов – на связывающих, четыре – на несвязывающих и два электрона – на d - разрыхляющих (σ_d^*) МО. Электроны занимают разрыхляющие МО, так как фторид-ион является лигандом слабого поля, расщепление невелико, что позволяет электронам занимать более высоколежащие разрыхляющие орбитали и заселение d – орбиталей происходит в соответствии с правилом Гунда. По этой причине, фторидный комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ является высокоспиновым и парамагнитным. Хотя электроны кобальта при комплексообразовании со фторид - ионами не изменили, а часть из них (на σ_d^*) даже повысили свою энергию, система в целом получила энергетический выигрыш вследствие расположения основной части электронов лигандов на более низколежащих уровнях, чем до взаимодействия.

В комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ аммиак является лигандом сильного поля (рис.6.16; 6.18). По этой причине электроны на несвязывающих молекулярных орбиталях d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} спариваются, образуя диамагнитный низкоспиновый комплекс с параметром расщепления $\Delta = 2,8$ эВ, который больше, чем параметр расщепления высокоспинового парамагнитного комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ($\Delta = 2,1$ эВ).

Сравнение энергетических диаграмм молекулярных орбиталей ионов $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ показывает, что в первом случае порядок связи, из-за наличия электронов на внешних разрыхляющих орбиталях σ_d^* , меньше, а размеры иона соответственно больше, чем у $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. По этой причине, комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ является химически более активным и соответственно менее устойчивым, чем комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($K_{\text{H}} = 3,1 \cdot 10^{-33}$) [40].

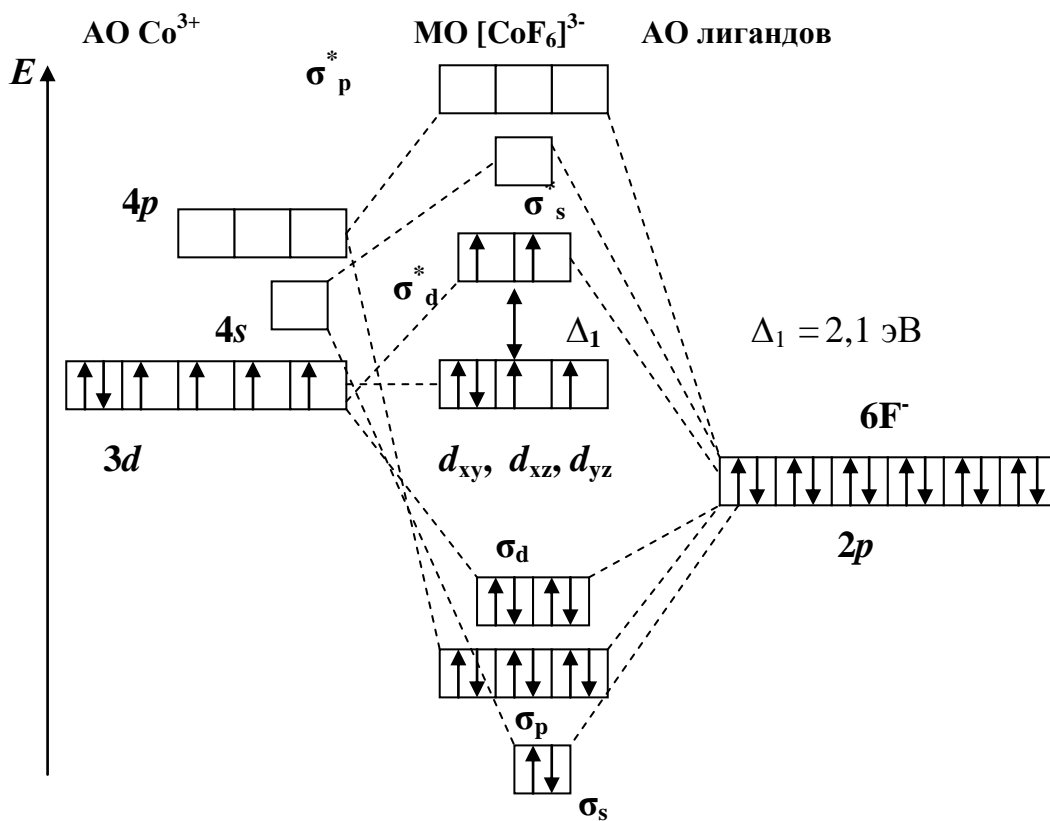


Рис.6.17. Диаграмма уровней энергии МО высокоспинового комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Схема образования МО низкоспинового, диамагнитного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ выглядит следующим образом:

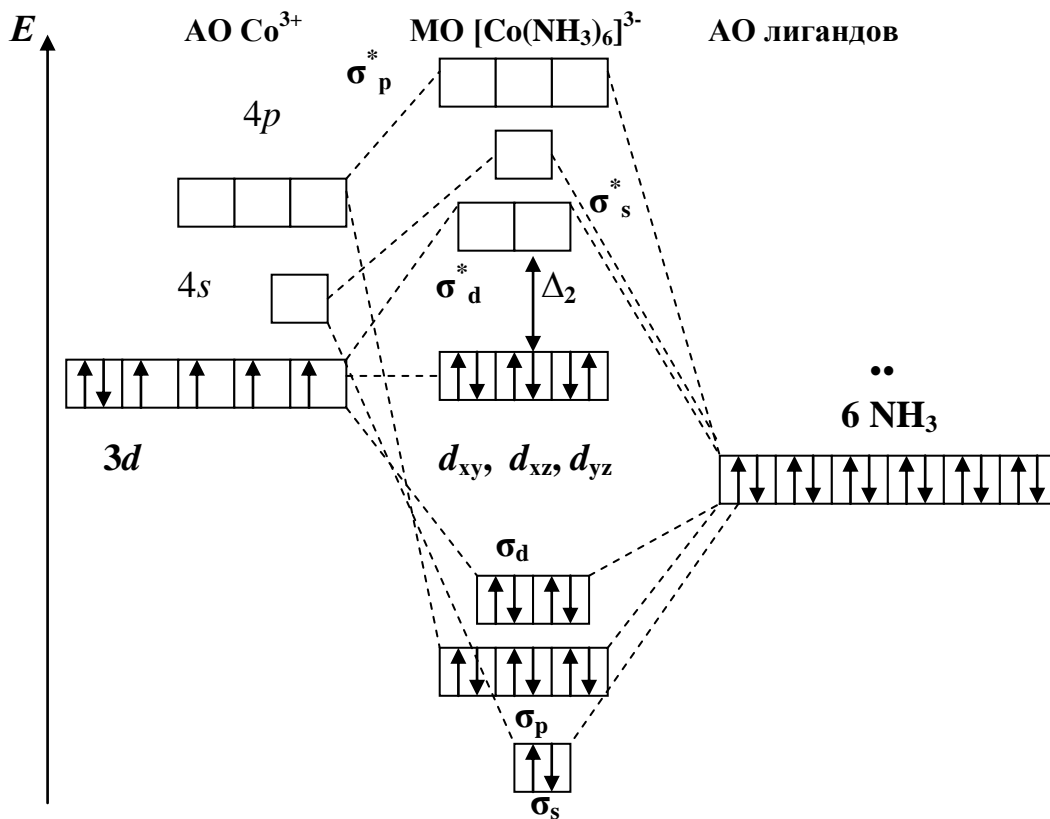


Рис. 6.18. Диаграмма уровней энергии МО низкоспинового комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$

Когда переходный металл находится в степени окисления, равной номеру группы, он имеет несвязывающую d^0 – электронную конфигурацию или конфигурацию инертного газа, как, например, в ионах Sc^{3+} и Ti^{4+} . Наличие несвязывающих d – орбиталей косвенно подтверждается тем, что в данном случае химическое поведение металла можно сравнивать с непереходными p – металлами. Так, Sc^{3+} , Y^{3+} и La^{3+} образуют обычный ряд с В и А1, в котором основность элементов увеличивается с увеличением размера атома и при этом, наблюдается постепенный переход от неметалла бора, к амфотерному алюминию и далее, по своему поведению, к типичным металлам. Например, La энергично реагирует с водой и образует устойчивый карбонат, подобно щелочным металлам.

Ввиду отсутствия валентных d – электронов у металлов с d^0 – электронной конфигурацией эти ионы также склонны к образованию комплексных соединений и несвязывающих d – орбиталей, которые хорошо видны из энергетической диаграммы октаэдрического комплекса $[TiF_6]^{2-}$ (рис. 6.19) с гибридизацией sp^3d^2 .

Как видно из энергетической диаграммы комплекса $[TiF_6]^{2-}$, все связывающие орбитали заполнены электронами полностью, а разрыхляющие и несвязывающие орбитали не заселены электронами и, следовательно, комплекс является устойчивым. В качестве связывающих орбиталей этого комплекса выступают одна σ_s – , три σ_p – и две σ_d – орбитали, что соответствует sp^3d^2 – гибридизации.

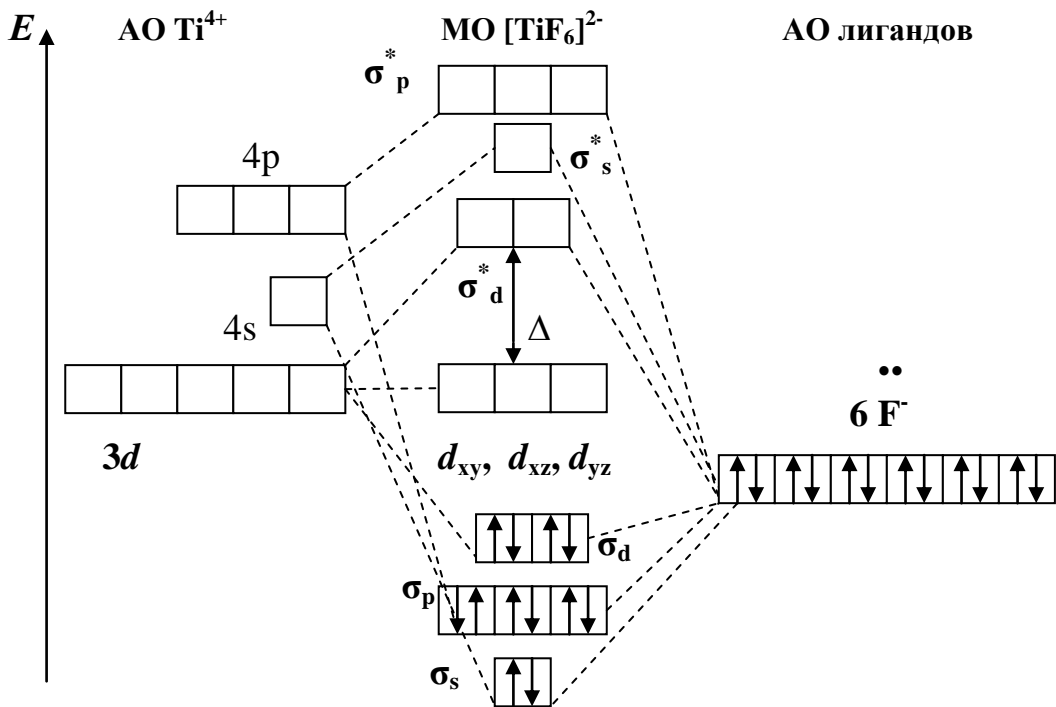


Рис.6.19. Диаграмма уровней энергии МО диамагнитного комплекса $[TiF_6]^{2-}$

Обсудим в рамках метода молекулярных орбиталей строение парамагнитного иона $[CrF_6]^{3-}$ (рис. 6.20). В изолированном ионе Cr^{3+} на пяти

d –орбиталях находятся три неспаренных электрона. При образовании этого комплекса следует учитывать, что фтор более электроотрицателен и его атомные орбитали более устойчивы, чем АО иона хрома. По этой причине шесть пар электронов фтора располагаются на связывающих, более низких по энергии МО, а неспаренные d – электроны хрома остаются на несвязывающих МО, что делает комплекс парамагнитным.

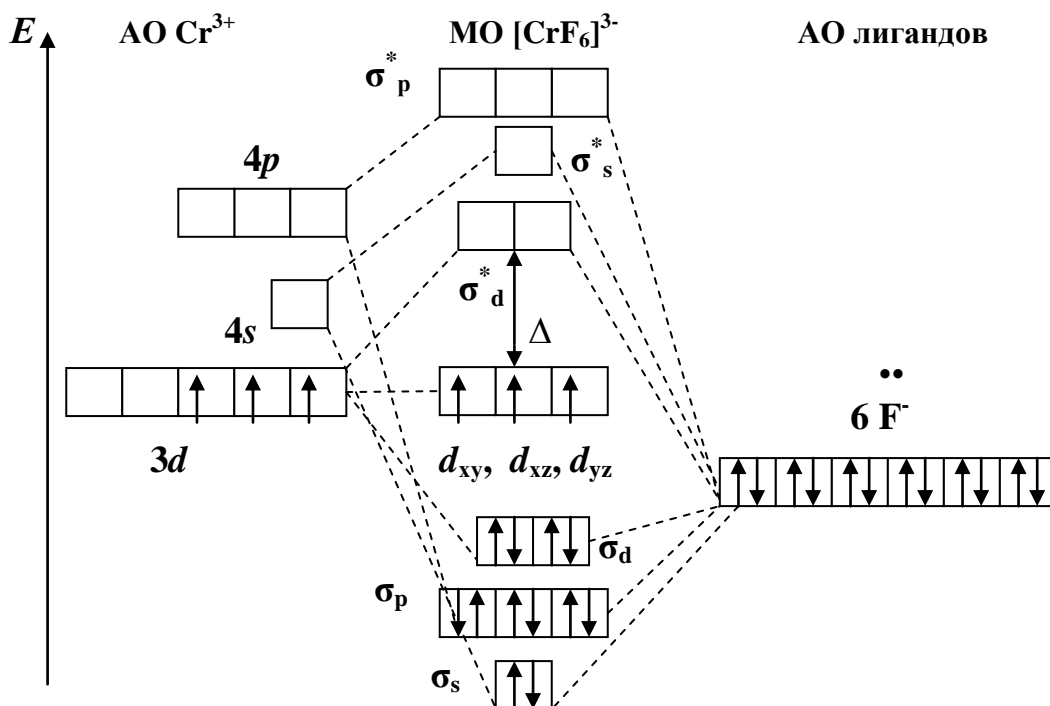


Рис.6.20. Диаграмма уровней энергии МО диамагнитного комплекса $[\text{CrF}_6]^{3-}$

6.4. КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ

Комплексообразовательная способность $4f$ – элементов невелика. Это связано с неблагоприятной для орбитальной гибридизации электронной структурой, так как достраиваемые $4f$ –оболочки расположены очень глубоко. В ряду лантаноидов Ce – Yb, начинает заполняться электронами $4f$ -подуровень, энергия которого практически не отличается по энергии от $5d$ - и $6s$ -подуровней. Доказательством того, что энергии этих подуровней близки, подтверждается тем, что при незначительном возбуждении один или два из f -электронов переходит в $5d$ -состояние (см., например, La $4f^0 5d^1$; Gd $4f^7 5d^1$ и Lu $4f^{14} 5d^1$). Остальные $4f$ -электроны, экранированные от внешнего воздействия $5s^2 5p^6$ -электронами, на химические свойства большинства лантаноидов существенно не оказывают.

Теория кристаллического поля хорошо объясняет поведение ионов редкоземельных металлов, так как химическая связь в комплексах этих ионов преимущественно ионная (внешние $5s^2 5p^6$ оболочки экранируют $4f$ – орбитали, которые становятся малодоступными для образования σ – и π – связей). Кроме того, энергии ионизации этих металлов невысокие, а стандартные электродные

потенциалы по своим отрицательным значениям близки или даже превосходят большинство E° щелочных металлов (см. табл.6.7) [44].

Таблица 6.7

Первые энергии ионизации и стандартные электродные потенциалы $Me = Me^{3+} + 3e$

Me	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
$E^\circ, В$	-2,46	-2,43	-2,42	-3,12	-3,39	-2,39	-2,39	-2,35	-2,32	-2,296
$I_1, эВ$	5,7	5,7	-	5,64	5,67	6,16	6,7	6,8	-	6,08

Под влиянием поля лигандов семикратное вырождение f – подуровня частично или полностью снимается; расщепление подуровня зависит от симметрии поля. На рис.6.21 представлено изменение ЭСКП в ряду редкоземельных элементов при октаэдрическом расположении лигандов для комплексообразователя Me^{3+} . Максимум ЭСКП приходится на элементы (Pm и Er), имеющие электронную конфигурацию $\dots 4f^5 6s^2$ и $\dots 4f^{12} 6s^2$ соответственно. Для La, Gd и Lu энергия стабилизации равна нулю (число f – электронов равно 0, 7 и 14 соответственно) [41].

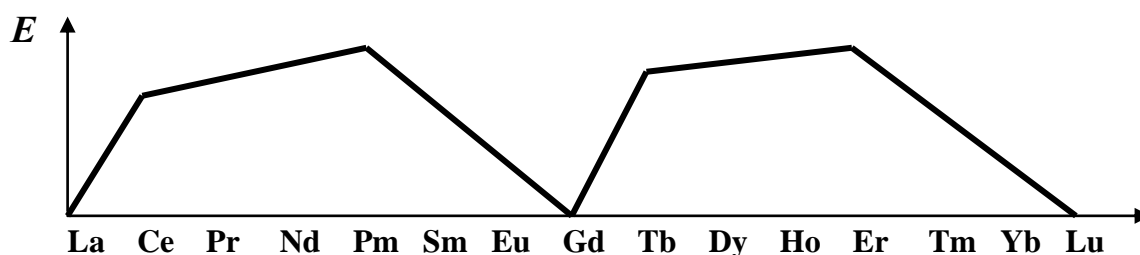


Рис.6.21. Энергии стабилизации в октаэдрическом поле в зависимости от атомного номера редкоземельного элемента

Таким образом, химические свойства лантаноидов в основном определяются $5d^1 6s^2$ -электронами и наиболее характерная степень окисления этих элементов в соединениях равна +3, реже проявляются степени окисления +4 $[CeF_6]^{2-}$ и +5, например, в $[MeF_7]^{2-}$ (Ce, Pr, Tb), КЧ = 7. Координационное число лантаноидов в комплексных соединениях может меняться в широком интервале 6 ÷ 12.

Из галогенидных комплексов наиболее устойчивы комплексы с КЧ = 6, например: $[PrCl_6]^{3-}$, $[NdBr_6]^{3-}$, $[DyBr_6]^{3-}$.

В сульфатных, тиоцианатных, оксалатных и хроматных комплексах лантаноидов КЧ = 8: $[Sm(CrO_4)_2]^-$ и $[Pr(CrO_4)_2]^-$. Особенностью таких комплексов является то, что в водной среде кислородсодержащие лиганды образуют связи с лантаноидами через все атомы кислорода. Таких атомов, способных образовывать связи в каждом лиганде CrO_4^{2-} , четыре (тетраэдратный лиганд).

В иодидных и броматных комплексах лантаноиды могут реализовывать и КЧ = 9: $([NdI_9]^{6-}, [Gd(BrO_3)_9]^{6-}, [PrI_9]^{6-})$. Комплексы лантаноидов с координационным числом 10 с монодентатными лигандами неизвестны, а более характерны комплексы с КЧ = 12: $Me[Ce(NO_3)_6]$, где Me – Mg, Co, Mn.

Особенностью таких комплексов с $KЧ=12$, является то, что ион Ce^{4+} окружен 12 атомами кислорода. В этом случае ион NO_3^- выступает в качестве бидентатного лиганда, формируя связи через два атома кислорода.

Таким образом, высокие переменные координационные числа в комплексах лантаноидов вызваны ионным характером связи, так как лантаноиды имеют близкие к щелочным металлам энергии ионизации и стандартные электродные потенциалы.

В отличие от d – элементов для лантаноидов можно рассматривать случай только слабого кристаллического поля, так как энергия спаривания электронов для них намного превышает силу поля лигандов. В результате в комплексах лантаноидов возникает только высокоспиновое распределение электронов, подчиняющееся правилу Гунда, и поэтому парамагнитные свойства этих комплексных ионов практически не зависят от силы лигандов.

6.5. ЦВЕТНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Так, растворы, содержащие $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, окрашены в синий цвет, катионы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ – в фиолетовый, а катионы $[Co(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ – в красный. Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений.

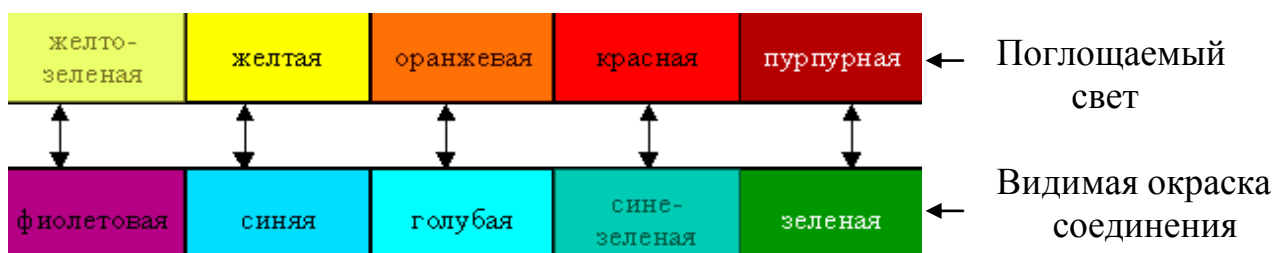
Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет видимой части спектра, то возможны три варианта физического поведения образца:

1) отсутствие поглощения света любой длины волны (образец вещества бесцветен, хотя, в принципе, может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра);

2) полное поглощение света во всем интервале длин волн (образец будет казаться черным);

3) поглощение света только определенной длины волны (тогда образец будет иметь цвет, определяемый смесью всех оставшихся длин волн, называемый дополнительным к поглощенному узкому участку спектра).

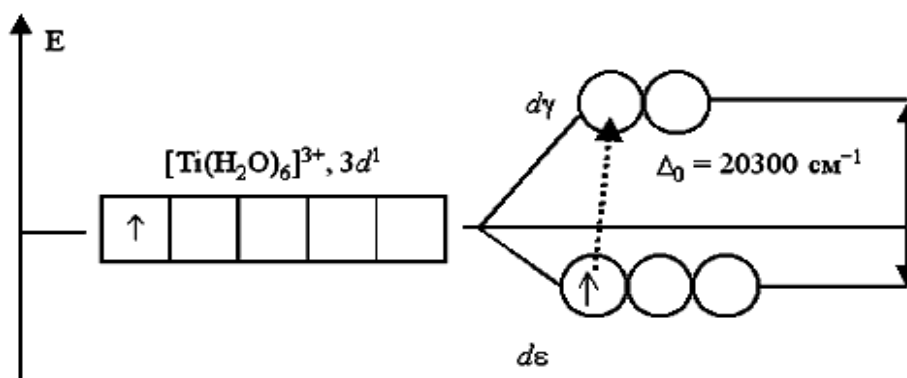
Таким образом, цвет комплекса определяется длиной волны полос поглощения видимого света. Если поглощается определенная длина волны, то все другие длины волн спектра отражаются и их смешение задает определенный цвет комплексному соединению. На схеме, верхний ряд цветов отвечает поглощаемому цвету, а нижний ряд – цвет, который видит наблюдатель:



Данная схема позволяет понять, в какой цвет будет окрашен комплекс. Например, данное комплексное соединение поглощает свет в красной области спектра. Отраженные лучи от этого соединения содержат все длины волн, кроме красного диапазона, а это дает зеленый или сине-зеленый, так называемый дополнительный цвет, который на этой схеме находится напротив красного диапазона. Если соединением поглощается желтый цвет, то мы имеем синюю или фиолетовую окраску комплекса и т.д.

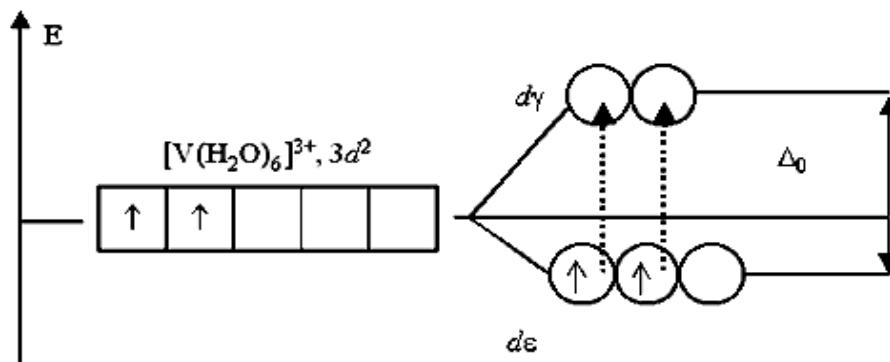
Поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на $d\varepsilon$ - подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали $d\gamma$ - подуровня.

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра (20300 см^{-1}). Это связано с переходом единственного электрона комплексообразователя с $d\varepsilon$ - АО на $d\gamma$ -подуровень:



Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому цвету).

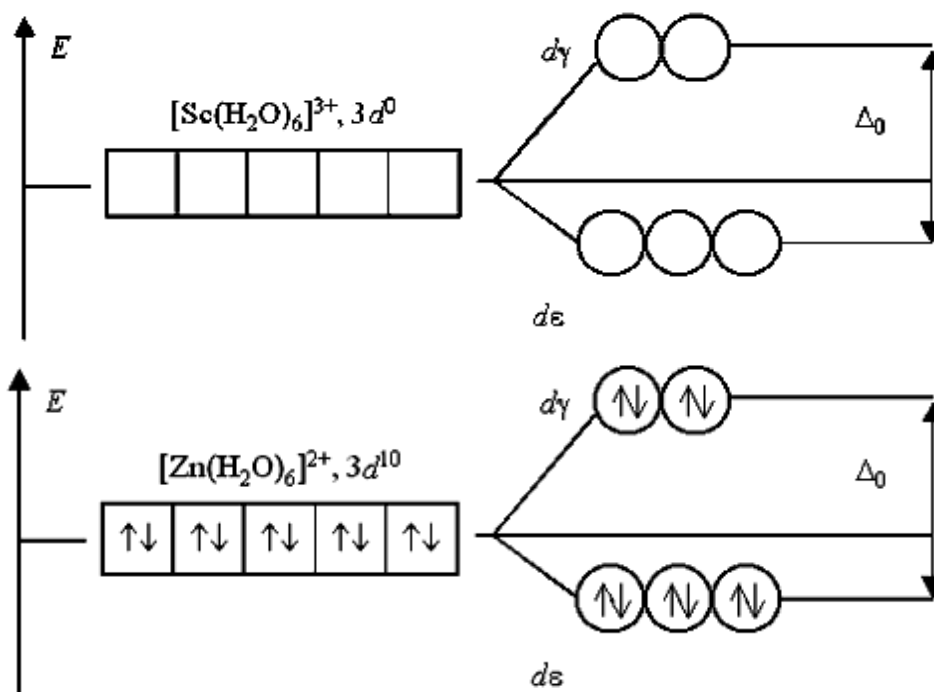
Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии, при электронной конфигурации ванадия (III) $3d^2$, два неспаренных электрона занимают $d\varepsilon$ - подуровень:



Существуют всего два варианта перехода двух электронов на $d\gamma$ -подуровень: либо оба электрона занимают $d\gamma$ -АО, либо только один из них. Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены.

Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует полоса поглощения около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакваванадия (III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – ярко-зеленый.

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то переходы электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень или наоборот невозможны либо из-за отсутствия электронов, либо из-за отсутствия вакантных орбиталей. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся бесцветными:



Избирательность поглощения света зависит не только от комплексообразователя и степени его окисления, но и от вида лигандов. При замене в комплексном соединении лигандов слабого поля на лиганды, создающие сильное электростатическое поле, наблюдается увеличение параметра расщепления, а, следовательно, и доли энергии, поглощаемой электронами из проходящего света. Это приводит к уменьшению длины волны соответствующей полосы поглощения. Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску.

Так, например, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ окрашен в желтый цвет (560-580 нм), а $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ – в насыщенно красный (пурпурный) (620-800 нм). Это связано с

тем, что NH_3 создает более сильное поле, чем H_2O и поэтому параметр расщепления в первом случае будет больше ($\Delta = \Delta E = h\nu = hc/\lambda$), что смещает спектр в коротковолновую область, а аквакомплекс – в длинноволновую.

Таким образом, цвет комплексных соединений зависит от величины Δ , т.е. от силы лиганда, природы и заряда комплексообразователя.

Влияние параметра расщепления на цвет комплекса прослеживается также и на примере комплексов, в которых идет последовательное замещение лигандов, имеющих различные параметры расщепления: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – (желтый); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ – (розово-красный); $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – (пурпурный).

Кроме цветности, теория кристаллического поля способна объяснить и магнитные свойства комплексных соединений. Парамагнитные комплексные соединения имеют хотя бы один неспаренный электрон, который имеет собственный магнитный момент и который при взаимодействии с полем, втягивается в него. У диамагнитных комплексов все электроны спарены, суммарный магнитный момент равен нулю, и такие комплексы выталкиваются из внешнего поля.

В теории кристаллического поля учитывается лишь воздействие лигандов на комплексообразователь, а сами лиганды рассматриваются как неизменные частицы, что существенно ограничивает ее применение. Так, с этих позиций нельзя описать преимущественно ковалентные и кратные связи, а, следовательно, объяснить строение и свойства многих соединений.

Глава 7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

7.1. АМОРФНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕЛА

В твердых телах атомы элемента могут размещаться в пространстве двумя способами:

1. Упорядоченное расположение атомов с повторяющейся трехмерной периодической структурой. Такие тела называются *кристаллическими* (рис.7.1,а).
2. Беспорядочное расположение атомов, когда они не занимают определенного места друг относительно друга. Такие тела называются *аморфными* (рис.7.1,б).

Аморфные вещества обладают формальными признаками твердых тел, т.е. они способны сохранять постоянный объем и форму.

Главный признак аморфного состояния вещества - отсутствие атомной или молекулярной решетки, т.е. трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния.

К таким веществам следует отнести различные стекла, полимеры, Se, Si, As, ряд оксидов (B_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , P_2O_5 , GeO_2), некоторых солей $MeSO_4$, $MeCO_3$, $MeCl$, органические полимеры и ряд других соединений.

В последние годы методом сверхбыстрого охлаждения (скорость охлаждения до $10^5 - 10^6$ °C/c), получены многие металлы в стеклообразном состоянии, так называемые металлические стекла с беспорядочным расположением атомов.

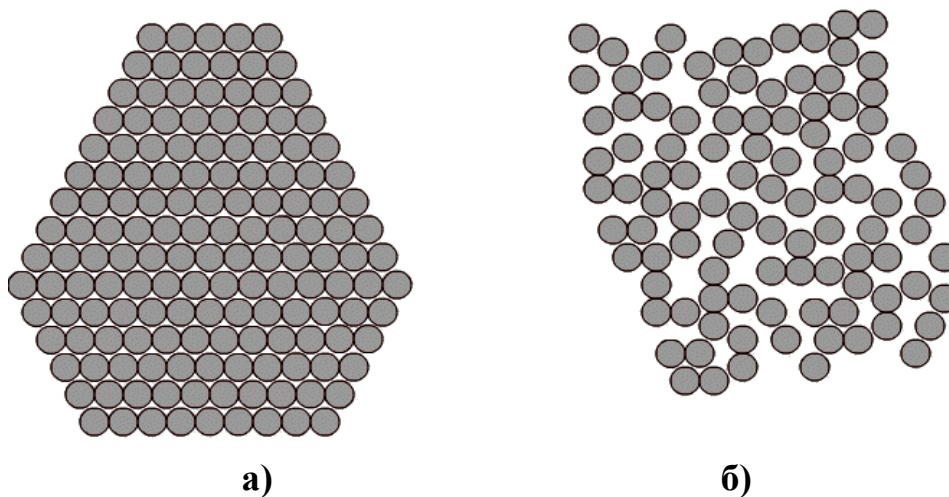


Рис.7.1. Расположение атомов в кристаллическом (а) и аморфном (б) веществе

Аморфный металл обладает рядом уникальных свойств из-за отсутствия границ зерен и дефектов кристаллического строения (например, дислокаций). Они хорошо проводят электрический ток, а их прочность превосходит самые лучшие легированные стали и в отличие от силикатных стекол металлические стекла не хрупкие. Они имеют очень высокую износо- и коррозионную стойкость. Во многих весьма агрессивных средах (морской воде и кислотах) они не корродируют.

Получение аморфной структуры в принципе возможно для всех металлов. Для получения металлических стекол на базе Ni, Co, Fe, Mn, Cr к ним обычно добавляют неметаллы или полуметаллические элементы C, P, Si, B, As, S и др.: например, аморфные сплавы на основе железа - $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$; $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}$ и никеля $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$ и $\text{Ni}_{80}\text{S}_{20}$.

Отличительные свойства аморфных веществ:

- 1) аморфное состояние вещества является обычно неустойчивым, неравновесным и, в зависимости от внешних факторов, способно переходить в более устойчивое жидкое или кристаллическое состояние;
- 2) аморфные вещества обладают аномально высокой вязкостью, и со временем, например, оконные стекла «текут» - с годами появляется незначительное утолщение у основания. В то же время, янтарь сохраняет свои свойства миллионы лет;
- 3) вещества в аморфном состоянии более реакционно способны, чем кристаллические вещества;
- 4) аморфные тела являются изотропными, т.е. их механические, оптические, электрические и другие свойства одинаковы во всех направлениях.

Следующий признак, отличающий аморфное вещество от кристаллического, заключается в том, что переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением его свойств (вязкость, поверхностное натяжение, плотность и т.д.) (рис. 7.2, б) и в отличие от кристаллического вещества, имеющего фиксированную точку плавления $T_{\text{пл}}$, (рис. 7.2, а), аморфное вещество характеризуется размытым интервалом размягчения, простирающимся от T_a до T_b (рис. 7.2, б). Этот интервал в зависимости от природы аморфного вещества может иметь величину порядка десятков и даже сотен градусов. Для обычного оконного стекла этот интервал близок к 200°C .

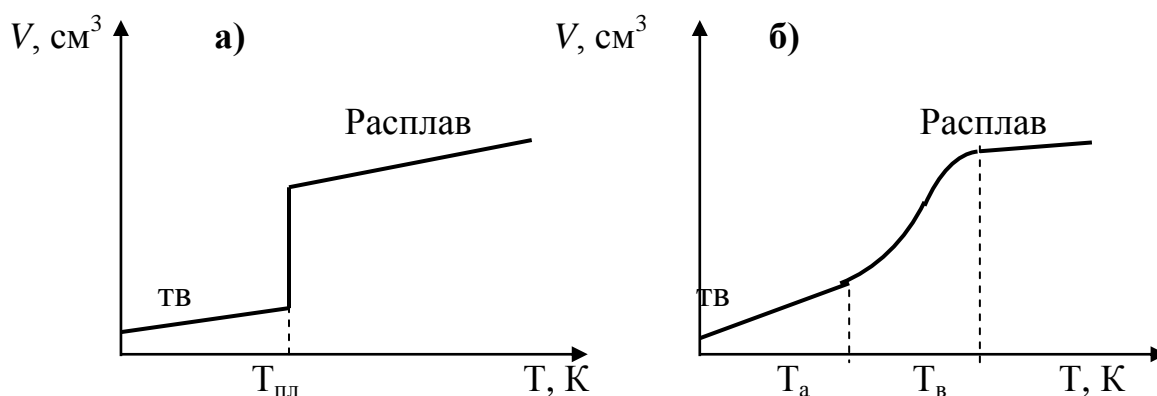


Рис. 7.2. Зависимости изменения объема кристаллического (а) и аморфного (б) тела при нагревании

Наличие интервала размягчения, в котором аморфное вещество находится в пластическом состоянии, свидетельствует о структурной неэквивалентности его частиц и, как следствие, о постепенном разрушении связей. Аморфное вещество менее устойчиво, чем кристаллическое, и по этой причине, со временем и, особенно при нагревании, любое аморфное тело должно кристаллизоваться.

На практике при комнатных температурах кристаллизация аморфных веществ наблюдается очень редко – структурные изменения сильно заторможены из-за большой вязкости твердых тел. Огромная вязкость стекол, например, сохраняет их тысячелетиями без видимых признаков кристаллизации.

Кристаллические вещества (рис.7.2, а) характеризуются упорядоченным расположением атомов, когда атомы занимают в пространстве вполне определенные места. Благодаря упорядоченному расположению атомов в пространстве, их центры можно соединить воображаемыми прямыми линиями. Совокупность таких пересекающихся линий представляет пространственную решетку, которую называют **кристаллической решеткой**, а местонахождение атомов называют узлом кристаллической решетки.

Внешние электронные орбитали соседних атомов в веществе перекрываются, в результате чего **плотность упаковки** атомов в кристаллической решетке возрастает.

Атомы в узлах кристаллической решетки совершают относительно своего среднего положения колебания с частотой порядка 10^{13} Гц. Амплитуда этих колебаний возрастает с температурой и при температуре плавления амплитуда колебаний становится равной расстоянию между соседними атомами решетки. В результате соударения атомов друг с другом кристаллическая решетка разрушается, и твердое вещество превращается в жидкость.

В этой связи легко ответить на вопрос, почему твердые тела с ростом температуры расширяются. Известно, что при возрастании температуры возрастает амплитуда колебаний атомов в узлах кристаллической решетки и при этом имеет место асимметричность сил действующих на атомы. Силы отталкивания возрастают по закону $F_{\text{отт}} = K_1 / r^{12}$, а силы притяжения - $F_{\text{прит}} = K_2 / r^6$. При отклонении атома от равновесного состояния на величину a , силы отталкивания возрастают в большей степени, чем силы притяжения. Вследствие этого средняя точка колебаний с ростом температуры и амплитуды колебаний сдвигается из положения $r_{\text{равн}}$ в сторону больших расстояний между атомами, что и приводит к возрастанию размеров кристалла.

Кристаллические тела состоят большей частью из отдельных, достаточно больших (порядка микрон) кристаллических зерен - кристаллитов. В соседних зернах кристаллические решетки повернуты относительно друг друга на некоторый угол. Это связано с тем, что при охлаждении расплава, вначале образуется много зародышей кристаллов, которые расположены хаотично по всему объему расплава. При его дальнейшем охлаждении грани зародышей достраиваются в том же направлении до тех пор, пока не происходит соприкосновение с соседними кристаллами.

В кристаллах соблюдаются ближний и дальний порядки. Это означает наличие упорядоченного расположения и стабильности как окружающих данный атом ближайших его соседей (**ближний порядок**), так и атомов, находящихся от него на значительных расстояниях вплоть до границ зерен (**дальний порядок**), а в случае монокристалла – до границ кристалла.

Тип кристаллической решетки твердого вещества определяется формой элементарного геометрического тела, многократное повторение которого по трем пространственным осям образует решетку данного кристаллического тела.

Металлы имеют различные типы кристаллических решеток, но самыми распространенными являются: объемно-центрированная (ОЦК) и гранецентрированная (ГЦК) кубические и гексагональная плотная (ГПУ) решетки (рис.7.3).

Основу ОЦК-решетки составляет элементарная кубическая ячейка (рис. 7.3, а), в которой положительно заряженные ионы или атомы металла находятся в вершинах куба, и еще один атом в центре его объема, т. е. на пересечении его диагоналей. Такой тип решетки в определенных диапазонах температур имеют Cr, V, W, Mo и другие металлы.

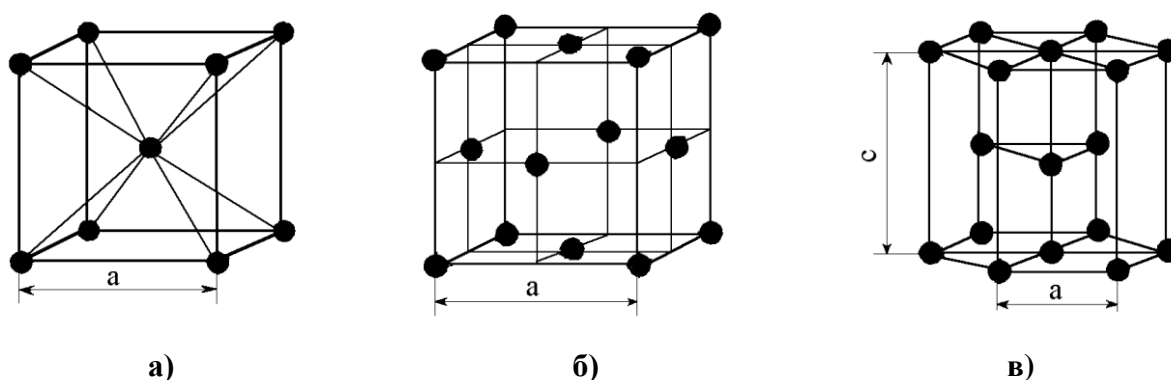


Рис. 7.3. Элементарные кристаллические ячейки:

a - объемноцентрированная кубическая (КЧ = 8); *б* - гранецентрированная кубическая (КЧ = 12); *в* - гексагональная плотноупакованная (КЧ = 12)

У ГЦК-решетки (рис. 7.3, б) элементарной ячейкой служит куб с центрированными гранями. Подобную решетку имеют Fe, Al, Cu, Ni, Pb.

Третьей распространенной разновидностью плотноупакованных решеток является гексагональная плотноупакованная (ГПУ, рис. 7.3, в). Такую решетку имеют Mg, Zn, Cd, Be, Ti.

Компактность кристаллической решетки или степень заполненности ее объема атомами является важной характеристикой. Она определяется такими показателями, как параметр решетки, число атомов в каждой элементарной ячейке, координационное число и плотность упаковки.

Параметр решетки - это расстояние между атомами по ребру элементарной ячейки. Параметры решетки измеряются в нанометрах ($1\text{нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Параметры кубических решеток характеризуются длиной ребра куба и обозначаются буквой «а».

Для характеристики гексагональной решетки принимают два параметра - сторону шестигранника «а» и высоту призмы «с». У гексагональных решеток отношение параметра c/a всегда больше единицы. Когда отношение $c/a = 1,633$, то атомы упакованы наиболее плотно, и решетка называется *гексагональной плотноупакованной* (рис. 7.3, в).

Параметры «а» кубических решеток металлов находятся в пределах 0,286- 0,607 нм. Для металлов с гексагональной решеткой «а» лежит в пределах 0,228-0,398 нм, а «с» в пределах 0,357- 0,652 нм. Параметры кристаллических решеток металлов могут быть измерены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Под координационным числом (КЧ) понимается количество ближайших соседей данного атома. В ОЦК решетке (рис. 7.3, а) атом А (в центре) находится на наиболее близком равном расстоянии от восьми атомов, расположенных в вершинах куба, т. е. координационное число этой решетки равно 8 (КЧ = 8).

В ГЦК решетке (рис. 7.3, б) координационное число равно 12 (КЧ = 12).

В ГПУ решетке при $c/a = 1,633$ (рис. 7.3, в) атом А в центре шестигранного основания призмы находится на наиболее близком равном расстоянии от шести атомов 1, 2, 3, 4, 5, 6, размещенных в вершинах шестигранника, и от трех атомов 7, 8, 9, расположенных в средней плоскости призмы. Кроме того, атом А оказывается на таком же расстоянии еще от трех атомов 10, 11, 12, принадлежащих кристаллической ячейке, лежащей ниже основания. Атомы 10, 11, 12 симметричны атомам 7, 8, 9. Следовательно, для ГПУ решетки координационное число равно 12 (КЧ = 12).

Плотность упаковки представляет собой отношение суммарного объема, занимаемого собственно атомами в кристаллической решетке, к ее полному объему. Различные типы кристаллических решеток имеют разную плотность упаковки атомов. В ГЦК решетке атомы занимают 74 % всего объема кристаллической решетки, а межатомные промежутки («поры») 26 %. В ОЦК решетке атомы занимают 68 % всего объема, а «поры» 32 %. Компактность решетки зависит от особенностей электронной структуры металлов и характера связи между их атомами.

Твердость и температура плавления кристаллов характеризуют прочность кристалла: твердость – механическую, а температура плавления – термическую прочность, которая тем больше, чем больше энергия связи в решетке.

Твердость – это степень сопротивления кристалла внешнему механическому воздействию. Для твердых веществ, на качественном уровне, четко прослеживается связь между твердостью, энергией связи между атомами или ионами кристалла и температурами плавления и кипения вещества. Чем больше энергия связи, тем больше прочность и температуры плавления и кипения веществ.

Для приближенного определения твердости пользуются методом, основанным на царапании одного кристалла другим. Если один кристалл царапает другой, то он имеет более высокую твердость.

В 1824 г. австрийский минералог Ф. Моос предложил 10 - балльную шкалу твердости минералов, которая позволяет приближенно оценить их твердость и которой широко пользуются и в настоящее время (табл.7.1).

Шкала твердости по Моосу

Минерал	Твердость по Моосу	Минерал	Твердость по Моосу
Тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	1	Полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$	6
Каменная соль $NaCl$	2	Кварц SiO_2	7
Кальцит $CaCO_3$	3	Топаз $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$	8
Флюорит CaF_2	4	Корунд Al_2O_3	9
Апатит $Ca_5(PO_4)_3F$	5	Алмаз C	10

Промежуточное состояние вещества. В промежуточной области между аморфным и кристаллическим состоянием вещества находится нанокристаллическое состояние, состоящее из нанокристаллов. Нанокристаллы – это кристаллы размером от 0,5 до 10 нм (в среднем 1 нм). Обычно размеры атомов металлов имеют размеры около 0,2 нм. По длине нанокристалла металла их может уместиться $\sim 10/0,2 = 50$, а в трехмерном кристалле $\sim 50^3 = 1,25 \cdot 10^5$. Это число значительно ниже числа атомов в обычных кристаллах, равное $10^{21} - 10^{25}$, т.е. нанокристаллы на много порядков меньше кристаллов в обычных металлах. Остальная часть атомов в наноматериалах находится на границах между нанокристаллами, и формирует аморфную составляющую вещества, которая занимает до 50% его объема. Характерной чертой нанокристаллических материалов является хаотичность границ между нанокристаллами. В 1 см^3 материала может быть около 10^{19} разнообразных границ.

Экспериментально установлено, что в самих нанокристаллах отсутствуют дефекты структуры (дислокации), поэтому нанокристаллы прочнее обычных кристаллов в 2,0 – 2,5 раза.

7.2. МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И СТРОЕНИЯ

Все простые вещества можно разделить на три класса: металлы, неметаллы и полуметаллы. Большинство простых веществ являются металлами, для которых характерны: металлический блеск, ковкость, пластичность, высокие теплопроводность и электрическая проводимость.

Неметаллы, как правило, являются диэлектриками. При обычных условиях они находятся либо в виде двухатомных (галогены, водород, азот, кислород) или одноатомных молекул (благородные газы), либо в виде атомных кристаллов (сера, фосфор, углерод и селен).

Промежуточное положение между металлами и неметаллами занимают полуметаллы (бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма, теллур). Для них характерны свойства металлов и неметаллов. Как правило, они имеют кристаллические атомные решетки с ковалентной связью и некоторые из них являются полупроводниками.

В простом веществе взаимодействуют абсолютно одинаковые атомы, что создает возможности для возникновения только двух вариантов химической связи: ковалентной неполярной или металлической.

Именно наличие возможности в простых веществах возникновения только этих двух видов связи и разделило все простые вещества на две группы по своим свойствам на металлы и неметаллы.

Необходимо иметь в виду, что и металлическая, и ковалентная связь в чистом виде в простых веществах встречаются нечасто (алмаз, N₂, O₂, Cl₂, щелочные металлы и некоторые другие немногие случаи). Более обычной является ситуация, когда между атомами простого вещества осуществляется и металлическая, и ковалентная связь. Обозначив условно общую величину химической связи в простом веществе через $\varphi_{\text{общ связ}}$, а ковалентную и металлическую составляющие соответственно через $\varphi_{\text{ковал}}$ и $\varphi_{\text{метал}}$, мы можем выразить эту ситуацию через выражение:

$$\varphi_{\text{общ связ}} = C_1 \varphi_{\text{ковал}} + C_2 \varphi_{\text{метал}} \quad (7.1)$$

Превалирование той или иной связи позволяет относить данное простое вещество или к металлам, или к неметаллам.

Относить то или иное простое вещество к одной из этих групп не всегда просто. Единственным надежным критерием, позволяющим различать металлы и неметаллы в кристаллическом состоянии, служит знак температурного коэффициента электрической проводимости. У металлов этот коэффициент имеет знак отрицательный, т.е. с повышением температуры проводимость уменьшается, а у неметаллов – положительный, т.е. электрическая проводимость неметаллов с увеличением температуры повышается.

Знание электронного строения атомов позволяет определить является ли связь ковалентной или металлической в простом веществе. Для образования ковалентной связи атомы должны обладать количеством валентных электронов, достаточным для образования устойчивой электронной системы – октета. При нехватке для этого электронов осуществляется коллективное электронно-атомное взаимодействие – металлическая связь.

На этой основе в Периодической системе элементов Менделеева можно провести вертикальную границу между элементами (рис.7.4). Слева от этой линии расположены элементы с недостаточным числом валентных электронов для образования октета электронов с валентными электронами соседних атомов в простом веществе. Справа от линии расположены элементы, имеющие достаточное число валентных электронов для образования устойчивой электронной системы – октета с валентными электронами соседних атомов. Эта вертикальная линия называется *границей Цинтля*. Ее положение в Периодической системе обусловлено тем, что в соответствии с представлениями о механизме образования ковалентной связи, особой устойчивостью обладает полностью завершенная октетная ns^2np^6 – электронная конфигурация, свойственная благородным газам. Поэтому для реализации ковалентного взаимодействия при

образовании простых веществ необходимо, чтобы каждый атом имел не менее четырех валентных электронов, которые с четырьмя внешними электронами соседних атомов образуют октет. Четырьмя и более электронами на внешней орбитали обладают элементы IVA, VA, VIA и VIIA групп, поэтому в простых веществах элементов этих групп доминирует ковалентная связь.

Все элементы, располагающиеся слева от границы Цинтля, характеризуются дефицитом электронов, в силу чего в кристаллических структурах соответствующих простых веществ доминирует металлическая связь. Граница Цинтля не является границей между металлами и неметаллами, она лишь разграничивает элементы с нехваткой и недостаточным числом валентных электронов для образования октета.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Период	Группы элементов															Валентная оболочка	Период			
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA			VIIIA		
1	H ¹														(H)	He ²	1s	1		
2	Li ³	Be ⁴										B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰	2s 2p	2	
3	Na ¹¹	Mg ¹²										Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸	3s 3p	3	
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶	3d 4s 4p	4
5	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴	4f 5d 6s 6p	5
6	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷ - Lu ⁷¹	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶	5f 6d 7s 7p	6
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹ - (Lr) ¹⁰³	Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hn ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹											7

Линия Цинтля Линия, отделяющая металлы от неметаллов

Рис.7.4. Расположение линии Цинтля и линии, отделяющей металлы от неметаллов

Кристаллы могут образовываться путем кристаллизации из газовой фазы по механизму сублимации (газ → тв: пары йода, серы, оксид цинка) или кристаллизацией из жидкой фазы раствора или расплава: лед, металлы, большинство солей.

Для кристаллов характерна анизотропия – неодинаковость физических и механических свойств в различных направлениях кристалла.

Существуют четыре основных вида связей частиц в кристаллах: молекулярная, ковалентная, ионная и металлическая, которые определяют вид и энергию кристаллической решетки (см. табл. 7.2).

Следует уточнить такое понятие, как энергия кристаллической решетки, которая характеризует ее прочность. Энергия кристаллической решетки - это

энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из частиц, первоначально находящихся на расстоянии, исключающем их взаимодействие.

Таблица 7.2

Классификация кристаллов по типу химической связи

Тип кристалла	Структурная единица	Тип сил между частицами	Свойства	Примеры
Молекулярный	Полярные или неполярные молекулы (атомы)	Ван-дер-Ваальсовы силы, водородные связи	Умеренная мягкость, температура плавления от низкой до умеренно высокой, плохие тепло- и электропроводность	Метан - CH_4 , сухой лед - твердый CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$, благородные газы – He, Ar
Ионный	Положительно и отрицательно заряженные ионы	Электростатическое притяжение	Высокие твердость и хрупкость, температуры плавления, плохие тепло- и электропроводность	Соли - сильные электролиты NaCl , KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Ковалентный	Атомы, связанные ковалентными связями	Ковалентная связь	Высокие твердость, температуры плавления, плохие тепло- и электропроводность	Алмаз – C, кварц – SiO_2 нитрид бора – BN
Металлический	Атомы (ионы)	Металлическая связь	Степень твердости от мягких до очень твердых; температуры плавления от отрицательных (Hg) до тысяч градусов; высокие тепло- и электропроводность	Все металлы, большинство сплавов

Молекулярная решетка: в узлах находятся полярные или неполярные молекулы, связанные между собой, а также атомы, например, благородные газы. Химические связи в таких веществах ковалентные, как полярные, так и неполярные. Связи в самих молекулах прочные, но между отдельными молекулами (атомами) в решетке непрочные, так как они по природе являются слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Большинство неметаллов в виде простых веществ (например, H_2 , I_2 , S_8) и соединений друг с другом (например, CH_4 , CO_2 , H_2O , BF_3 , HCl , углекислоты), а также большинство твердых органических веществ образуют молекулярные кристаллы.

В качестве примера далее представлена молекулярная кристаллическая решетка I_2 (рис. 7.5).

Молекулярная решетка имеет небольшую энергию, поскольку связь в подобных кристаллах осуществляется за счет слабых дисперсионных сил ($E \leq 50$ кДж/моль). Эти вещества обладают низкой твердостью, низкими температурами плавления и кипения.

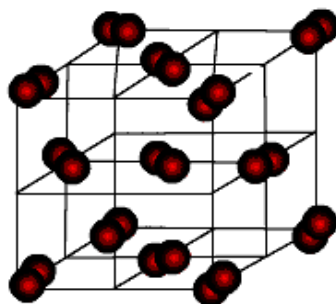


Рис. 7.5. Кристаллическая решетка I_2

Благородные газы имеют высокие энергии ионизации и завершённую электронную конфигурацию, в которой все электроны спарены. Поэтому в узлах кристаллической решетки они содержат атомы, а не молекулы, и характеризуются малой энергией связи и низкой температурой плавления (табл.7.3).

Таблица 7.3

Характеристики кристаллов благородных газов

Параметры	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон
Энергия ионизации, эВ	21,6	15,8	14,0	12,1
Энергия связи, эВ/атом	0,02	0,08	0,12	0,17
Температура плавления, К	24	84	117	161
Межатомное расстояние, А°	3,13	3,76	4,01	4,35

Так как атомы благородных газов имеют форму, близкую к сферической, то силы Ван-дер-Ваальса между ними изотропны (т.е. одинаковы во всех направлениях). Поэтому эти газы при охлаждении кристаллизуются в структуру, соответствующую самой плотной упаковке сфер, а именно в гранцентрированную кубическую структуру. Расстояние между соседними атомами возрастает с увеличением заряда ядра атомов и электронных слоев в них. Вследствие роста радиусов атомов растет их поляризуемость, что приводит к росту дисперсионных сил сцепления в ряду от Ne до Xe и соответственно росту температур плавления кристаллов (табл. 7.3).

Силы сцепления в молекулярных решетках очень малы и при плавлении, испарении или растворении кристаллов этого типа уже существующие атомы или молекулы просто рассредотачиваются.

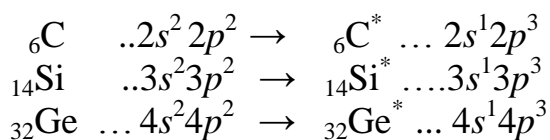
Значительно большей энергией кристаллической решетки обладают молекулярные кристаллы с водородными связями, например, HCl , NH_3 , H_2O ($E \leq 200$ кДж/моль).

Ковалентная решетка: в узлах находятся атомы, связанные друг с другом ковалентными связями (алмаз, бор, серое олово, Ge, Si, SiC, AlN и др.). Большинство этих соединений отличаются высокой твердостью и хрупкостью, высокими $T_{пл}$ и $T_{кип}$ и имеют значительно более высокие энергии кристаллической решетки ($E = 200-500$ кДж/моль).

В процессе образования кристаллической решетки твердого тела всегда выделяется энергия. Если бы этого не было, то кристалл не мог бы находиться в устойчивом состоянии – в состоянии с минимальной энергией. Обратный процесс, процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое, происходит при затрате энергии. Эта энергия расходуется на разрушение ковалентных связей между соседними атомами.

Типичными ковалентными кристаллами являются кристаллы, образованные атомами четвертой группы Периодической таблицы: C, Si и Ge.

В процессе образования ковалентного кристалла, за счет выделения энергии, часть электронов из состояний $2s$, $3s$, $4s$ переходят соответственно в возбужденные состояния $2p$, $3p$, $4p$.



Так, в Ge в результате выделения энергии электроны $4s$ возбуждаются, при этом один электрон переходит в состояние $4p$, другой остается в состоянии $4s$, и электроны $4s^1$ и $4p^3$ теперь оказываются валентными. Валентные электроны $4s^1$ и $4p^3$ между соседними атомами кристаллической решетки образуют ковалентную связь, причем каждый атом взаимодействует только с определенным числом соседних атомов, а не со всеми атомами решетки и поэтому ковалентная связь является насыщенной.

Типичным примером с такой связью является алмаз, состоящий из атомов углерода с электронным строением $1s^2 2s^2 2p^2$. При образовании кристалла наблюдается трансформация электронной конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^3$ и связь между соседними атомами осуществляется парами валентных электронов. Гибридная sp^3 – связь способствует образованию тетраэдрической атомной структуры CC_4 , а затем – монокристалла алмаза, представляющего собой гигантскую молекулу.

В этой молекуле в межатомном пространстве наблюдается резко выраженная локализация электронов в направлениях, являющихся кратчайшими для двух соседних атомов, – образуются так называемые «электронные мостики». Электронная плотность в межатомном пространстве вне «мостиков» очень велика. При образовании ковалентной связи каждый атом достраивает свою валентную оболочку до восьми электронов за счет обобществления электронов ближайших соседних атомов алмаза.

На схеме (рис. 7.6, а,б) показано расположение атомов в кристалле алмаза, а также представлена картина, отражающая обобществление валентных электронов атомов углерода в его кристалле.

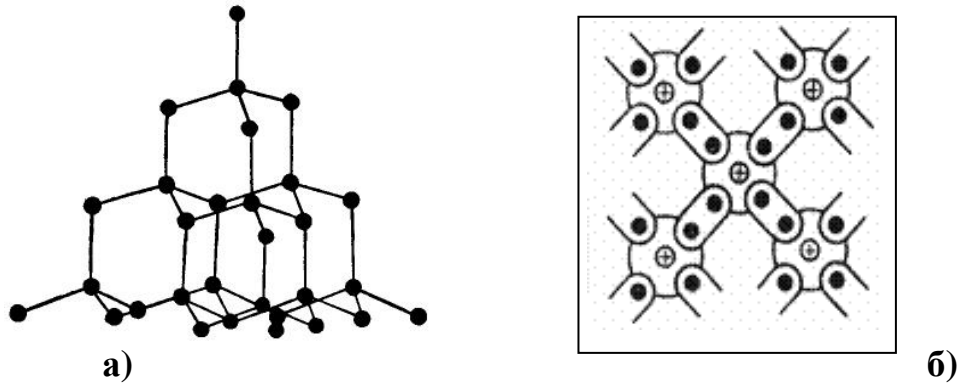


Рис. 7.6. Расположение атомов:
a – в кристалле алмаза; *b* – схема образования связывающих электронных пар в решетке алмаза

С точки зрения метода молекулярных орбиталей формирование молекулярной орбитали и зонной структуры алмаза выглядит следующим образом (рис.7.7).

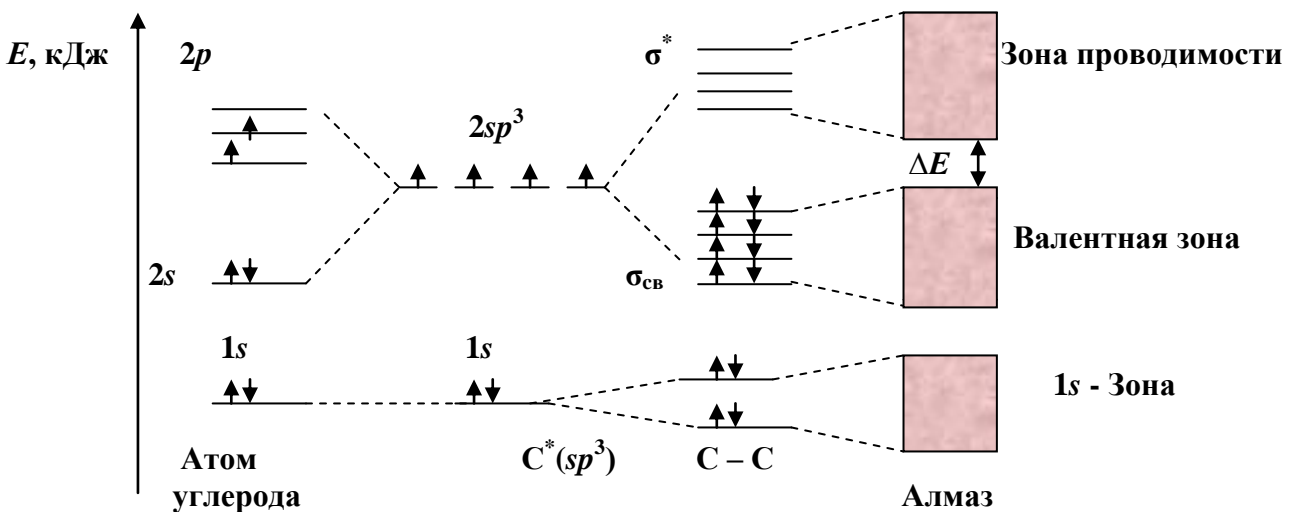


Рис.7.7. Энергетическая диаграмма образования кристалла алмаза

При сближении атомов углерода, находящихся в состоянии sp^3 - гибридизации, наблюдается расщепление энергетических подуровней с образованием четырех связывающих $\sigma_{св}$ и четырех разрыхляющих σ^* - орбиталей. При образовании кристалла алмаза и прибавления числа атомов углерода, выстраивающих его гигантскую молекулу, наблюдается дальнейшее расщепление подуровней с образованием соответствующих зон. Из схемы видно, что между полностью заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости имеется энергетический промежуток $\Delta E = E_g$, который называется *запрещенной зоной*.

Температуры плавления кристаллов C, Si, Ge изменяются в ряду 3800, 1683 и 1232 К соответственно. Все эти кристаллы имеют решетку алмаза (рис. 7.6, *a*), но размеры атомов растут при переходе от углерода к германию, что и приводит к понижению прочности связи из-за увеличения ее длины (табл. 7.4).

Некоторые свойства алмазоподобных кристаллов углерода, кремния, германия и олова

Элемент	Радиус атома, Å°	Энергия σ - связи, эВ
C	0,77	6,20
Si	1,17	3,23
Ge	1,22	2,80
α - Sn	1,40	2,00

Наличие или отсутствие запрещенной зоны отличает неметаллы (как правило, это полупроводники или диэлектрики) от металлов. В металлах запрещенная зона отсутствует; в диэлектриках она велика (для одного из лучших диэлектриков – алмаза $\Delta E = 7$ эВ или 680 кДж/моль. Таким же хорошим диэлектриком является и кристалл NaCl ($\Delta E = 7$ эВ). Условно считают полупроводниками вещества с шириной запрещенной зоны $0 < \Delta E < 1,5$ эВ; при большей ширине этой зоны вещества причисляют к диэлектрикам. В качестве примеров приведем значения ширины запрещенных зон наиболее распространенных полупроводников в эВ: Ge (0,75), Si (1,21), GaAs (1,45).

При подведении к таким телам энергии (в виде тепла или облучения) в количестве, превышающем ширину запрещенной зоны, часть электронов из валентной зоны переходит в зону проводимости и электропроводность полупроводника или диэлектрика повышается. Чем меньше ширина запрещенной зоны и больше температура, тем большее число электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости.

Ковалентная связь имеет место также между разнородными атомами в таких химических соединениях, как карбиды (Fe_3C , SiC), нитриды (AlN, BN) и оксиды (SiO_2), бинарные соединения типа AsGa, InP, GaSb, ZnTe. Рассмотрим особенности некоторых из этих структур.

Графитообразный и алмазоподобный нитрид бора BN. Взаимодействие при $T \geq 1200$ °C бора с азотом, а также бора или B_2O_3 с аммиаком приводит к образованию графитообразного нитрида бора BN, кристаллическая форма которого имеет гексагональную решетку.

Это кристаллическое соединение, химически инертное, термостойкое и существует в виде полимера. Его кристаллическая решетка состоит из слоев, образованных шестичленными кольцами, аналогично графиту в которых поляризованные атомы B и N чередуются (рис. 7.8):

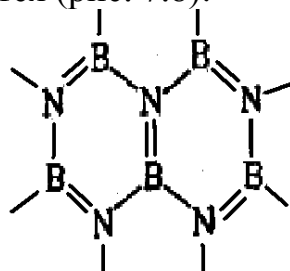


Рис. 7.8. Структура элементарных ячеек нитрида бора

Двойные связи в структуре BN показаны условно, так как в действительности π – связи в этом соединении делокализованы. Элементы В и N расположены в Периодической системе элементов Менделеева слева и справа от углерода, поэтому соединение BN можно рассматривать как гетероатомный аналог графита. Как и графит, он легко разделяется на чешуйки, жирный на ощупь, но, в отличие от графита, бесцветен и неэлектропроводен. Графитообразный нитрид бора служит изолятором и твердой высокотемпературной смазкой.

Процесс перехода одной модификации в другую может быть обратимым или необратимым. Так, при нагревании мягкого графитоподобного вещества нитрид бора BN при 1500-1800 °С и давлении в несколько тысяч атмосфер образуется его высокотемпературная тетраэдрическая модификация - **боразон**, по твердости и строению близкий к алмазу (рис.7.6). Боразон термостоек и химически инертен. В вакууме он не изменяется до 2700 °С, а на воздухе лишь слегка окисляется при ≤ 2000 °С, тогда как алмаз при 900 °С уже трансформируется в графит. Боразон, как и алмаз, диэлектрик и, из-за его твердости и температуростойкости, его применяют в буровых коронках и как режущий инструмент при металлообработке.

Кремний. Структура кристаллического кремния аналогична структуре алмаза - каждый атом кремния связан с четырьмя соседними атомами σ – связями. Все σ - связи Si располагаются под тетраэдрическими углами друг к другу и образуют непрерывный пространственный каркас, но так как длина связей Si – Si на 65 % больше длины связей C - C, кристаллы кремния значительно уступают алмазу по твердости. Отсутствие у кремния графитоподобной структуры объясняется тем, что элементы третьего и высших периодов из-за больших размеров атомов неспособны образовывать прочные π – связи, без которых невозможна графитоподобная структура.

Еще одним примером ковалентного кристалла, который также можно отнести к гигантским молекулам, является кварц SiO₂, непрерывная цепочка которого показана на рис. 7.9.

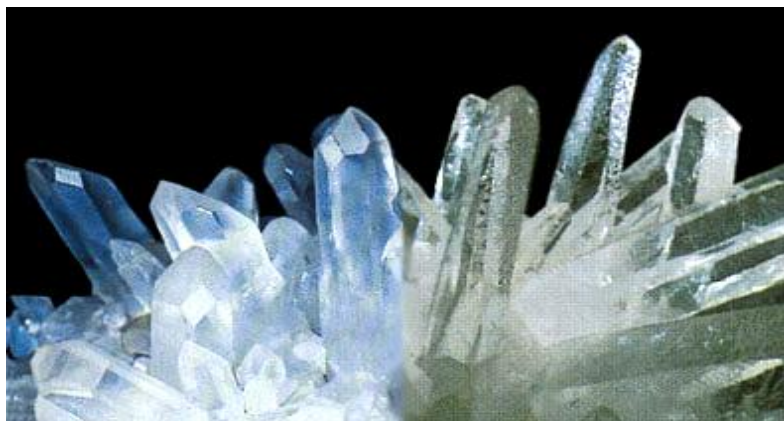
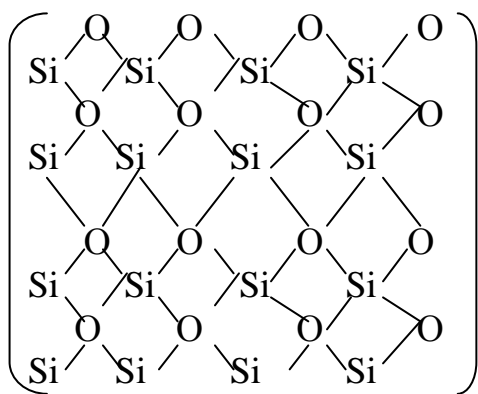


Рис. 7.9. Кварц – кристаллическая форма оксида кремния

В кристалле SiO_2 каждый атом Si ковалентно связан с четырьмя окружающими его атомами кислорода, которые в свою очередь связаны с четырьмя атомами кремния и через весь кристалл простирается непрерывный каркас связей - $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ -.

В кристаллах силикатов наблюдается типичная переходная форма связи - промежуточная между ионной и ковалентной (вклад ионной составляющей связи $\text{Si} - \text{O}$ составляет $\sim 50\%$).

Таким образом, SiO_2 следует рассматривать как полимер $(\text{SiO}_2)_n$, образующий цепи, ленты, плоские сетки и пространственные каркасы из координационных элементов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с тетрагональной структурой.

При повышении температуры ковалентные связи начинают колебаться со все большей амплитудой и полимер начинает рваться на отдельные фрагменты SiO_2 . Жидкий SiO_2 проводит электрический ток, диссоциируя на ионы по уравнениям: $2\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Si}^{4+} + [\text{SiO}_4]^{4-}$ и $3\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Si}^{4+} + 2[\text{SiO}_3]^{2-}$.

В ряду ковалентных решеток имеется много разновидностей, например: сера, фосфор и фуллерены, способные образовывать устойчивые открытые и замкнутые гомоцепи или, например, графит, кристаллическая решетка которого включает два вида связей. Рассмотрим подробнее некоторые из них.

Сера. Она отличается от элементов своей группы, например, от кислорода своей способностью образовывать устойчивые замкнутые гомоцепи типа: S_4 , S_6 , S_8 , и открытые полимерные цепи типа S_∞ . Это связано с тем, что две связи в гомоцепи $\text{S} - \text{S} - \text{S}$ оказываются прочнее ($2 \cdot 260 \text{ кДж/моль} = 520 \text{ кДж/моль}$), чем суммарная энергия σ - и π -связей в молекуле $\text{S} = \text{S}$ (420 кДж/моль).

В случае кислорода и азота, наоборот, связь в молекуле $\text{O} = \text{O}$ прочнее (495 кДж/моль), чем две связи в гомоцепи $\text{O} - \text{O} - \text{O}$ ($2 \cdot 210 = 420 \text{ кДж/моль}$). Аналогично, энергия связи в молекуле N_2 равна 946 кДж/моль . В цепи, состоящей из трех атомов - $\text{N} - \text{N} - \text{N}$ - каждая одинарная связь равна 250 кДж/моль и энергия цепи составляет ($3 \cdot 250 = 750 \text{ кДж/моль}$), что меньше энергии молекулы N_2 .

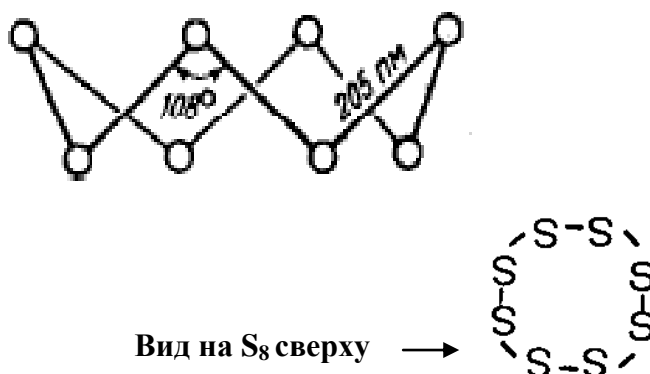


Рис. 7.10. Кристаллы самородной серы и ее структура (вид сбоку и сверху)

Отличие серы от кислорода объясняется меньшей устойчивостью π -связей, образуемых p -орбиталями третьего и более высоких электронных слоев, по сравнению с π -связями, образуемыми $2p$ -орбиталями. Большой атомный радиус у элементов третьего и последующих периодов препятствует боковому

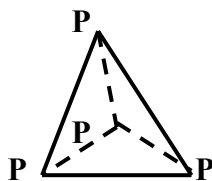
перекрыванию p - орбиталей, необходимому для возникновения прочных π - связей. Это обстоятельство имеет общий характер: прочные π - связи образуются только между элементами второго периода. Поэтому элементарный азот и кислород существуют в виде устойчивых молекул, связанных σ - и π - связями, а другие элементы этих групп при обычных условиях образуют устойчивые структуры, связанные только σ - связями.

Наиболее стабильны циклические молекулы S_8 ромбической или моноклинной серы, имеющие зигзагообразную форму, напоминающую корону (рис. 7.10). Зигзагообразность структуры связана с тем, что в образовании связей участие принимают p - электроны перпендикулярно расположенных $3p$ -орбиталей атома и данная структура обеспечивает наибольшую удаленность двух пар несвязывающих электронов атома серы.

Восьмичленные кольца молекулы серы образуются за счет ковалентных связей, а в кристалле между собой эти кольца S_8 связаны друг с другом вандерваальсовыми силами.

Фосфор. Атомы фосфора ($3s^23p^3$) имеют электронную конфигурацию, сходную с азотом, но в отличие от азота, у фосфора больше размер атома. В отличие от азота $pp - pp$ - связывание из-за больших длин связей для фосфора не характерно. Поэтому, молекула P_2 существует только при температурах выше $1000^\circ C$ и является продуктом диссоциации: $P_4 = 2 P_2$ ($\Delta H^\circ = 229$ кДж). При охлаждении идет обратный процесс образования молекулы P_4 белого фосфора.

Фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций, из них важнейшими являются белый, красный и черный фосфор. Молекулы белого фосфора представляют собой треугольную пирамиду с атомами фосфора в вершинах и валентными углами $P - P - P$, равными 60° . В этой молекуле фосфор реализует все свои три валентности для образования связей за счет трех неспаренных p -электронов:



Известно, что самый малый валентный угол, который можно получить за счет s - и p -орбиталей, равен 90° . Валентный угол в 60° можно объяснить образованием изогнутых связей, что приводит к уменьшению перекрывания p -орбиталей и уменьшению энергии связывания и устойчивости молекулы. По этой причине молекула белого фосфора P_4 , хотя и устойчива в результате того, что каждый атом P связан с тремя другими атомами, молекулярная форма фосфора является в химическом отношении наиболее реакционной по сравнению с другими его формами и отличается склонностью к переходу в более стабильные полимерные модификации – красный фосфор.

Красный фосфор является полимером и состоит из циклических групп P_8 и P_9 , связанных мостиками $- P - P -$. Валентные углы в красном фосфоре при

мерно 100° , что и делает его устойчивым и в химическом отношении более инертным.

Черный фосфор получают из красного фосфора при нагревании в присутствии катализатора (Hg) или при использовании давления 12000 атм. Эта модификация очень устойчива и представляет собой полимер с большой длиной цепей, существующий в нескольких кристаллических модификациях: кубической, ромбической и гексагональной (рис.7.11).

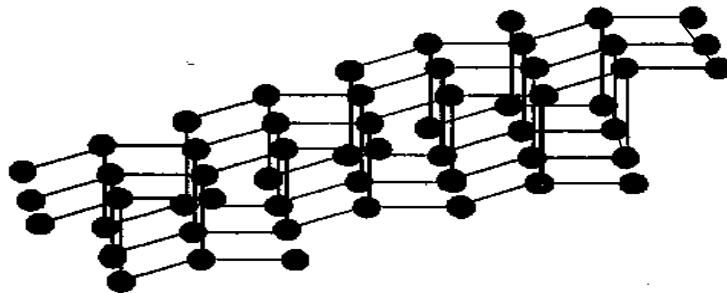


Рис. 7.11. Кристаллическая решетка черного фосфора

Аллотропные модификации углерода. Известно пять аллотропных модификаций углерода: графит, алмаз, α - и β - карбины, фуллерены. Алмаз, графит и карбины являются бесконечными системами с регулярной решеткой. Фуллерены, в отличие от них, - семейство индивидуальных, полиэдрических молекул, имеющих замкнутую структуру. Внешний вид, физические и химические свойства аллотропных модификаций углерода резко отличаются (табл.7.5), что определяется разным типом связей, соединяющих атомы углерода в молекулах этих веществ.

Таблица 7.5

Характеристики основных аллотропных модификаций углерода

Модификация	Гибридизация	Длина связи, нм	Плотность, г/см ³
Алмаз	sp^3	0,148	3,515
Графит	sp^2	0,142	1,848
Фуллерен	sp^2	0,144	1,651
β - Карбин	sp^2	0,149	1,917
α - Карбин	sp	0,125	

Графит. Кристаллической формой углерода, совершенно несходной с алмазом, является графит. В кристаллах графита атомы углерода располагаются в обособленных плоскостях, составленных из гексагонов (рис.7.12). Каждый атом углерода в гексагоне образует с тремя окружающими его атомами той же кристаллической плоскости три ковалентные связи с помощью своих sp^2 -гибридных орбиталей. Это объясняет плоскостность атомарных слоев и углы в 120° между связями. Четвертый валентный электрон каждого атома углерода (π -электрон) участвует в образовании делокализованных π -связей, охватывающих весь атомарный слой, и поэтому обладает подвижностью в его пределах.

Это объясняет способность графита хорошо проводить электрический ток в плоскости гексагонов и вместе с тем отсутствие электропроводности в перпендикулярном направлении. У графита невысокая твердость из-за большой длины Ван-дер-Ваальсовых связей, которые связывают гексагоны параллельных слоев.

Прочность химической связи в плоскости гексагонов очень высокая (716 кДж/моль), что сравнимо с прочностью связей в алмазе (704 кДж/моль) и значительно больше прочности связи между слоями гексагонов (17 кДж/моль).

Такое строение приводит к анизотропии физических свойств графита в направлениях, параллельном и перпендикулярном слоям гексагонов.

Это показывает, что графит в плоскости гексагонов можно приближенно описывать как плоскую молекулу бесконечных размеров, прочность связей в которой больше прочности связей в алмазе. Графит является молекулярным кристаллом в одном направлении и связанным межмолекулярными (ван-дер-Ваальсовыми) силами в другом. По этой причине графит мажется, за счет отщепления чешуек, состоящих из отдельных слоев гексагонов.

Электрические свойства графита также соответствуют рассматриваемой модели его строения. В графите слои гексагонов обладают металлическими свойствами и поэтому графит обладает высокой удельной электропроводностью и теплопроводностью в направлениях плоскости гексагонов, но является очень плохим проводником в направлении, перпендикулярном этим плоскостям. Плохая проводимость в этом направлении связана с тем, что требует переноса электронов или тепла от одной системы π -орбиталей к другой системе. Экспериментальные исследования электропроводности и теория молекулярных орбиталей показывают, что такой процесс переноса электронов происходит с большим трудом.

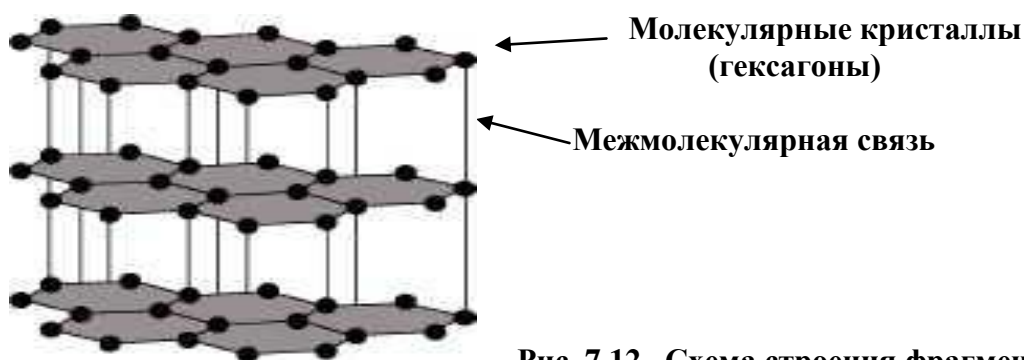


Рис. 7.12. Схема строения фрагмента кристалла графита

Таким образом, графит является молекулярным кристаллом в одном направлении и ковалентным (в плоскости гексагонов) в другом.

Так как расстояние между слоями графита достаточно велико, то между ними могут внедряться другие атомы или молекулы и при этом образуются соединения, называемые *соединениями внедрения* или *клатратами*.

Примерами таких соединений являются фториды графита или лития CF_x и CLi_x , в которых атомы фтора и лития внедрены между слоями решетки графита и при этом появляются новые полезные свойства веществ.

α - и β - Карбины. Путем окислительной конденсации ацетиленов в 1963 г. в СССР получена новая модификация углерода, состоящая из ацетиленовых фрагментов $.. - C \equiv C - C \equiv C - ..$ (α - карбин), которую можно считать линейным полимером углерода. α - Карбин – черный мелкокристаллический порошок, проявляющий полупроводниковые свойства.

Другой линейный полимер углерода – β - карбин или поликумулен имеет следующую структуру: $... =C = C = C = C = ...$. При нагревании до $800^\circ C$ карбины превращаются в графит. В химическом отношении карбины более активны, чем графит.

7.3. ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ

В конце XX века был открыт новый класс органических соединений, который к настоящему времени находит все большее и большее применение в промышленности. **Фуллерены** – углеродные молекулы с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три связи друг с другом [45-47]. Впервые фуллерены C_{60} и C_{70} были синтезированы в 1985 г. Х. Крото и Р. Смолли из графита под действием мощного лазерного пучка (Нобелевская премия по химии, 1996 г).

Атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сферы или сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Примеры низших фуллеренов приведены на рис. 7.13. Фуллерены с количеством атомов более 70, например, C_{76} , C_{78} , C_{84} называют высшими фуллеренами.

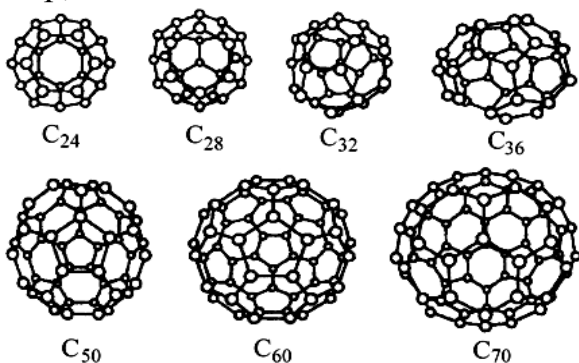


Рис. 7.13. Примеры фуллеренов

Фуллерены с $n < 60$ оказались неустойчивыми, хотя из чисто топологических соображений наименьшим возможным фуллереном является правильный додекаэдр C_{20} . Молекулы высших фуллеренов C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} , так же, как и C_{60} имеют форму замкнутой поверхности.

Вслед за открытием фуллеренов C_{60} и C_{70} , при исследовании продуктов, получаемых при сгорании графита в электрической дуге или лазерном луче, были обнаружены частицы, состоящие из шестичленных колец углерода, имеющие правильную форму и размеры от десятков до сотен нанометров, которые представляют собой замкнутые структуры, подобные фуллеренам, но значительно превышающие их по размерам. В отличие от фуллеренов они могут содержать несколько слоев. Такие многослойные структуры получили названия “луковичных структур”.

Сложные луковичные структуры могут даже и не иметь симметрии. Большие куски этих гигантских фуллеренов графитизированы, а расстояние между слоями близко к расстоянию между углеродными слоями в графите.

Подобные структуры формируются путем последовательного образования фуллеренов от низших к высшим и, в конечном итоге, каждая низшая структура оказывается вложенной в более высокую по числу атомов углерода структуру. Получается структура, напоминающая матрешку, состоящую из молекул C_{60} , C_{240} , C_{960} , C_{1500} , C_{2160} , C_{2940}, (рис.7.14).

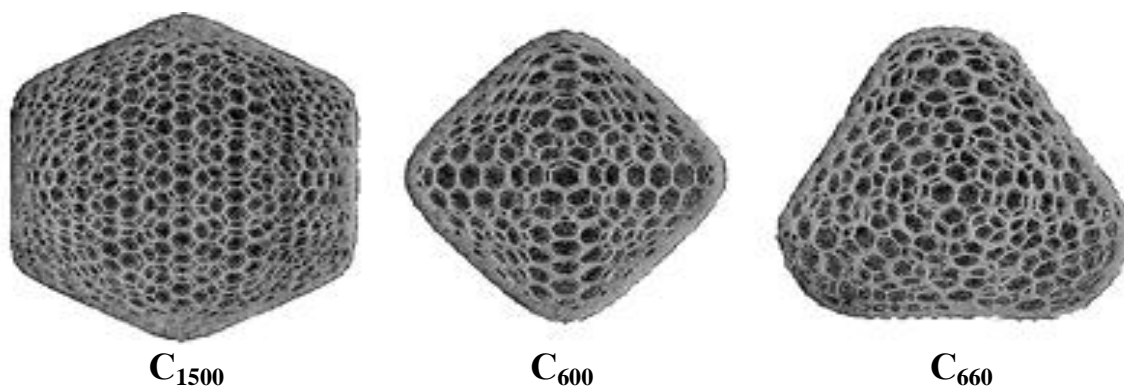


Рис. 7.14. Гигантские фуллереновые структуры различных симметрий

Молекула C_{60} обладает наиболее высокой среди фуллеренов симметрией и наибольшей стабильностью. Каждый атом углерода в молекуле расположен в вершинах двух гексагонов и одного пентагона. По этой причине, как в графите и в бензоле, валентные электроны каждого атома находятся в sp^2 -гибридизованных состояниях.

В противоположность алмазу и графиту, **фуллерен является новой формой углерода по существу**. Молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые запрещены природой для неорганических соединений. Поэтому следует признать, что молекула фуллерена является органической молекулой, а кристалл, образованный такими молекулами (называется **фуллерит**), – это молекулярный кристалл (рис. 7.15), являющийся связующим звеном между органическим и неорганическим веществом.

Из правильных шестиугольников легко выкладывается плоская поверхность, однако ими не может быть сформирована замкнутая поверхность. Для этого необходимо часть шестиугольных колец разрезать и из разрезанных частей сформировать пятиугольники. В фуллерене плоская сетка шестиугольников (графитовая сетка) свернута и сшита в замкнутую сферу. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники.

Образуется структура – усеченный икосаэдр, где каждая вершина этой фигуры имеет трех ближайших соседей. Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода. Все атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью.

Кристаллический фуллерен, названный *фуллеритом*, имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), в которой между молекулами C_{60} в кристалле существует слабая связь Ван-дер-Ваальса. Методом ядерного магнитного резонанса было доказано [46,47], что при комнатной температуре молекулы C_{60} , вращаются вокруг собственной оси с частотой ~ 1000 Гц. При понижении температуры вращение молекул замедляется.

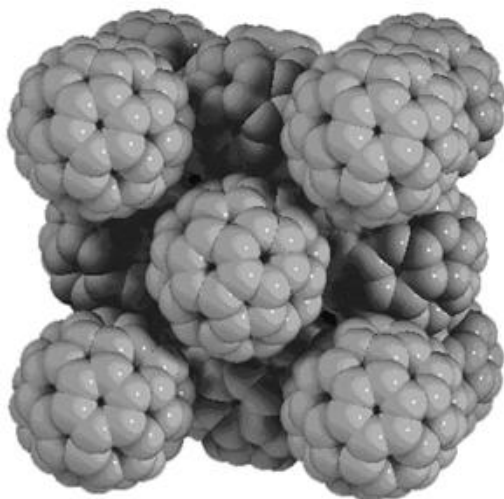


Рис. 7.15. Структура и кристаллы фуллерита C_{60}

Отсюда ясно, что при наличии жестких локализованных связей в решетке, вращение ее отдельных фрагментов относительно других молекул было бы невозможным. Это доказывает, что связи между молекулами в кристалле фуллерита слабые.

Углеродные каркасные структуры - это большие, а иногда и гигантские молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Можно говорить, что углеродные каркасные структуры - это новая аллотропная форма углерода. К разновидности каркасных структур углерода относятся, например, нанотрубки и графен.

Углеродные нанотрубки - протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, которые состоят из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей одноатомной толщины (графенов), заканчивающихся обычно полусферической головкой. По данным электронной микроскопии, многослойные углеродные нанотрубки представляют собой вложенные друг в друга цилиндры, образованные графитовыми слоями. Впервые нанотрубки были получены в 1991 г. японцем Идзимо при электродуговом испарении графита в атмосфере аргона.

Нанотрубки имеют очень высокую прочность – гипотетически нанотрубки, «свёрнутые» в канат толщиной в человеческий волос способны выдержать груз весом до 20 тонн.

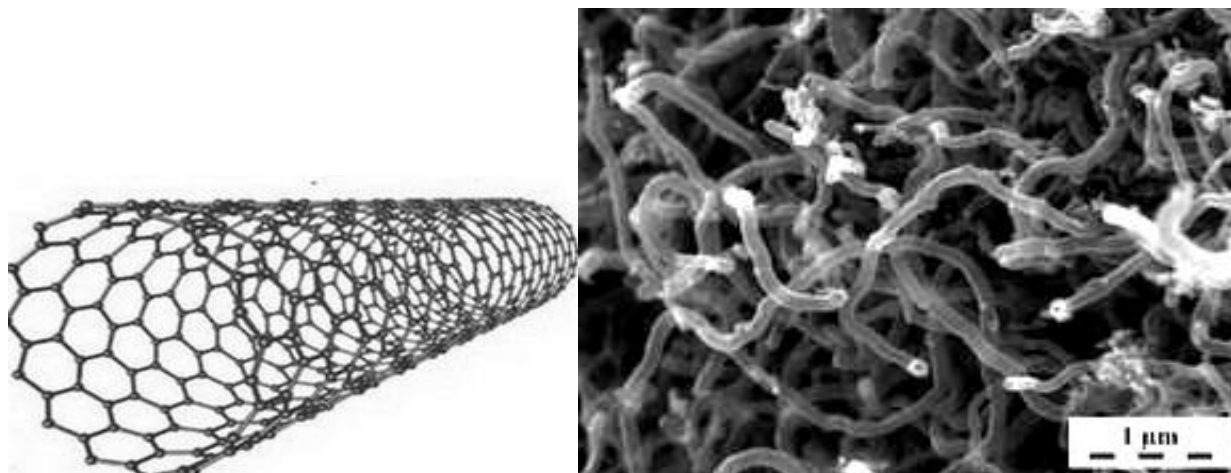
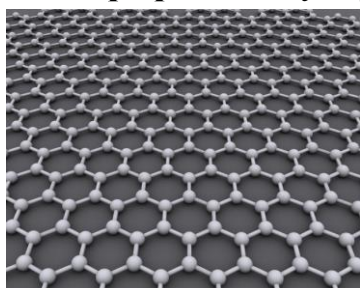


Рис. 7.16. Структура и электронно-микроскопический снимок углеродных нанотрубок

В настоящее время создан эластичный материал из углеродных нанотрубок, сохраняющий свои механические свойства в диапазоне температур - от минус 200 до +1000 °С. Учитывая, что это легкий и прочный материал, то для него открываются широкие перспективы использования в конструкциях космических кораблей, авиации, глубоководных аппаратах, скафандрах и заменить собой металлические материалы, работающие в экстремальных условиях.

Графен - двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Графен считается самым прочным материалом на Земле. Он проводит электрический ток и при этом практически прозрачен. Последнее свойство делает графен удачным материалом для создания сенсорных дисплеев и, как полагают исследователи, в недалеком будущем появится новый класс графеновой электроники с толщиной транзисторов до 10 нм.



7.4. p – МЕТАЛЛЫ И ПОЛУМЕТАЛЛЫ

Элементы с нечетко выраженными металлическими свойствами (например, Bi, As, Se) обычно имеют сложное кристаллическое строение, что отчасти происходит за счет замены металлической связи обычными ковалентными гомеополлярными. У некоторых из этих элементов одни атомы связаны гомеополлярными связями, а другие - металлическими.

При взаимодействии p - атомов по ковалентному типу атом стремится сформировать со своими партнерами восьмиэлектронную оболочку (октет), которая обладает наибольшей устойчивостью. На основании этого Юм-Розери [48] было предложено правило $8 - N$. Здесь N – номер группы, к которой принадлежит элемент в Периодической таблице элементов Менделеева. Правило $8 - N$ определяет, что каждый атом окружен восемью ближайшими соседями

в кристаллической решетке.

Например, бор является элементом III группы и по своим химическим свойствам не принадлежит ни к металлам, ни к неметаллическим элементам. Следуя правилу $8 - N$, бор должен иметь $KЧ = 8 - 3 = 5$ в кристаллической решетке. Действительно, основная структура кристаллического бора представляет собой икосаэдр, правильный 20-гранник с 12 вершинами и $KЧ = 5$ (рис. 7.17, а). Это показывает, что химическая связь в нем не является ни типично металлической, ни обычной ковалентной связью.

Известно несколько кристаллических модификаций бора. Для двух из них рентгеноструктурным анализом удалось полностью определить кристаллическую структуру. Атомы бора образуют в этих структурах трёхмерный каркас подобно атомам углерода в алмазе. Этим объясняется высокая твёрдость бора. Однако строение каркаса в структурах бора гораздо сложнее, чем в алмазе. Основной структурной единицей в кристаллах бора служат икосаэдры (рис.7.17, а). Икосаэдры соединяются между собой как непосредственно (рис.7.17, б), так и посредством промежуточных атомов бора, не входящих в состав какого-либо икосаэдра (рис.7.17, в). При таком строении оказывается, что атомы бора в кристаллах имеют разные координационные числа: 4, 5 и 6, из которых основным является $KЧ = 5$. Так как на внешней оболочке атома бора находятся всего 3 электрона ($2s^2 2p^1$), на каждую присутствующую в кристалле бора связь приходится меньше двух электронов. В соответствии с современными представлениями, в кристаллах бора осуществляется особый тип ковалентной связи - многоцентровая связь с дефицитом электронов.

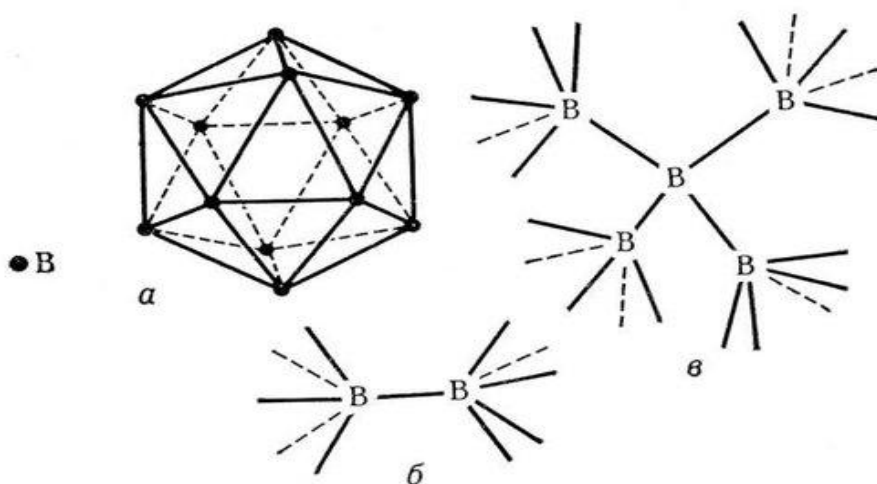


Рис. 7.17. Фрагменты структуры кристаллического бора

Алмаз, кремний, германий и серое олово являются элементами IV группы, поэтому координационное число их решеток должно быть $8 - 4 = 4$, что соответствует действительности, так как в большинстве своем все они имеют тетраэдрическую решетку, в которой каждый атом окружен четырьмя ближайшими соседями.

Мышьяк, фосфор, Sb и Bi принадлежат к V группе. Следовательно, координационное число их решеток должно быть равным трем, что подтверждается опытными данными. Их решетки имеют слоистую структуру, в каждом слое которой атом имеет только трех ближайших соседей (рис.7.18).

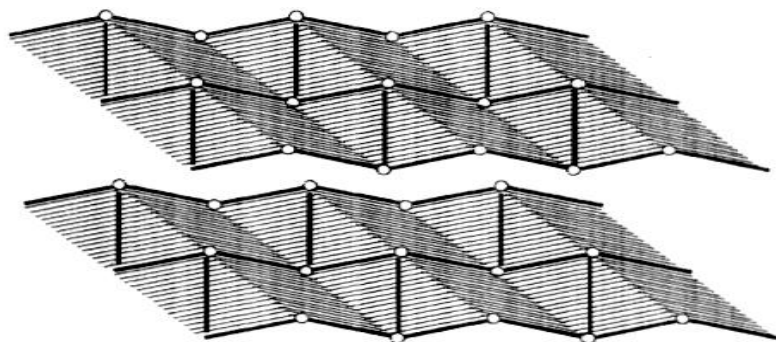


Рис. 7.18. Слоистая структура мышьяка, сурьмы и висмута

Элементы VIIA – группы (галогены), в соответствии с правилом $8 - N$, должны в кристаллах простых веществ иметь координационное число, равное единице, т.е. каждый атом может иметь лишь одного ближайшего соседа. Галогены за счет ковалентных связей образуют двухатомные молекулы, которые в твердом состоянии удерживаются слабыми силами Ван-дер-Ваальса и образуют молекулярные кристаллические структуры, например йод I_2 .

Благородные газы находятся в VIIIA – группе и согласно правилу $8 - N$, в кристаллах координационное число должно быть равно нулю. Действительно, в узлах кристаллических решеток благородных газов при низких температурах содержатся атомы, связанные между собой только силами Ван-дер-Ваальса.

7.5. КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

Твердый кристаллогидрат является солью, в которой содержится стехиометрическое количество воды ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) или другого растворителя, как, например, $LiClO_4 \cdot 4CH_3OH$ и $AlBr_3 \cdot C_6H_6$. Большая часть этой воды относится к одному из ионов соли. Например, ион Mg^{2+} в растворе связан с неопределенным количеством воды, но когда он кристаллизуется вместе с ионом сульфата, образуется гидрат сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Входящие в это соединение семь молекул воды представляют собой одну из составных частей твердого кристалла, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа.

Большинство солей в водном растворе диссоциируют на ионы, которые образуют с молекулами воды гидратные комплексы, которые нередко сохраняются при осаждении соли из раствора в виде кристаллогидратов.

Например, рентгеноструктурный анализ таких соединений, как $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, показывает, что в них содержатся комплексные ионы $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Na(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$.

Прочность связи кристаллизационной воды в отдельных кристаллогидратах различна. Многие из них теряют воду уже при комнатной температуре. Например, прозрачные кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ легко выветриваются на воздухе, теряют воду и рассыпаются в порошок. Наоборот, для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание.

Существует несколько типов кристаллогидратов, отличающихся количеством входящих в них молекул воды и характером ее связи в различных твердых веществах.

В катионных гидратах гидратная вода связана непосредственно с катионами. Например, в $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тип гидратации можно указать точнее, представив эти формулы в несколько ином виде, как аквакомплексы: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

В катионных гидратах связи между ионами кристалла и молекулами воды оказываются наиболее прочными. Многозарядные ионы, подобные Al^{3+} , Fe^{3+} и Ni^{2+} , чаще всего соединяются с шестью молекулами воды, образуя октаэдрические частицы (рис.7.19), которые входят в кристаллы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [33].

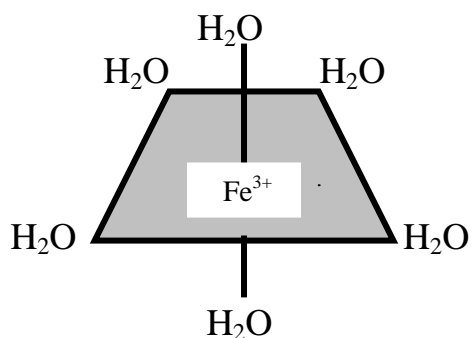


Рис.7.19. Октаэдрическая структура комплексного иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Анионные гидраты встречаются значительно реже. Например, в соединении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ одна из пяти молекул воды связана непосредственно с ионом SO_4^{2-} , т.е. вода может связывать аквакатион с анионом водородными связями, например, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4$.

Решеточные гидраты. В решеточных гидратах молекулы воды занимают определенные положения в кристаллической решетке и находятся в ней в стехиометрическом количестве, хотя они непосредственно не связаны ни с катионами, ни с анионами. При удалении гидратной воды, например, при нагревании, такие гидраты разрушаются, превращаясь в порошок.

В решеточных кристаллогидратах молекулы воды часто участвуют в образовании мостиковых связей. Так, в $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ион Li^+ , имеющий четыре свободные орбитали ($2s2p_x2p_y2p_z$) и большую плотность заряда за счет своего малого радиуса, окружен четырьмя атомами кислорода (два от OH – групп и два от молекул H_2O), обладающих двумя неподеленными парами электронов, которые и формируют связи $\text{Li} \square + : \text{O} = \text{Li} - \text{O}$. За счет этих связей образуется тетраэдрическая структура. Тетраэдры попарно соединены за счет атомов

кислорода OH – групп и кислорода молекул H_2O , образуя бесконечную цепь $(LiOH \cdot H_2O)_n$, которые связаны друг с другом за счет водородных связей.

Цеолитные гидраты. Цеолиты это алюмосиликаты, встречающиеся в природе или искусственно синтезированные. Их состав выражает формула $M_x \text{Э}_y \text{O}_{2y} \cdot nH_2O$, где $M = Ca, Na$, (реже Ba, Sr, K), $\text{Э} = Si$ и Al в переменном соотношении. Например, синтезированный из слитых вместе нагретых растворов $NaAlO_2$ и Na_2SiO_3 , цеолит имеет приближенную формулу $NaSiAlO_4 \cdot 2,3H_2O$.

Структура цеолита напоминает ряд «птичьих клеток», связанных друг с другом со всех шести сторон (рис. 7.20).

Каждая клетка открывается в соседнюю клетку отверстием, позволяющим небольшим молекулам воды и углеводородам проходить сквозь трехмерный каркас клеток. Благодаря этой особенности, структуры, подобные цеолитам, способны адсорбировать большие количества воды. Молекулы воды сравнительно слабо связаны с каркасом и адсорбированными на поверхности цеолита катионами, и поэтому могут свободно удаляться по каналам без разрушения связей каркаса - это и создает способность цеолита терять воду и набирать ее обратно. При удалении из них гидратной воды остается прочная каркасная структура, в которой образуются вакансии и полости.

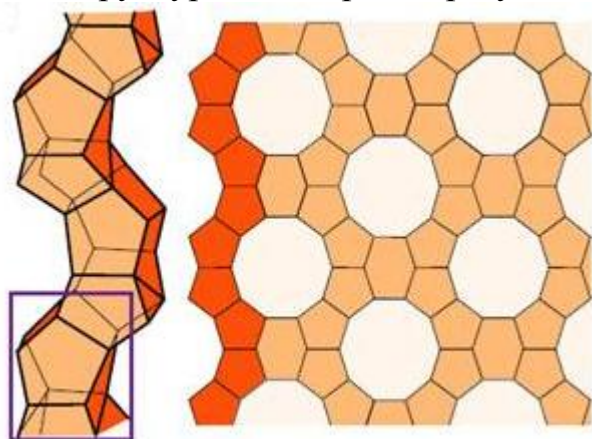


Рис.7.20.Схематическая структура цеолита

Цеолиты, благодаря своей особо рыхлой структуре, обладают двумя важными в практическом отношении свойствами. Одно из них состоит в том, что ионы металлов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} могут легко обмениваться. Например, если поместить натриевый цеолит в раствор, содержащий ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , то цеолит обменивает ионы натрия на ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} , находящиеся в растворе, и связывает их. Это свойство цеолитов применяется для устранения жесткости воды.

Другая важная особенность цеолитов заключается в том, что в зависимости от размеров каналов цеолита они могут избирательно адсорбировать те или иные вещества. Каждый адсорбирует только то вещество, молекулы которого могут проникнуть в каналы. Например, диаметр каналов шабазита $[Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O]$ равен $4,9 \text{ \AA}$, поэтому он может адсорбировать только молекулы диаметром меньше 5 \AA (например, метана, этана). Каналы кристаллов

фаязита $[\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ имеют диаметр 8-9 Å, в них могут адсорбироваться большие молекулы вплоть до изооктана.

Поскольку различные цеолиты имеют каналы, различающиеся диаметром, то они могут адсорбировать молекулы, также отличающиеся друг от друга по размерам. С помощью набора цеолитов можно разделять молекулы по их размерам так, как просеивается песок на ситах по размерам песчинок.

Глава 8. СВЯЗЬ В ИОННЫХ И КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Рассмотрим силы, которые удерживают вместе атомы в кристалле. Связь между атомами обеспечивается электростатическими силами и силами, имеющими квантово-механическую природу (ковалентная, донорно-акцепторная связь).

Для существования стабильных связей между атомами в кристалле необходимо, чтобы полная энергия кристалла – кинетическая плюс потенциальная – была меньше полной энергии такого же количества свободных атомов, удаленных друг от друга на бесконечные расстояния:

$$E_{\text{кр}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} < \sum E_{\text{ат}} \quad (8.1)$$

Разность этих двух энергий называется энергией химической связи $E_{\text{св}}$ (энергией связи):

$$E_{\text{св}} = \sum E_{\text{ат}} - E_{\text{кр}} \quad (8.2)$$

Величина этой энергии варьируется от 0,1 эВ/атом в кристаллах благородных газов и до 7 эВ/атом и более в некоторых ковалентных и ионных соединениях, а также в большинстве металлов.

8.1. СВЯЗЬ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ионные кристаллы - это кристаллы, в которых сцепление частиц обусловлено преимущественно ионными химическими связями. Ионные кристаллы состоят из положительных и отрицательных ионов, которые могут быть как простыми, так и сложными, например, кристаллы Na^+Cl^- и $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$ Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет кулоновского притяжения разноименно заряженных ионов, которое сильнее, чем кулоновское отталкивание одноименных ионов. Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам, характерным для инертных газов. В связи с тем, что ионная связь - ненасыщенна и ненаправленна, ионная решетка характеризуется высокими координационными числами (КЧ = 6 и 8).

Например, нейтральные атомы Li и F имеют электронные термы: Li – $1s^2 2s^1$, а F – $1s^2 2s^2 2p^5$, в тоже время в кристалле LiF однократно заряженные ионы имеют электронные конфигурации, характерные для атомов гелия

и неона: $\text{Li}^+ - 1s^2$, $\text{F}^- - 1s^2 2s^2 2p^6$. Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и распределение заряда в них сферически симметрично. Поэтому можно ожидать, что и распределение заряда каждого иона в ионном кристалле будет приближенно сферически симметричным.

Этому представлению более всего соответствуют если не все, то по крайней мере, щелочно-галогидные соединения, т.е. соли, образуемые одним из щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) и одним из галогенов (фтор, хлор, бром, иод). Имеются доказательства того, что кристаллы этих солей действительно образованы положительными ионами металлов и отрицательно заряженными ионами галогенов. Самое прямое из них – данные рентгеноструктурного анализа, на основе которых рассчитывается распределение электронного заряда (рис.8.1 для случая NaCl).

При образовании ионного кристалла важен выигрыш в энергии, обусловленный кулоновским притяжением между положительными и отрицательными ионами. Рассмотрим в качестве примера хлорид натрия (NaCl). Чтобы оторвать внешний (валентный) электрон от атома Na, нужно затратить 5,14 эВ (равную энергии ионизации). Когда этот электрон присоединяется к атому Cl, получается выигрыш в энергии, равный 3,61 эВ (энергия сродства к электрону).

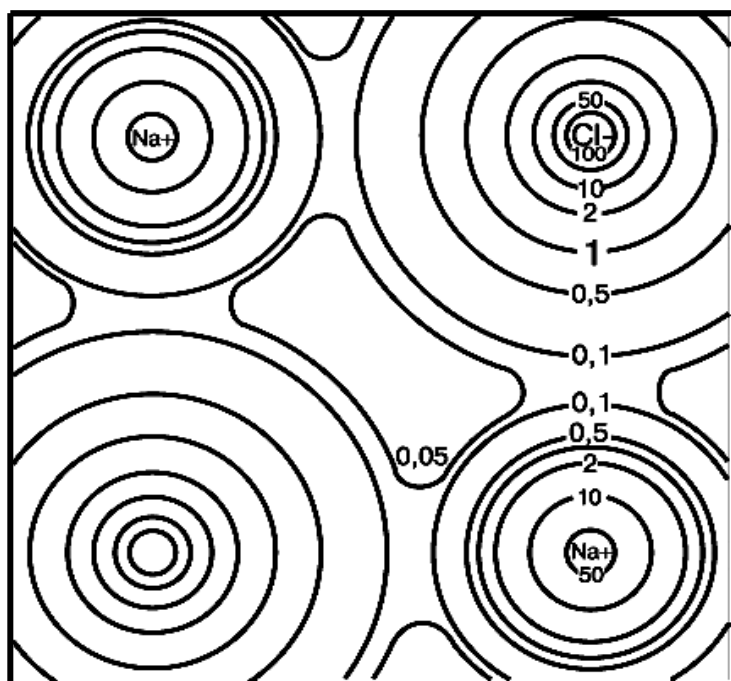


Рис.8.1. Распределение электронной плотности (цифры в %) в кристалле хлорида натрия, рассчитанное по данным рентгеновской дифракции

Таким образом, энергия, необходимая для перехода валентного электрона от Na к Cl, равна $(5,14 - 3,61) = 1,53$ эВ. Кулоновская же энергия притяжения между двумя возникшими ионами Na^+ и Cl^- при расстоянии между ними в кристалле, равном $2,18 \text{ \AA}$, составляет 5,1 эВ. Эта величина с избытком компенси-

рует полную энергию перехода электрона и приводит к понижению полной энергии системы ионов по сравнению с аналогичной системой свободных атомов. В этом основная причина того, что щелочно-галогидные соединения состоят именно из ионов, а не атомов.

Вычисления энергии ионных кристаллов на самом деле много сложнее, чем это может показаться из проведенных ранее рассуждений. Но, по крайней мере, для щелочно-галогидных кристаллов наблюдается хорошее согласие между теоретическим и экспериментальными значениями энергии связи.

Ионные кристаллы могут состоять как из одноатомных, так и из многоатомных ионов. Примеры ионных кристаллов первого типа - кристаллы галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов, образованные положительно заряженными ионами металла и отрицательно заряженными ионами галогена (NaCl , CsCl , CaF_2 , LiF , см. рис. 8.2). Примеры ионных кристаллов второго типа - нитраты, сульфаты, фосфаты, силикаты и другие соли этих же металлов, где отрицательные ионы кислотных остатков состоят из нескольких атомов, например, NH_4NO_3 .

Форма кристаллической решетки должна соответствовать минимальной потенциальной энергии кристалла, и обусловлена совокупностью сил, обеспечивающих химическую связь в кристалле, преобладающий тип которой зависит от электроотрицательностей, энергии сродства к электрону и радиусов элементов ее составляющих.

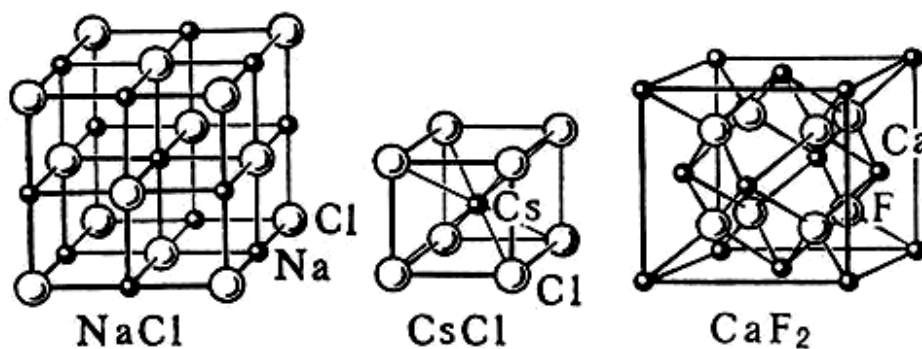


Рис. 8.2. Типичные решетки некоторых ионных кристаллов

В ионных кристаллах на достаточно больших расстояниях друг от друга преобладает кулоновское притяжение разноименно заряженных ионов. При сближении этих ионов начинают проявлять себя силы отталкивания, обусловленные сближением и отталкиванием электронных оболочек этих ионов.

Твердые тела в зависимости от природы в той или иной мере всегда деформируются при наложении соответствующих сил. По мере увеличения сжатия сопротивление ему кристалла быстро растет. Значит, ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения друг с другом.

Перечислим вклады в потенциальную энергию ионного кристалла по мере их значимости:

- кулоновское притяжение ионов разного знака;
- кулоновское отталкивание ионов одного знака;
- квантово-механическое отталкивание при перекрытии электронных облаков;
- Ван-дер-Ваальсово притяжение между ионами.

Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическая энергия (два первых пункта), наименьший вклад (1-2 %) – энергия Ван-дер-Ваальса (табл.8.1).

Таблица 8.1

Вклады различных взаимодействий в энергию ионных кристаллов, кДж/молекула

Кристалл	Кулоновская энергия	Энергия отталкивания	Энергия Ван-дер-Ваальсова притяжения
LiF	-1197	183	- 5,4
LiCl	-936	112	- 15,4
LiBr	-869	97	- 13,5
LiI	-791	77	- 15,4

Ионные соединения (например, хлорид натрия NaCl) твердые и тугоплавкие от того, что между зарядами их ионов ("+" и "-") существуют мощные силы электростатического притяжения. Отрицательно заряженный ион хлора притягивает не только "свой" ион Na⁺, но и другие ионы натрия вокруг себя. Это приводит к тому, что около любого из ионов находится не один ион с противоположным знаком, а несколько.

Фактически, около каждого иона хлора располагается шесть ионов натрия, а около каждого иона натрия - шесть ионов хлора. Такая упорядоченная упаковка ионов называется **ионным кристаллом** (рис.8.2). Видно, что ближе к выбранному иону оказываются ионы противоположного знака. Такое расположение дает выигрыш в электростатической энергии по сравнению с ионами, удаленными друг от друга.

Если в кристалле выделить отдельный атом хлора, то среди окружающих его атомов натрия уже невозможно найти тот, с которым хлор вступал в реакцию. Притянутые друг к другу электростатическими силами, ионы крайне неохотно меняют свое местоположение под влиянием внешнего усилия или повышения температуры. Но если температура очень велика (примерно 1500°C), то NaCl испаряется, образуя двухатомные молекулы. Это свидетельствует о том, что химическое связывание никогда не выключается полностью.

Рассчитаем выигрыш в электростатической энергии и связанную с ним энергию связи ионов в кристалле. В таких расчетах рассматривают потенциальную энергию парного взаимодействия двух ионов с зарядами z_1e и z_2e , расположенными на расстоянии r друг от друга

$$U = - (z_1 \cdot z_2 \cdot e^2) / r \quad (8.3)$$

При постепенном сближении ионов и уменьшении r начинают проявлять себя силы отталкивания, которые обусловлены взаимопроникновением электронных оболочек. Отталкивание очень быстро возрастает, а его энергия изменяется по закону

$$U_{\text{отт}} = a/r^n, \quad (8.4)$$

где a и n - постоянные.

В условиях равновесия силы отталкивания уравновешиваются силами кулоновского притяжения, и суммарная энергия молекулы становится равной

$$U = - (z_1 \cdot z_2 \cdot e^2) / r + a/r^n \quad (8.5)$$

Равновесное расстояние r_0 получают, приравняв к нулю производную dU/dr :

$$r_0 = (na/z_1 z_2 e^2)^{1/(n-1)} \quad (8.6)$$

Отсюда получаем постоянную a :

$$a = z_1 z_2 e^2 (r_0^{(n-1)} / n) \quad (8.7)$$

Следовательно, для молекул, состоящих из двух многовалентных ионов, энергия кулоновского взаимодействия рассчитывается по формуле:

$$U_0 = - (z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / r_0) \cdot [1 - (1/n)], \quad (8.8)$$

где z_1 и z_2 - зарядности взаимодействующих ионов, обычно $n \geq 9$ – коэффициент борновского отталкивания, который зависит от природы ионов, r_0 – меж-ионное расстояние.

Первое слагаемое в этом уравнении $- (z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / r_0)$ описывает энергию кулоновского притяжения, а второе слагаемое $(z_1 \cdot z_2 \cdot e^2 / r_0) \cdot (1/n)$ описывает отталкивание разноименных ионов из-за перекрытия их электронных облаков.

Энергия кристаллической решетки любого ионного кристалла может быть вычислена теоретически [49,50]. Для этого выбирают один из ионов и суммируют энергии парного взаимодействия выбранного иона и ближайших соседей, более удаленных соседей и так далее. При расчете считают кристалл очень большим и пренебрегают поверхностными эффектами. Вычисленная сумма даст энергию связи выбранного иона в кристалле. При расчете энергии решетки ионного кристалла каждую взаимодействующую пару разноименных ионов нужно считать только один раз. Впервые уравнение для вычисления энергии кристаллических ионных решеток было получено Борном:

$$U_0 = (a \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot N_0 \cdot e^2 / r_0) \cdot [1 - (1/n)] \quad (8.9)$$

Как видно, уравнение (8.8) отличается от (8.9) множителями a и N_0 . Величина a называется *константой Маделунга*. Множитель N_0 – число Авогадро, которое введено в уравнение для пересчета энергии на моль вещества. Введение константы Маделунга обусловлено тем, что в кристаллической решетке в отличие от ионной молекулы каждый ион взаимодействует не с одним ионом противоположного знака, а с большим количеством положительных и отрицательных ионов, находящихся на различных расстояниях от рассматриваемого иона. Этот коэффициент зависит от типа решетки (табл.8.2) [35]. Расчеты, выполненные по такой схеме, дают весьма точные значения энергии связи и параметра решетки.

Таблица 8.2

Коэффициенты Маделунга a для некоторых типов кристаллических решеток

Структурный вид	Формула	Кристаллическая решетка	Координационное число	a
Хлорид натрия	NaCl	Кубическая плотнейшая	Na – 6; Cl – 6	1,7475
Хлорид цезия	CsCl	Объемноцентрированная	Cs – 8; Cl – 8	1,763
Сфалерит	ZnS	Кубическая плотнейшая	Zn – 4; S – 4	1,638
Вюрцит	ZnS	Гексагональная	Zn – 4; S – 4	1,641
Фторид кальция	CaF ₂	Структура флуорита	Ca – 8; F – 4	2,520
Рутил	TiO ₂	Структура рутила	Ti – 6; O – 3	2,408

Из табл. 8.2 следует, что коэффициенты Маделунга больше единицы и образование кристалла из ионов, согласно уравнению (8.9), сопровождается выделением значительного количества энергии.

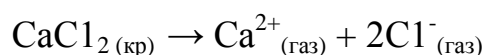
А.Ф. Капустинским было предложено более простое уравнение, позволяющее упростить расчет энергии связи, не снижая точности получаемых величин:

$$U_0 = (A \cdot z_k \cdot z_a \cdot \Sigma n) / (r_k + r_a), \quad (8.10)$$

где $A = 256,1$ – постоянная величина; Σn – число ионов, входящих в формулу соли (например, для CaCl₂ $\Sigma n = 3$), z_k и z_a – зарядности катиона и аниона; r_k и r_a – их радиусы. Из данных по энергиям кристаллических решеток величина A была найдена равной 256,1, если выразить U_0 в ккал/моль, а r – в Å°.

Расчеты по уравнению Капустинского чрезвычайно просты, и оно широко используется в самых различных областях науки.

U_0 в уравнениях (8.9) и (8.10) характеризует тепловой эффект реакции разрушения кристаллической решетки до ионов в состоянии идеального газа, например:

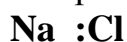


Ионные кристаллы чрезвычайно прочны. Их прочность сравнима или в несколько раз превышает энергию решетки очень прочного металла - вольфрама (837 кДж/моль) (см. табл. 8.3).

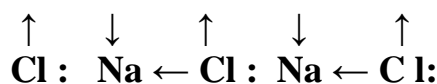
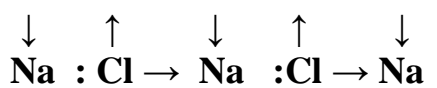
Характерной особенностью молекул с ионной связью является их склонность к ассоциации, энергия которой имеет тот же порядок величины, что и энергия обычных химических связей [32]. Например, энергия связи в единичной молекуле NaCl равна 408 кДж. При димеризации молекул ($2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{Cl}_2$) дополнительно выделяется 192 кДж, а при тримеризации ($3\text{NaCl} = \text{Na}_3\text{Cl}_3$) - дополнительно еще около 334 кДж.

Очевидно, оставшаяся доля связи кристаллической решетки обусловлена ассоциацией молекул и уже энергия тетрамеризации ($408 + 334 = 742$ кДж) приблизительно равна энергии решетки бесконечного кристалла NaCl ($E_{\text{реш}} = 774$ кДж). Это свидетельствует о том, что ряды взаимодействий между ионами или отдельными молекулами NaCl в кристалле оказываются быстро сходящимися.

Из этих данных следует, что энергия образования связи в молекуле NaCl составляет ~ 53 % от энергии решетки кристалла, а при тетрамеризации почти 100 %. В димере NaCl натрий и хлор связаны посредством двух ковалентных гетероатомных полярных связей и двух донорно-акцепторных связей:

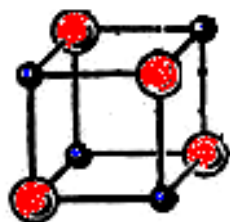


↑ ↓ , где стрелочки (↑ и ↓) означают связывающие электроны донорно-акцепторной связи, а двоеточие (:) обозначает связывающие электроны ковалентных гетерополярных связей. Согласно этой схеме, внешняя оболочка атома натрия в Na_2Cl_2 содержит четыре электрона, тогда так внешняя оболочка хлора восемь электронов. То есть внешняя оболочка натрия заполнена только наполовину. Следовательно, могут образоваться еще две донорно-акцепторные связи с хлоридом натрия по схеме:



Из электростатики известно, что системы, составленные только из разноименно заряженных частиц, неустойчивы. Кристалл NaCl очень прочный ($E_{\text{реш}} = 774$ кДж), что обеспечивается наличием химических связей.

В представленной схеме натрий связан с четырьмя атомами хлора тремя донорно-акцепторными связями и одной ковалентной гетерополярной связью. Представленная на схеме элементарная ячейка кристалла NaCl (куб) является образцом тетрамеризации молекул, энергия которой практически не отличается от энергии кристаллической решетки бесконечного кристалла (разница составляет ~ 4 %).



Cl Na

Из данных табл. 8.3 следует, что вклад энергии парных взаимодействий $Kat - An$ в энергию кристаллической решетки весьма значителен и колеблется в пределах от 51% для KI до 68 % для CsCl.

С ростом заряда катиона и (или) аниона энергия связи ионного кристалла растет (сравни CsCl - 646 кДж и CaCl₂ - 2240 кДж). В рядах: CsF, CsCl, CsBr, CsI; CaF₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂; ZnF₂ и ZnCl₂; KCl, KBr и KI, энергия решетки ионного кристалла уменьшается с ростом радиуса аниона и длины химической связи.

Таблица 8.3

Энергия решетки некоторых ионных кристаллов ($U_{\text{реш}}$) и энергия связи в изолированной молекуле А-В (E_{A-B}) и процент вклада парных взаимодействий (ВПВ)

Соединение	E_{A-B} , кДж/моль	$U_{\text{реш}}$, кДж/моль	ВПВ % вклада	Соединение	$U_{\text{реш}}$, кДж/моль
LiF	577	1024	56	MgF ₂	2920
NaCl	408	774	53	CaF ₂	2620
KCl	433	730	59	CaCl ₂	2240
KBr	380	678	56	CaBr ₂	2123
KI	325	632	51	CaI ₂	2036
CsF	337	748	45	BaF ₂	2315
CsCl	443	646	68	ZnF ₂	3001
CsBr	389	631	62	ZnCl ₂	2684
CsI	337	602	56	BeO	4530
Средний процент вклада ВПВ = 56 %					

Многие ионные кристаллы содержат в своем составе многоатомные ионы, такие, как SO₄²⁻, NO₃⁻, [HgI₄]²⁻, [Cu(NO₃)₄]²⁺, [AlF₆]³⁻ и другие. В то время как связи между частицами, образующими кристаллическую решетку, являются ионными, внутри сложных ионов атомы, как правило, соединены ковалентной связью. Поскольку сложные ионы имеют большие размеры, то при равенстве зарядов силы взаимодействия частиц в решетке, содержащей многоатомные ионы, обычно значительно слабее, чем в решетке, состоящей из одноатомных ионов.

8.2. СВЯЗЬ В КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Проблема теоретического расчета энергии ковалентной связи очень сложна, так как она сталкивается с трудностями решения квантово-механической задачи многих частиц. Поэтому до сих пор весьма распространены остаются различные эмпирические методы оценки энергии ковалентной связи [50].

Ковалентная связь является пространственно ориентированной и образуется за счет взаимодействия между двумя электронами в условиях, когда эти

электроны обобществлены парой соседних атомов. Электроны в такой паре должны иметь противоположно направленные спины, а кулоновская энергия, зависящая от взаимной ориентации спинов, называется *обменной энергией*.

Для оценки энергии и силовых констант ковалентных связей достаточно хорошее приближение дают полуэмпирические зависимости энергии решетки, причем силы притяжения удовлетворительно описываются выражением вида $F_{\text{прит}} = ar^{-m}$, где $m = 4$. При уменьшении межатомного расстояния r и переходе его значений через равновесное положение r_0 резко возрастают короткодействующие силы отталкивания $F_{\text{отт}} = br^{-n}$, где $n = 6 - 9$. В целом потенциальная энергия ковалентной связи равна

$$U(r) = -ar^{-m} + br^{-n} \quad (8.11)$$

Вместо степенной функции отталкивания, часто используют экспотенциальный вид этой функции:

$$U(r) = -ar^{-m} + C \cdot \exp(-\alpha r), \quad (8.12)$$

где C - и α – константы.

Ковалентная связь – достаточно сильная связь, зависящая от количества обобществленных электронов и размеров составляющих кристаллическую решетку атомов. Энергия решетки ковалентных кристаллов лежит в широких пределах $E = 200 - 700$ кДж/моль.

Часто бывает важным оценить, в какой степени данная связь является ионной или ковалентной. Для оценки степени ионности кристаллов Δu Полинг использовал понятие электроотрицательности элементов, т.е. смещение центра тяжести электронного облака в сторону одного из атомов с учетом формального заряда ионов, составляющих кристалл (см. табл. 8.4):

$$\Delta u = 1 - \Delta c = 1 - \exp[-0,25 \cdot (\Delta \text{ЭО})^2] \quad (8.13)$$

Уравнение (8.13) отражает тот факт, что при увеличении $\Delta \text{ЭО}$ растет степень ионности связи Δu и уменьшается степень ее ковалентности Δc .

Уравнение (8.13) можно применять и для ковалентных кристаллов, в которых первое координационное число, определяемое ближайшим окружением атомов, совпадает с формальной валентностью, т.е. каждая из этих связей образована парой электронов.

Например, в нитриде бора BN со слоистой структурой типа графита КЧ = 3, как и валентности В и N, которые также равны трем. Тогда получим следующую оценку степени ионности связи в этом кристалле:

$$\Delta u (\text{BN}) = 1 - \exp[-0,25 \cdot (\Delta \text{ЭО})^2] = 1 - \exp[-0,25 \cdot (3 - 2)^2] = 0,21.$$

Отсюда следует, что связь в BN со структурой графита имеет 21 % ионного характера.

В кристаллах, где ионная связь проявляет себя в большей степени, координационное число обычно больше формальной валентности и электронные пары делокализованы. Для подобных случаев уравнение (8.13) дает лишь нижнюю границу степени ионности связи. Чтобы внести соответствующие поправки Полинг предположил, что степень делокализации электронов пропорциональна прочности (или кратности) связи $s = z/\nu$, где s – степень делокализации электронов, z – валентность, а ν – координационное число. Тогда уравнение (8.13) принимает вид:

$$\Delta u = 1 - (z/\nu)\exp [-0,25 \cdot (\Delta \text{ЭО})^2] \quad (8.14)$$

В табл. 8.4 приведены данные ионности связи в молекулах и кристаллах в зависимости от разности ЭО составляющих их элементов.

Тогда для кристалла VN со структурой аламаза и тетраэдрического окружения обоих атомов $z/\nu = 3/4$, что по расчетам дает степень ионности связи в кристалле $\Delta u = 0,42$. (см. табл.8.5).

В теории Полинга принято во внимание, что ЭО в кристалле зависит от степени окисления иона: например, для Mn ЭО изменяется от 1,4 до 2,5 при изменении его формальной степени окисления от II до VII. Для Ru (II) ЭО = 1,4, а для Ru (IV) ЭО = 2,2; для (II) металлов Rh, Pd, Os, Ir, Pt – ЭО \approx 1,5, а для (IV) металлов Rh, Pd, Os, Ir, ЭО = 2,1. По этой причине, для определения степени ионности связи в кристалле сложных веществ необходимо брать значения ЭО для ионов в той степени окисления, в которой они находятся в данном соединении.

Таблица 8.4

Зависимость ионности связи (в %) от $\Delta \text{ЭО}$ в кристаллах

$\Delta \text{ЭО}$	Ионность связи в кристалле	$\Delta \text{ЭО}$	Ионность связи в кристалле	$\Delta \text{ЭО}$	Ионность связи в кристалле
0,1	4	1,1	39	2,1	66
0,2	8	1,2	42	2,2	69
0,3	12	1,3	45	2,3	71
0,4	16	1,4	48	2,4	73
0,5	20	1,5	51	2,5	77
0,6	23	1,6	54	2,6	81
0,7	26	1,7	57	2,7	85
0,8	29	1,8	59	2,8	88
0,9	32	1,9	61	2,9	91
1,0	36	2,0	64	3,0	94

Дж. Филлипсом в 1970 г. была развита полуэмпирическая теория ионности - ковалентности в диэлектрическом кристалле [53]. Теория Филлипса, основана на том, что все внешние (валентные) электроны атомов в кристаллах делокализованы и к ним применимы законы электронного газа или плазмы. Связь в кристалле в этом случае можно рассматривать как частично ионную (u)

и частично ковалентную (c) и которую можно описать волновой функцией

$$\Psi(r) = C_{\text{ков}} \Psi_{\text{ков}} + C_{\text{ион}} \Psi_{\text{ион}} \quad (8.15)$$

На основе квантово-механического анализа электронной структуры диэлектриков Филипс нашел, что степень ионности ϵ связана с шириной запрещенной зоны кристалла – диэлектрика E_g по уравнению:

$$\epsilon = E_{\text{gi}}^2 / (E_{\text{gc}}^2 + E_{\text{gi}}^2) = E_{\text{gi}}^2 / E_g^2 = C_{\text{ион}}^2 / E_g^2, \quad (8.16)$$

где E_g - ширина запрещенной зоны в диэлектрике; E_{gi} и E_{gc} - соответственно ионный и ковалентный вклады в ширину запрещенной зоны кристалла; $C_{\text{ион}}$ – ионный вклад за счет переноса заряда.

Из табл. 8.5 видно, что значения степени ионности, рассчитанные Полингом для некоторых кристаллов близки к значениям, рассчитанным с использованием теории Филлипса [50,53].

Сравнение степени ионности связи в молекулах со степенью ионности связи в кристаллах показывает, что величины Δu , определенные Полингом, и ϵ , определенные Филипсом, достаточно близки, что указывает на объективный характер поисков меры отклонения от предельного случая – чисто ионного типа связи.

Таблица 8.5

Степень ионности связи в кристаллах (Δu - по Полингу) и (ϵ - по Филлипсу)

Кристалл	Δu	ϵ	Кристалл	Δu	ϵ
C	0,00	0,00	InSb	0,25	0,32
Si	0,00	0,00	GaAs	0,26	0,34
Ge	0,00	0,00	CuCl	0,82	0,75
SiC	0,12	0,18	SrO	0,93	0,93
ZnO	0,59	0,62	AgCl	0,82	0,86
ZnS	0,59	0,62	RbI	0,92	0,95
ZnSe	0,57	0,68	MgO	0,88	0,84
CdS	0,59	0,69	MgS	-	0,79
BN _{алмаз}	0,42	0,256	KF	0,99	0,96
BN _{графит}	0,21	-	NaCl	0,94	0,94
SrO	0,93	0,93	BeO	0,81	0,60
KF	0,99	0,96	AlP	0,25	0,31

Из данных табл. 8.5 следует, что при взаимодействии металлов I и II групп с металлоидами, имеющими почти заполненные электронные оболочки (LiF, NaCl и RbF; MgO, MgS и MgSe), доминирующей при образовании кристалла является ионная связь. При взаимодействии атомов III, IV и V групп, превалирующей является ковалентная связь (SiC, AlP, InSb, GaAs). Это четко видно

из данных табл.8.6, где прослеживается постепенный переход от почти полностью ионного соединения к чисто ковалентному кристаллу кремния.

Таблица 8.6

Значения степени ионности связи по Филлипсу для некоторых кристаллов

Соединение	KF	MgO	CdS	GaAs	InSb	Si
ϵ	0,96	0,84	0,69	0,31	0,32	0,0

Из изложенного следует, что в реальных веществах (кроме простых веществ) все типы химической связи в чистом виде не встречаются. Это естественно, так как природа химической связи едина – это электростатическое взаимодействие электронов и ядер внутри и между атомами, сближенными на расстояние, когда возникает эффективное перекрывание электронных оболочек. Поэтому возможен непрерывный переход между всеми предельными случаями связи: ионной, ковалентной и металлической.

Глава 9. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

«Успех будет принадлежать металлургии той страны, инженеры которой сумеют усвоить идеи современной электронной теории металлов....»

В. Юм-Розери

Термин *металл* очень распространен и относится к элементам, которые проявляют перечисленные далее свойства:

1. *Плотная кристаллическая структура*
2. *Характерный металлический блеск*
3. *Высокая электрическая проводимость*
4. *Высокая теплопроводность*
5. *Уменьшение электрической проводимости с ростом температуры*
6. *Низкие значения потенциалов ионизации*
7. *Анизотропия свойств*
8. *Ковкость и тягучесть*
9. *Способность к образованию сплавов*

Физические свойства металлов меняются в очень широких пределах. Так, температура плавления изменяется от - 38,87 (Hg) до 3380 °C (W), плотность - от 0,531 г/см³ (Li) до 22,5 г/см³ (Os).

Металлы имеют высокую отражательную способность в видимой части спектра и непрозрачны даже в очень тонких пленках. Это означает, что структура металлов плотная и в единице объема содержится большое число атомов и свободных электронов.

Высокая тягучесть (способность вытягиваться в очень тонкую проволоку) и ковкость (способность деформироваться при ударе и прокатываться в тонкие листы) указывают на то, что плоскости кристаллических решеток металлов относительно легко сдвигаются одна относительно другой.

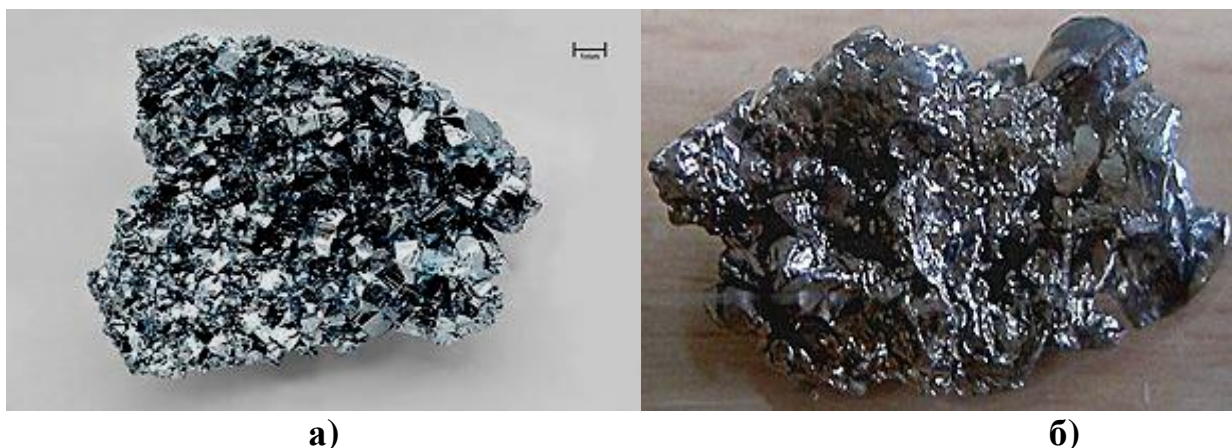


Рис. 9.1. Фотографии осмия (а) и бария (б)

В металле маловероятно существование ионных связей, так как все атомы в этом случае одного типа. Силы сцепления слишком велики, чтобы приписать их силам Ван-дер-Ваальса. Поэтому остается предположить наличие ковалентных связей. Однако в кристалле металла каждый атом обычно имеет восемь или двенадцать ближайших соседей, а это слишком много, чтобы образовались обычные ковалентные связи с обобществленной электронной парой. Отсюда следует, что в этом случае имеется новый тип связи – *металлическая связь*.

Атомы металлов имеют малые энергии ионизации и слабо удерживают свои внешние электроны, вследствие чего в кристаллической решетке металла какая-то часть электронов покидает атомы, образуя электронный газ, который обеспечивает его высокую отражательную способность, электропроводность, теплопроводность и ковкость.

Если бы ионы металлов в кристаллической решетке удерживались бы только свободными электронами, то все металлические системы были бы похожи: чем больше свободных электронов и меньше атомный радиус металла, тем в большей степени за счет электростатического притяжения «цементировались» бы ионы металла в узлах решетки и тем прочнее должен быть металл. На самом деле таких простых корреляций не наблюдается. Например, щелочные металлы легко теряют электроны, имеют высокую электропроводность, но они очень мягкие. Медь, серебро и золото также хорошо проводят электрический ток, но они на порядок тверже.

Не определяет прочность металла и тип кристаллической решетки. Так, в гранцентрированной кубической решетке кристалла меди каждый атом окружен 12-ю другими атомами. Медь достаточно твердый металл, имеет высокую температуру плавления $\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плотность $8,9\text{ г/см}^3$. В такую же решетку

кристаллизуются такие прочные и твердые металлы, как: γ -Fe, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Au. С другой стороны, Mg, Al и Pb, тоже имеют гранецентрированную кубическую решетку, но их, с трудом, но можно резать ножом, и они сильно отличаются по плотности и температурам плавления, например: Mg ($\rho = 1,74 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$); Pb ($\rho = 11,34 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 327 \text{ }^\circ\text{C}$).

Таким образом, тип кристаллической решетки, по-видимому, также не является определяющим фактором при формировании механических и физических свойств металлов.

9.1. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ

Энергетические состояния валентных (внешних) электронов под действием полей соседних атомов не остаются неизменными, а расщепляются в зоны, которые могут перекрываться. Это связано с тем, что при сближении двух одинаковых по природе атомов, имеющих одинаковые энергетические уровни (соответственно одинаковые квантовые числа) до расстояний, когда становится возможным перекрывание орбиталей, в соответствии с принципом Паули, энергетические подуровни одного атома должны отличаться по энергии от энергетических подуровней другого атома. Когда объединяются три атома - будет три расщепленных уровня. Когда образуется кристалл - из расщепленных уровней будет образована некоторая область разрешенных энергий, которая называется *зоной* (рис.9.2). При этом верхняя часть зоны располагается выше, чем начальный уровень в одиночном атоме. Нижняя часть зоны располагается ниже, чем начальный уровень.

Система уровней, занятых электронами, называется валентной зоной, так как в ней находятся валентные электроны атомов, а система верхних, вакантных уровней - зоной проводимости. Более подробно о ширине запрещенной зоны, а также о валентной зоне и зоне проводимости смотри в разделе п. 9.13.

В металлах отсутствует энергетическая щель между валентной (заполненных электронами МО кристалла) и зоной проводимости. Это облегчает переход электронов из валентной зоны в зону проводимости, что и объясняет высокую электропроводность, теплопроводность, непрозрачность и другие свойства металлов.

Рассмотрим с позиций зонной теории образование систем энергетических уровней (зон), исходя из атомных орбиталей атомов металла в металлическом кристалле. Для щелочных металлов (лития и натрия, не имеющих валентных p - и d - электронов) можно ограничиться рассмотрением s -АО атомов. На рис.9.2 продемонстрировано последовательное образование МО из двух, трех, четырех и $n \approx 10^{23}$ числа s -АО атомов лития.

Из каждого числа АО, в методе МО ЛКАО образуется равное количество МО. С увеличением числа АО различие по энергии между отдельными МО становится все меньше. По мере того, как число атомных орбиталей растет, уровни энергии МО сближаются до тех пор, пока они не превращаются в непрерывную зону энергетических уровней.

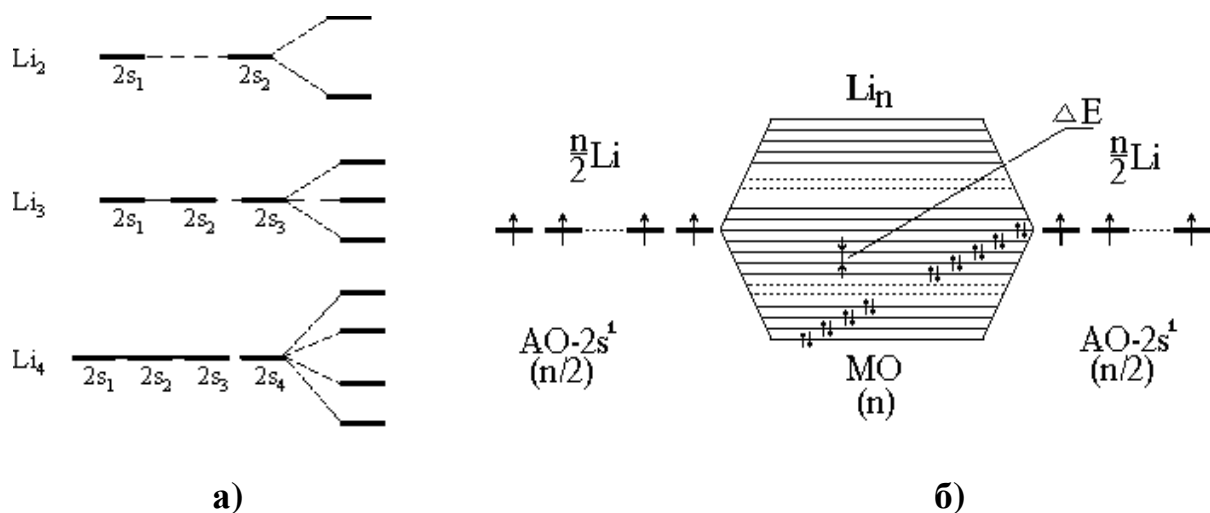


Рис. 9.2. Последовательное образование МО из двух, трех, четырех (а) и $n \approx 10^{23}$ (б) числа s -АО атомов лития

В теории МО кристалл металла можно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из n атомов. Если взять, например, $n/2$ атомов Li, имеющих по одному валентному электрону на одной атомной орбитали ($2s^1$) и $n/2$ других атомов Li, имеющих также по одному валентному электрону на каждой атомной орбитали ($2s^1$), то при их взаимодействии образуется n -МО (правый фрагмент рис.9.2). Так как на каждой МО может быть два электрона, то лишь половина МО будет занята. Разница в энергиях между соседними МО в щелочном металле (ΔE) чрезвычайно мала. По этой причине, поглощение кванта энергии вызывает возбуждение, и электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости; этим объясняется высокая электропроводность и подвижность электронов в этих металлах.

Реальная картина несколько сложнее и в образовании связей участвуют и p - АО. При сближении атомов друг с другом расщепляются не только заполненные ns - , но и свободные от электронов np - орбитали. В $2s$ - АО лития имеется один валентный электрон, а в $2p$ - АО электронов нет. Однако при сближении атомов, прежде всего $2p$ - АО одного атома войдут в соприкосновение внешними $2p$ - орбиталями другого атома, а только затем произойдет соприкосновение валентных электронов $2s$ - орбиталей. При сближении будет наблюдаться расщепление уровней $2s$ - и $2p$ - орбиталей (рис.9.3) и при дальнейшем сближении атомов будет наблюдаться все большее и большее расщепление $2s$ - и $2p$ - орбиталей. На каком-то расстоянии начнут расщепляться ниже лежащие подуровни, принадлежащие внутренним электронам ($1s$), но эти внутренние электроны сильно связаны с ядром и их расщепление незначительно.

На расстояниях, соответствующих межатомному r_0 в кристаллической решетке расщепление $2s$ - и $2p$ - АО происходит настолько значительно, что обе эти зоны перекрываются, образуя единую непрерывную полосу (заштрихованная часть). В результате этого становится уже невозможным говорить о том, что электроны находятся в $2s$ - или $2p$ - состояниях.

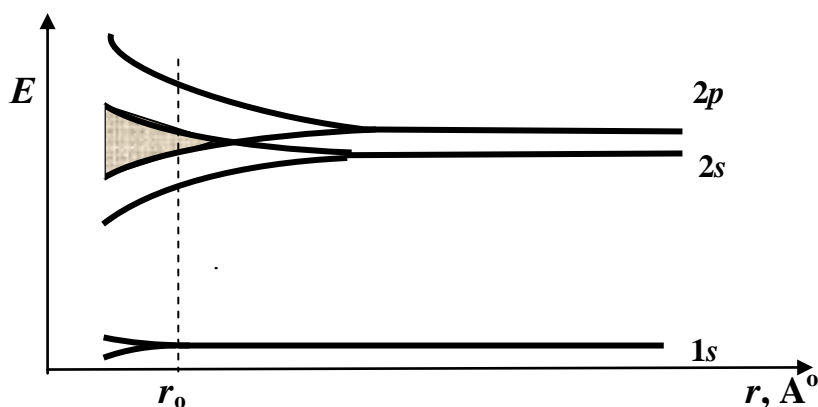


Рис. 9.3. Энергетические подуровни в изолированном атоме и кристалле лития

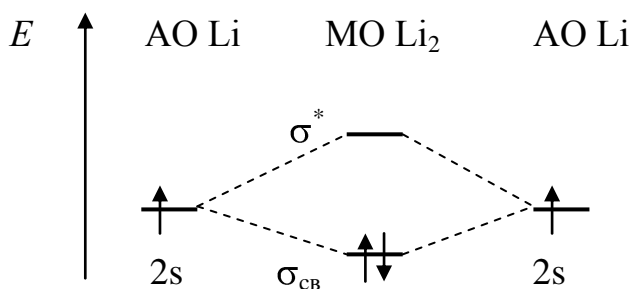
В результате получается полоса или зона энергий, способная вместить до восьми электронов (2 – электрона s -орбитали и 6 электронов p -орбитали).

Перекрытие зон валентных электронов (ns) и зон, свободных от электронов (np), позволяет объяснить, почему двухвалентные щелочно-земельные металлы являются проводниками электрического тока, а не изоляторами. У таких металлов, как Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, внешние s – оболочки имеют два электрона. Поскольку число валентных электронов у этих металлов четное, то они должны быть изоляторами. Однако перекрытие зоны валентных электронов с p – зонами, свободными от электронов, обеспечивает им способность проводить ток, так как часть электронов из s – оболочки распариваются и переходят в p – зону.

Чтобы лучше понять, как происходит образование металлического кристалла, следует рассмотреть различные системы с участием атомов металла и на этой основе понять, как происходит организация таких систем по мере их усложнения: металлы в газовой фазе → металлокластеры → массивные (объемные) металлы в конденсированном состоянии.

Металлы в газовой фазе. В газовой фазе при температурах близких к температуре кипения щелочные, щелочноземельные и многие другие металлы представляют собой двухатомные молекулы Me-Me, имеющие средние значения энергий связи в кДж/моль: Ni (226), Cu (193), Ag (159), Au (218), Pb (96), Al (163). К числу таких металлов следует также отнести Ca, Be, V, Mg, Ge, Zn, Ga, In, Sn, Sb, Bi и Tl. Как видно, даже при столь высоких температурах многие металлы способны образовывать двухатомные молекулы, вероятность появления которых должна расти с понижением температуры.

Чтобы легче понять дальнейший материал, начнем изложение с описания более простых щелочных металлов: Li, Na, K, Rb и Cs. Все эти элементы в газообразном состоянии способны образовывать двухатомные молекулы в результате обобществления s – электронов и имеют порядок связи равный единице.



При кристаллизации этих металлов из расплава щелочные металлы кристаллизуются, как правило, в объемноцентрированную решетку, где каждый из атомов окружен восемью другими атомами и имеет координационное число равное восьми.

Таким образом, тип связей и валентность металла в конденсированном состоянии отличается от валентности металла в газообразных молекулах.

Что же происходит при конденсации щелочных металлов? Ранее было показано, что у атомов щелочных металлов имеется набор близко расположенных s – и p – орбиталей, которые при сближении соседних атомов реализуют sp^3 – гибридизацию, которая и обеспечивает связь между атомами в кристалле. Максимальная электронная емкость s - и p - орбиталей щелочных металлов равна восьми. Гибридные sp^3 – орбитали направлены «лобовыми» частями к четырем из восьми окружающих атомов, а «хвостовыми» частями к четырем другим координированным атомам (рис. 9.4).

Таким образом, для щелочных металлов атом в объемно-центрированной кубической решетке имеет координационное число, равное восьми.

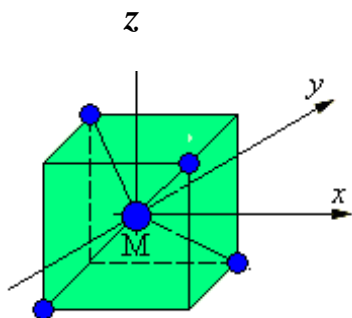


Рис.9.4. Расположение sp^3 – орбитали в объемно-центрированной кубической решетке щелочного металла

Для металлов с полностью заполненной ns^2 подоболочкой (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), также имеет место перекрывание $2s$ - и $2p$ – молекулярных орбиталей, но число электронов, участвующих в образовании связей, удваивается. Поэтому, начиная с этих металлов и заканчивая d - металлами, более распространенным является координационное число КЧ = 12. В этом случае металлы кристаллизуются чаще всего в гранецентрированную кубическую решетку или в гексагональную плотную упаковку (ГПУ).

Движущей силой образования плотнейших упаковок является то, что металлы с характерным для них дефицитом электронов (координационное число больше числа валентных электронов металла) должны иметь как можно больше

соседей, чтобы этот дефицит каким-то образом компенсировать. Уменьшение дефицита электронов приводит к понижению энергии системы за счет роста прочности связей. Поэтому металлы и стремятся создать компактные, плотно-упакованные структуры.

Картины, в которых предусматривается максимальное число соседей в случаях $KЧ = 6$ (рис.9.5, а) и $KЧ = 8$ (рис. 9.5, б) (объемно-центрированная кубическая упаковка) можно составить представление на примерах упаковки шаров. В первом случае 4-й шар располагается, опираясь на трех соседей, далее следует опять три шара, затем один и т.д. Такое расположение шаров простирается во всех трех измерениях. Это один из наиболее эффективных способов упаковки шаров. Так, в решетке NaCl, около каждого иона хлора располагается 6 ионов натрия, а около каждого иона натрия - 6 ионов хлора, т.е. координационное число в этом случае равно шести.

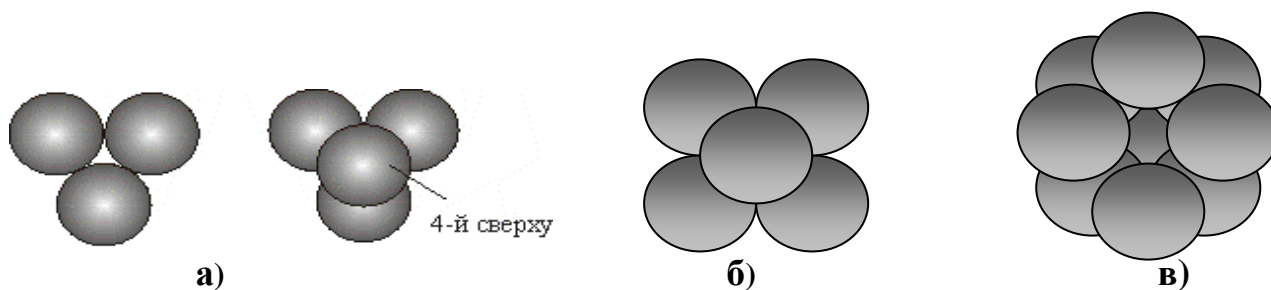


Рис. 9.5. Примеры плотных упаковок с $KЧ = 6$ (а) ; $KЧ=8$ (б) (ОЦК) и $KЧ=12$ (в) (ГЦК); (в ряду на рисунках не показаны самые верхние слои упаковок)

В металлах координационные числа атомов, как правило, составляют 8 или 12. На рис.7.3 и 9.5 приведены примеры подобных плотных объемно-центрированной кубической (ОЦК), гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной упаковок (ГПУ). В двух последних случаях, любой атом окружен 12-ю другими атомами.

9.2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ

Под кластером понимают структуру, содержащую островную (не содержащую бесконечной полимерной сетки) группу атомов металла, которая существует в основном благодаря прямым связям металл - металл. Это изолированный или дискретный ансамбль, состоящий из n атомов металла, свойства которого отличаются от свойств как однокомпонентной металлической фазы, для которой $n \rightarrow \infty$, так и от свойств единичного атома металла.

Понятие "кластер" - это не просто новый термин, а одна из форм организации вещества на пути от атома до металлического кристалла.

Металлические кластеры в комплексных соединениях. В [51] отмечено, что первое координационное соединение состава $Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$ было получено в 1907 году. В этом соединении металлический остов называют *ядром* кластера, который имеет октаэдрическое строение, что было установлено

только в 1950 году.

В ионах типа $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ наряду с σ - связью обнаружены и кратные две π - связи $\text{Cl}_4\text{Re} \equiv \text{ReCl}_4$, возникающие за счет перекрывания d_{xy} - и d_{yz} - орбиталей, а также одна δ - связь, которая возникает за счет бокового перекрывания d_{xz} - орбиталей, как это представлено на рис.9.6 [31,52].

Исследования структуры аниона $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ показали, что длина связи Me-Me равна 0,222 нм, что на 0,054 нм короче межъядерного расстояния в металлическом рении, что связано с наличием δ - и π - связей, которые отсутствуют в кристалле металла.

Таким образом, в октахлородиренат(III)-ионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ между атомами Re-Re образуется одна δ - связь, одна σ - и две π - связи [31]. В данном соединении Re имеет степень окисления +3 и кратность связи между атомами Re равна четырем.

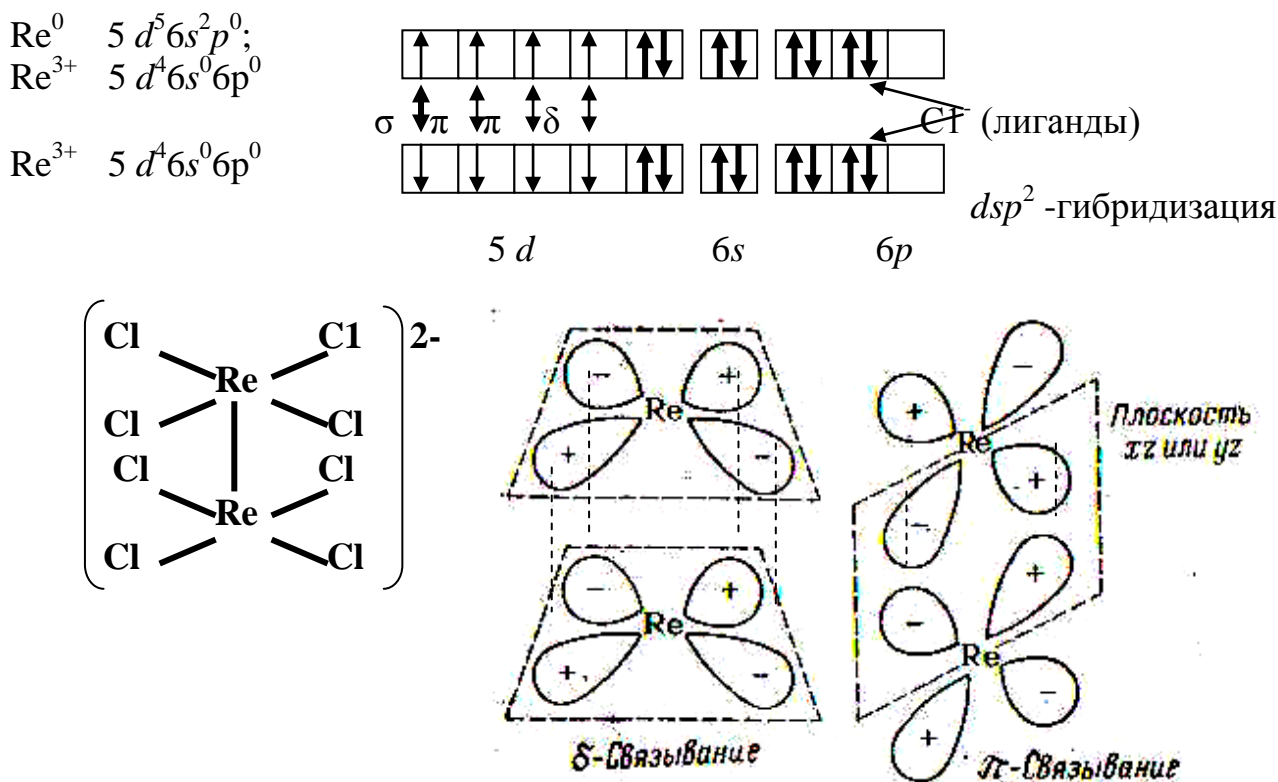
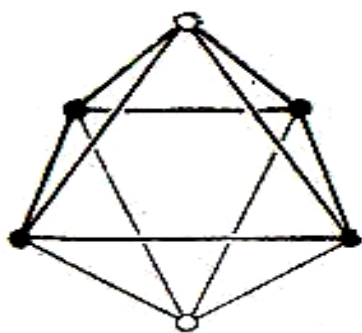


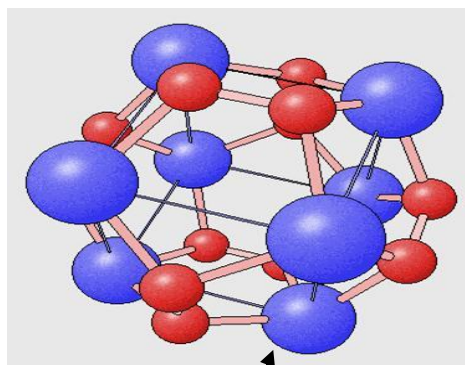
Рис. 9.6. Схема образования кратных связей в $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

Почти для всех переходных d - металлов известны соединения, в которых осуществляется связь более двух атомов металла друг с другом. Были исследованы соединения с группами Me_n ($n = 2, 3, 4$ и 6), состоящими из атомов одного и того же металла или из разных металлов. При классификации этих соединений оказывается весьма целесообразным различать соединения с двухцентровыми связями Me-Me и соединения с многоцентровыми связями (группы Me_3 и Me_6 . (табл. 9.1).



а)

● - Cu, ○ - Ir



б)

Ti

Рис. 9.8. Гетероядерный кластер Cu_4Ir_2 в комплексе $[\text{Cu}_4\text{Ir}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{C} \equiv \text{CPh})_8]$:
 а - Ph – фенил – C_6H_5 ; б - молекулярный кластер Ti_8C_{12} с додекаэдрической структурой

Есть кластеры, имеющие в своем составе и большее число металлических связей. Например, на синтезированном кластере состава $\text{Mo}_2\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{CO})_{22}$ впервые удалось осуществить каталитическую реакцию восстановления молекулярного азота до аммиака в мягких условиях [54].

Исследования показали, что для переходных металлов преобладают кластеры с «магическим» числом валентных электронов, которое диктует геометрию металлополиэдра. Магические числа валентных электронов для треугольной, тетраэдрической и октаэдрической структуры равны 48, 60 и 86 электронам соответственно. Так, в карбонильном кластере $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ атомы осмия образуют трехчленный металлоцикл в виде равностороннего треугольника с длиной связи Os - Os 0,2877 нм (рис.9.9, а). В этом кластере 48 валентных электронов: по восемь электронов от каждого атома осмия ($\dots 5d^6 6s^2$) и по два электрона от каждой молекулы CO.

Примером карбонильного кластера с 60 валентными электронами может служить соединение состава $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Атомы иридия образуют в пространстве правильный тетраэдр, а каждый атом Ir координирован тремя группами CO (рис.9.9, б). Шестьдесят валентных электронов складываются из девяти электронов от каждого атома иридия ($\dots 5d^7 6s^2$) и по два электрона от каждой молекулы CO.

Одним из представителей кластеров, содержащих 86 электронов, является комплексный анион состава $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$. Атомы осмия лежат в вершинах октаэдра, а три группы CO координируются к каждому атому металла (рис.9.9, в).

Считается, что валентные МО металлокластера лежат ниже p -орбиталей атома металла. Как правило, валентные МО построены из d - и s -орбиталей с частичным вкладом p -орбиталей. Количество МО кластера зависит от размера кластера и его геометрии [55].

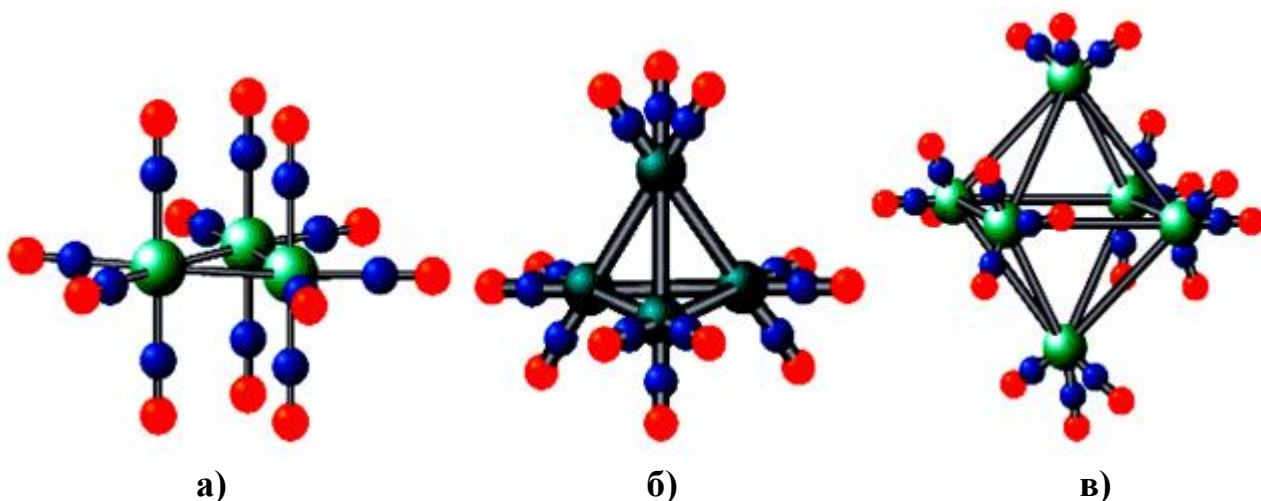


Рис. 9.9. Структура кластеров:
a - $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, *б* - $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, *в* - $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$

Устойчивый кластер образуется в том случае, если все его связывающие орбитали заполнены полностью. В случае лигандов слабого поля в кластере электронные взаимодействия между атомами металла более сильные, чем связи Me-лиганд, а сами связи Me-Me могут иметь разную природу и кратность: σ -, π - и δ -связи (см., например $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, рис.9.6). В случае лигандов сильного поля все наоборот: связи металл - металл имеют меньшую прочность, а энергия связи Me - лиганд большую.

Таким образом, ясно, что в комплексных соединениях Me могут образовываться металлические кластеры типа Me_n , среди которых преобладают кластеры с числом валентных электронов 48, 60 и 86.

9.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Попытки получения отдельных атомов Me^0 на какой-либо подложке предпринимались давно. Это удавалось при осторожном восстановлении комплексов металла, нанесенных на подложку. Оказалось, что устойчивость отдельных атомов на подложке крайне мала и изолированные атомы быстро диффундируют (передвигаются) по поверхности и соединяются друг с другом, образуя кластеры. Так, например, восстановление водородом цеолитов (пористых алюмосиликатов), содержащих ионы Cd, Zn, Ni, Ag, Hg, Pt и Pd, позволило получить Me^0 , которые быстро мигрировали по поверхности и формировали на ней металлокластеры размерами 10 – 100 нм [56].

Было установлено, что в металлокластере, имеющем число атомов $\text{Ag} \geq 20$, (для Pt ~ 15 атомов, для Си ≥ 8) индивидуальность кластера исчезает, и характеристики кластеров становятся близкими к свойствам кристаллической решетки объемного металла [56].

Таким образом, можно считать, что при числе атомов в кластере ≥ 20 электронные свойства кластера для большинства металлов уже мало отличаются от электронных свойств, присущих объему металла. Однако структура кластеров более сложная из-за большей неупорядоченности атомов, так как в кластере отсутствует четко сформированная кристаллическая решетка.

В настоящее время обнаружены некоторые общие закономерности при образовании кластеров:

1. Способность к образованию кластера увеличивается по подгруппе сверху вниз. В этом же направлении увеличивается и прочность связи Ме-Ме;

2. Устойчивость цепей из d - атомов повышается по мере увеличения атомной массы металла. Это существенно отличает их от p - элементов, у которых наблюдается обратная зависимость из-за возрастания радиуса элемента и длины связи Ме-Ме;

3. Структура кластеров меняется в зависимости от числа атомов переходного металла в каркасе. При увеличении размера кластера его структура постепенно трансформируется в решетку объемного металла.

Изучение рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров подтвердило ковалентный локализованный характер связи атомов металла в кластерах, а сами величины энергий связей Ме – Ме оказались близкими к величинам энергий ковалентной связи.

Началом прорыва в физике кластеров считается открытие оболочечной электронной структуры у кластеров щелочных и редкоземельных металлов [57, 58], которая во многом напоминает оболочечную структуру индивидуальных атомных ядер.

Из схемы, представленной на рис.9.10, видно, что даже в двухатомном кластере Ме-Ме $3s^1$ – электроны обобществлены и принадлежат обоим атомам металла.

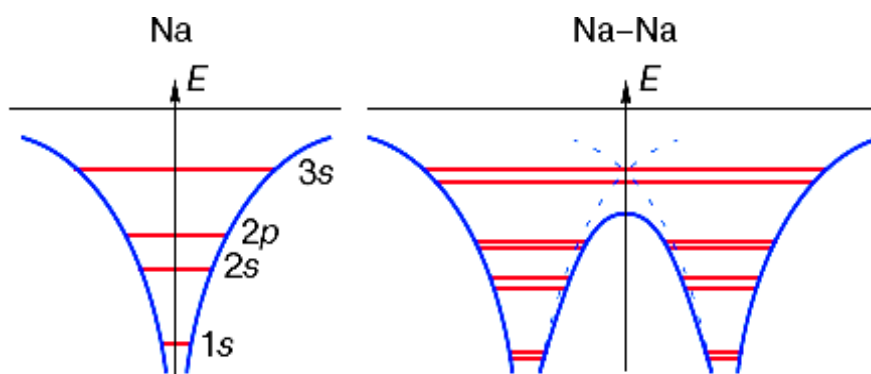


Рис. 9.10. Упрощенная схема энергетических уровней изолированного атома Na (слева) и кластера, состоящего из двух атомов натрия

Оболочечная структура была найдена экспериментально, когда измерили зависимость свойств металлических кластеров от количества атомов N в кластере. Было обнаружено, что для кластеров щелочных металлов были найдены

кластеры, обладающие наибольшей устойчивостью с числом $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$, которые имеют наименьшую общую энергию и наибольшую энергию связи Me-Me (рис.9.11). Этот факт и был положен в основу представлений об электронной структуре кластера. Практически одновременно с первыми экспериментальными результатами существование электронных оболочек в многоатомных кластерах было подтверждено теоретически. В настоящее время оболочечная модель электронной структуры кластеров металлов (модель «желе») считается общепринятой и распространяется на кластеры, содержащие от несколько единиц до тысяч атомов [59]. В рамках этой модели были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров. Модель желе впервые позволила объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с магическими числами атомов, при которых энергия связи Me-Me в кластере возрастает.

Было установлено, что оболочечная структура индивидуального атома и металлического кластера внешне очень похожи.

В основу модели желе было положено свойство валентных электронов металла покидать свои атомы, делокализоваться и переходить в зону проводимости. Эта зона обобществленных электронов и создает оболочку, окружающую положительно заряженные ионы металла, образующие ядро кластера. При этом конфигурация "ядра" кластера воспроизводит конфигурацию фрагмента структуры металлической фазы при значениях N от 5 до 10^3 .

В оптимизированной модели желе распределение положительного заряда остова и обобществленных электронов, определяется, исходя из требований минимума полной энергии кластера.

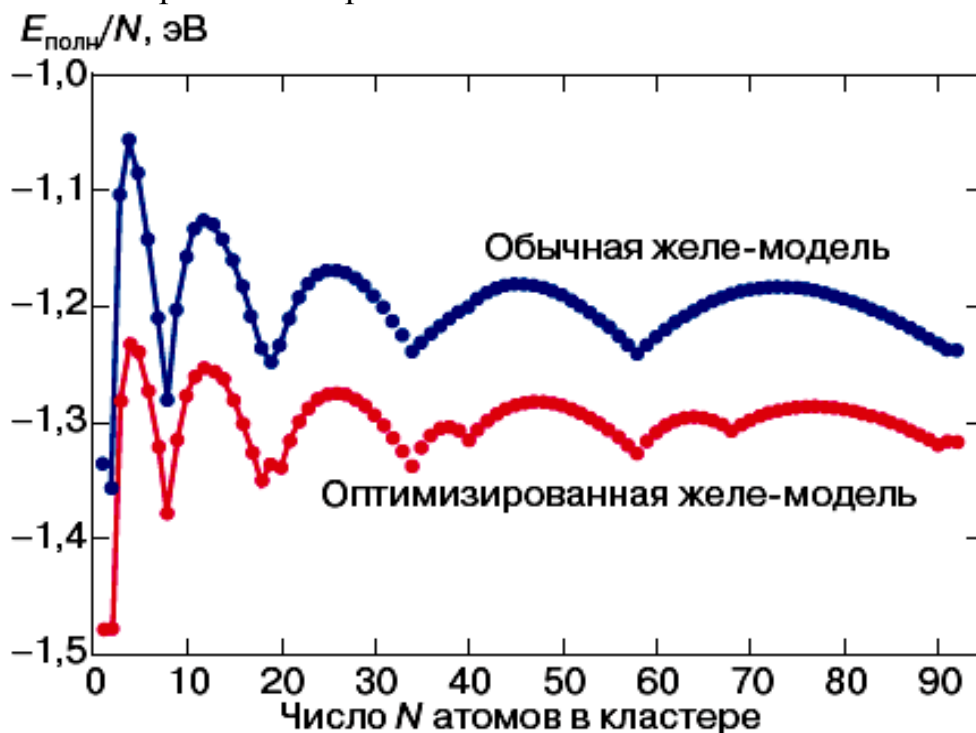


Рис. 9.11 . Полная энергия кластера, приходящаяся на один атом ($E_{\text{полн}}/N$), как функция размера кластера

На рис.9.11 приведены рассчитанные по моделям желе данные полной энергии кластера в зависимости от числа ионов металла в его ядре. Из рис.9.11 видно, что наименьшую энергию (наибольшую устойчивость) имеют металлические кластеры, содержащие в своем составе число атомов металла, равное 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90....., что соответствуют заполнению ядерных электронных оболочек кластера: $(1s^2)$, $(1s^2 + 1p^6)$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$, $1g^{18}$, $2d^{10}$ и т.д., где буквы s , p , d , f и g соответствует орбитальным квантовым числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, а числа над буквами показывают возможное число электронов в оболочке кластера. Из рисунка следует, что самым устойчивым кластером, обладающим наименьшей энергией является двухатомный кластер Me-Me.

Таким образом, в кластерах, имеющих конечные малые размеры, делокализованные (обобществленные) электроны находятся в ограниченном пространстве, определяемом областью расположения положительно заряженных ионов металла, образующих ядро. Это ядро окружено электронной шубой, состоящей из делокализованных электронов и которая экранирует кластер от внешних воздействий.

Делокализованные электроны, подобно электронам в изолированных атомах, располагаются на разрешенных энергических уровнях и подуровнях и определяют свойства металлических кластеров, как квантовых систем. Единственной силой, которая удерживает подобный кластер, является обменное взаимодействие между электронами и при этом кулоновское взаимодействие между электронами полностью компенсируется электростатическим взаимодействием с положительным зарядом ядра кластера.

Таким образом, электронное строение металлического кластера, независимо от того находится ли он на поверхности подложки или входит в состав комплексного соединения, формально похоже на электронное строение изолированного атома. Имеется положительно заряженное ядро, состоящее из N ионов Me^+ , вокруг которого на разрешенных орбитах располагаются делокализованные электроны в соответствии с их квантовыми числами. Были проведены квантово-химические расчеты молекулярных орбиталей для возрастающего числа атомов переходного металла в кластере. При этом наблюдалось изменение энергии и расположение электронных уровней вплоть до того момента, когда дальнейшее увеличение числа атомов существенно не изменяло эти уровни, т. е. до возникновения истинно металлического состояния.

Проведенные квантово-химические расчеты были сопоставлены с результатами прямых измерений энергий валентных уровней кластеров методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [60]. Спектры изолированных отдельных атомов серебра, напыленных на углерод, выявили изолированный пик, соответствующий $4d$ - уровням серебра. С ростом количества атомов Ag $4d$ - уровни уширяются в зону и по достижению четырехатомного кластера $4d$ - зона расщепляется на две, за счет эффекта кристаллического

поля и спин-орбитального взаимодействия. Край нижней зоны в случае больших кластеров (больше 20 для Ag, Cu, Ni) сдвигается в сторону меньших энергий за счет уширения $4d$ - зоны и частично перекрывается с $5s$ - зоной (рис.9.12) [56].

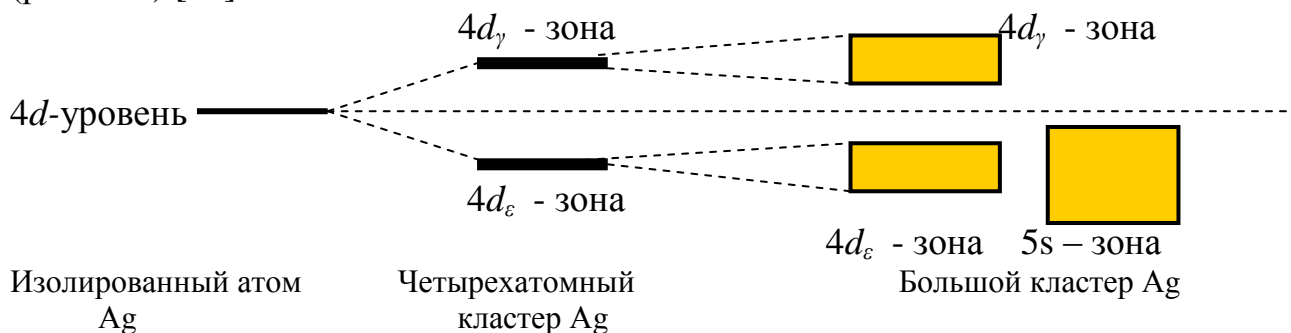


Рис. 9.12. Расщепление d -подуровня и образование зон в малых и больших кластерах Ag

Из рис.9.12 следует, что уже в четырехатомном кластере образуются две $4d$ - зоны, а при $N \geq 20$ имеет место перекрывание $4d$ - и $5s$ - зон и практически возникает истинно металлическое состояние. Если обратиться к расчетам, проведенным в рамках модели желе и представленным на рис.9.11, энергия кластеров с $N \geq 20$ при дальнейшем увеличении числа атомов в кластере уже практически не меняется [61].

Таким образом, в большинстве случаев кластеры с числом атомов $N \geq 20$ по своим электронным свойствам становятся близкими к электронным свойствам массивного металла

9.4. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Переходные металлы обладают некоторыми особенностями по сравнению с металлами главных подгрупп. Например, для металлов с полностью заполненной d - оболочкой (Cu, Ag, Au) свободные электроны – это s -электроны, а для металлов с неполностью заполненной d – оболочкой, например, в Zr и Nb, число свободных электронов может частично пополняться и за счет d – электронов. Известно, что число свободных электронов, приходящихся на один атом в d - металлах с не заполненной электронами d – оболочкой, выше (1,2 - 1,4), чем в s - металлах ($\leq 1,0$) (табл.9.2) [48, 62].

Таблица 9.2

Число электронов проводимости на один атом для некоторых металлов

Металл	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Zr	Nb
Строение внешнего электронного слоя	s^1	s^1	s^1	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^1$	d^2s^1	d^4s^1
Число электронов проводимости/атом	0,53	0,65	0,91	0,8	0,75	0,9	1,4	1,2

Атомы переходных металлов имеют в основном состоянии на внешней s -орбитали один или два электрона, которые могут переходить на d -подуровень: например, Cr ($3d^5 4s^1$), Cu ($3d^{10} 4s^1$), Pd ($4d^{10} 5s^0$), Pt ($5d^9 6s^1$).

Изучение спектров и прямое измерение энергии, необходимой для удаления электрона с данной атомной орбитали, показало, что энергии $3d$ - и $4s$ -орбиталей в IV – периоде, $4d$ - и $5s$ -орбиталей – в V – периоде и $5d$ - и $6s$ -орбиталей в VI – периоде практически одинаковы (см. также рис.2.13).

Таким образом, практически всегда наблюдается «конкуренция» между d - и s -орбиталями, приводящая к их смешиванию.

Для переходных металлов трактовка электронных структур на основе зонной модели приводит к довольно простой картине. Она базируется на перекрывании зон, возникающих при расщеплении $(n-1)d$ -, ns - и np -подуровней атома, при этом остальные орбитали остаются неизменными. Схема перекрывания $(n-1)d$ - и ns -орбиталей приведена на рис. 9.13. На оси абсцисс левого рисунка отложена плотность состояний электронов – функция распределения электронов в зависимости от их энергии. В переходных металлах np -уровни атомов электронами не заполнены.

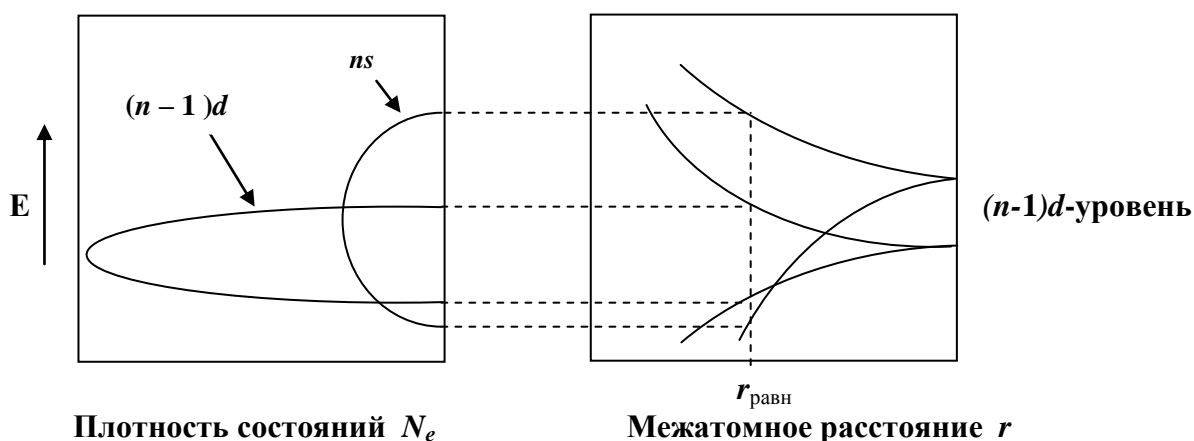


Рис. 9.13. Образование s - и d -зон переходных металлов

Из рис. 9.13 следует, что из-за перекрытия s - и d -зон становится возможным смешивание подуровней и заселение электронами обеих зон одновременно. В табл. 9.3 сопоставлены степени заселенности зон некоторых переходных металлов в сравнении с электронными конфигурациями соответствующих изолированных атомов [63]. Степень заселенности зон была получена на основе данных по магнитным моментам атомов.

Из табл. 9.3 видно, что в большинстве случаев наблюдается переход части s -электронов на d -подуровни и увеличение заселенности валентной $(n-1)d$ -зоны. В случае Pd, наоборот, часть d -электронов с $(n-1)d$ -подуровня переходит на ns -подуровень и на переход $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ в атоме Pd тратится сравнительно небольшое количество энергии 78,2 кДж/моль.

**Электронные конфигурации индивидуальных атомов и заселенность зон
в соответствующих кристаллах**

Элемент	Электронная конфигурация	Заселенность зоны
Cr	$\dots 3d^5 4s^1$	$3d^{5,34} 4s^{0,66}$
Mn	$\dots 3d^5 4s^2$	$3d^{5,85} 4s^{1,15}$
Fe	$\dots 3d^6 4s^2$	$3d^{7,05} 4s^{0,95}$
Co	$\dots 3d^7 4s^2$	$3d^{8,25} 4s^{0,75}$
Ni	$\dots 3d^8 4s^2$	$3d^{9,45} 4s^{0,55}$
Pd	$\dots 4d^{10} 5s^0$	$4d^{9,64} 5s^{0,36}$
Pt	$\dots 5d^9 6s^1$	$5d^{9,70} 6s^{0,30}$

Дробное число электронов в коэффициенте заселенности зон может говорить о следующем: 1) электронные плотности $3d$ – электронов соседних атомов металла перекрываются достаточно сильно, что сопровождается образованием d – зон, которые перекрываются с $4s$ - зоной; 2) атомы в кристалле металла могут обладать различными электронными конфигурациями. Например, у изолированного атома никеля электронная конфигурация соответствует $3d^8 4s^2$, а заселенность зон в металле - $3d^{9,45} 4s^{0,55}$. Это указывает на участие d – электронов в связывании атомов металла и образование d – зон. По мнению [27], у атомов никеля ввиду близости энергий d и s подуровней в металле реализуется несколько электронных состояний, которые находятся в равновесии $3d^8 4s^2 \leftrightarrow 3d^9 s^1 \leftrightarrow 3d^{10}$ и вклад этих состояний для никеля примерно равен 55%, 35 % и 10 % соответственно. Об этом же свидетельствуют и данные [64] согласно которым основное состояние никеля $3d^8 4s^2$ имеет почти такую же энергию, что и первое возбужденное состояние с конфигурацией $3d^9 4s^1$. Согласно экспериментальным данным, переход от состояния $3d^8 4s^2$ в состояние $3d^9 4s^1$ сопровождается повышением энергии всего на 6,7 кДж/моль.

На рис. 9.14 в качестве примера представлено распределение электронов по уровням и подуровням невозбужденного атома меди (рис. 9.14, *a*) и энергетические уровни в изолированном атоме меди (рис.9.14, *б*) и атома в кристалле (рис.9.14, *в*), иллюстрирующие смешение s - и d -подуровней и образование зоны проводимости [65].

Подуровни $3p$ и $3s$ и остальные нижележащие подуровни в изолированном атоме и атоме в кристаллической решетке совершенно одинаковы, подуровни $3d$ и $4s$ у атомов в кристаллической решетке перекрываются, образуя зону. Атом Cu имеет только один валентный электрон, и валентная $4s$ -зона, заполнена наполовину. В результате перекрывания $4s$ -зоны с $3d$ -зоной $4s$ -зона может принимать с $3d$ -зоны дополнительные электроны и наоборот.

Из рисунка видно, что $3d$ -подуровень, даже заполненный полностью, в кристалле нельзя рассматривать как внутренний энергетический подуровень, не участвующий в образовании химических связей.

За счет только внешних s - и p -орбиталей любые атомы не могут быть более чем четырехвалентны. Валентность выше четырех может проявляться только при участии d - или f -орбиталей. Следовательно, возникновение устойчивого валентного состояния металлического атома выше, чем четыре, можно ожидать для элементов, начиная с IV периода Периодической системы элементов.

Особенно большие возможности для проявления различных валентностей имеются у переходных металлов. Близость по энергиям ns -, np - и $(n-1)d$ -орбиталей делает принципиально возможным участие всех девяти орбиталей (sp^3d^5) в образовании химических связей.

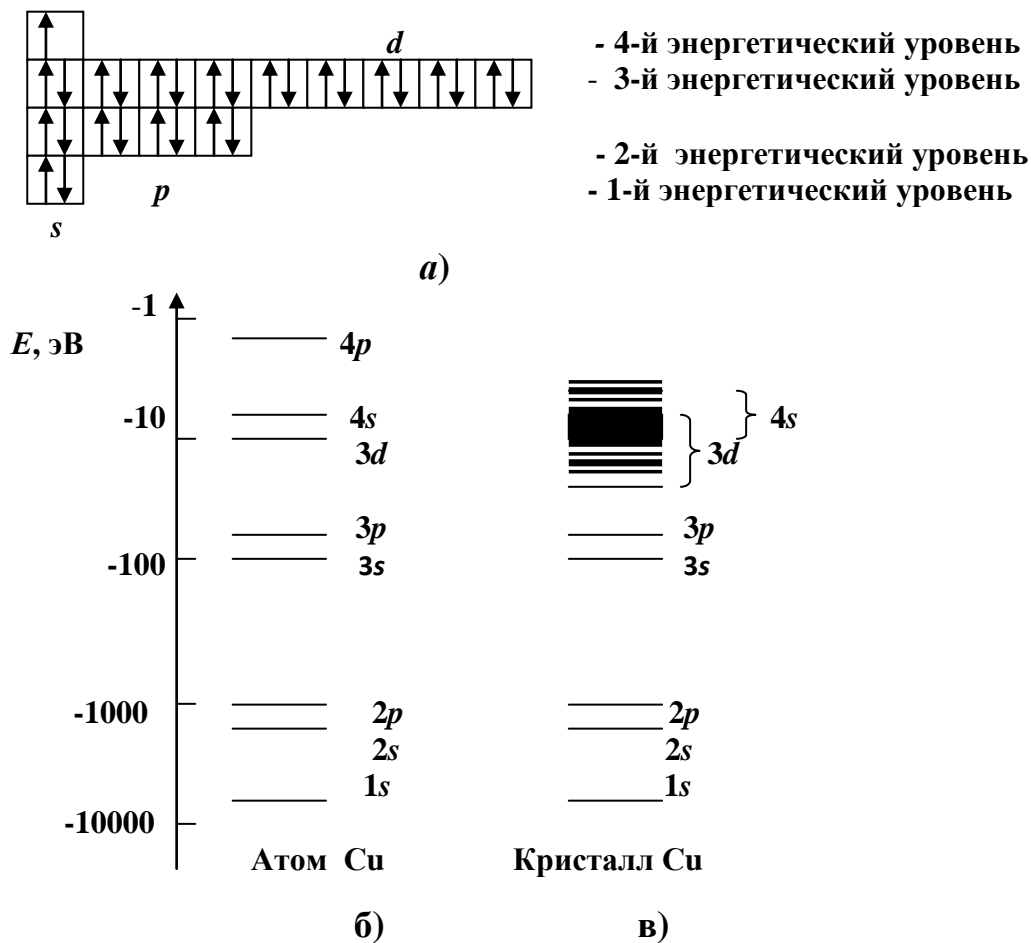


Рис. 9.14. Электронная конфигурация атома меди (а) и энергетические уровни электронов в атоме (б) и кристалле Cu (в)

Согласно зонной теории [31, 48, 66], наличие локализованных электронов, принадлежавших всем атомам металлического кристалла, по существу, соответствует приближению молекулярных орбиталей. Рассмотрим этот метод в приложении к переходным металлам.

9.5. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В ПРИЛОЖЕНИИ К МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В литературе укоренилось мнение, что вклад химической связи при формировании металлических кристаллов является определяющим. Наглядно это можно продемонстрировать на примере переходных металлов. Металлы *s*- и *p*-групп в этом плане менее интересны. Их мало в периоде, и выявить общность каких-либо свойств или проследить изменение прочностных и других характеристик для этих металлов в пределах одного периода, как правило, не представляется возможным. Иное дело переходные металлы, которых достаточно много в периоде.

Переходные металлы. Прочность *d*-металлов определяется совокупностью многих факторов. Чтобы выяснить какие из них являются определяющими, рассмотрим корреляции некоторых физических свойств металлов, например: температур плавления, энергий сублимации и связи двухатомных молекул Me-Me в сопоставлении с порядками связи этих молекул Me-Me и электронным строением металлов.

На рис.9.15 представлены зависимости теплот сублимации (рис.9.15,*a*) и температуры плавления (рис.9.15,*б*) от номера группы в таблице элементов Д.И. Менделеева [56, 67].

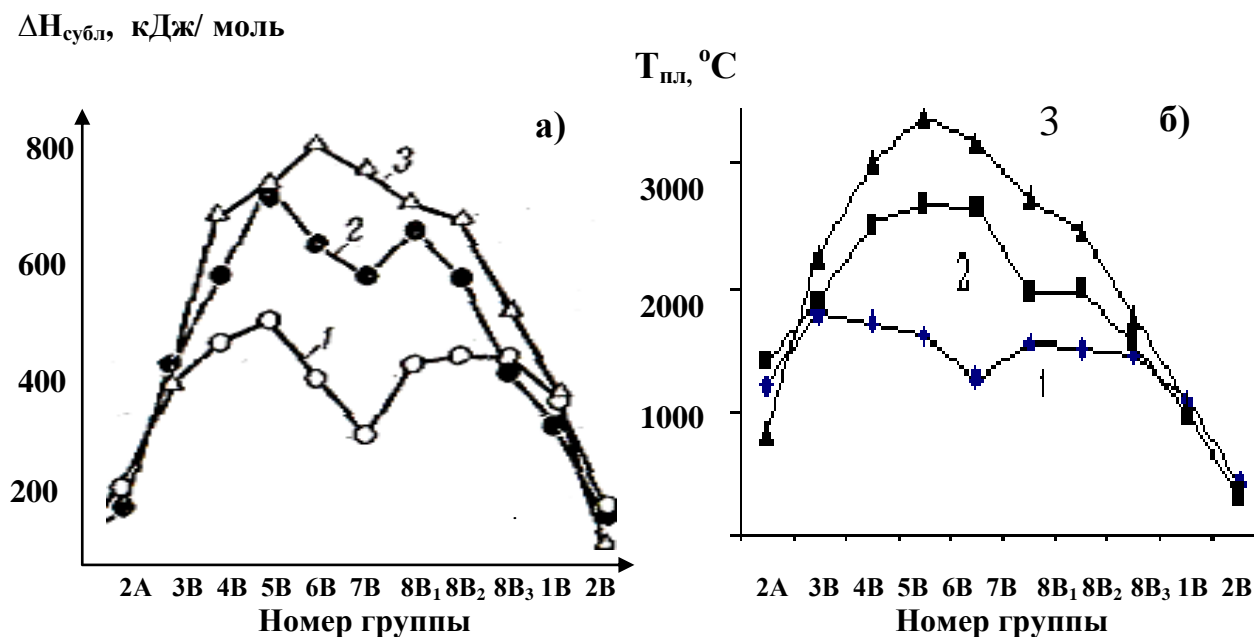


Рис.9.15. Теплоты сублимации (*a*) и температуры плавления (*б*) металлов IV (1), V (2) и VI (3) периодов

При этом следует уточнить, почему энергии сублимации для металлов совпадают с энергией кристаллической решетки: если газ, образующийся в результате возгонки, состоит из тех же частиц, что и сам кристалл, то энергия кристаллической решетки совпадает с энергией возгонки (сублимации).

Из рис.9.15 следует, что энергии кристаллической решетки и температуры плавления переходных металлов IV, V и VI периодов меняются по-разному. Для металлов VI - периода зависимости имеют куполообразный вид с максимумом, приходящимся на середину периода. Для металлов IV - периода на кривых имеется два максимума, разделенных четко выраженным минимумом. Зависимости для металлов пятого периода, видимо, носят промежуточный характер.

Очевидно, при увеличении номера периода происходят какие-то кардинальные изменения, которые меняют характер связи металлов в кристаллической решетке в зависимости от электронного строения атомов и увеличения числа d - электронов в периоде.

Сам факт изменения энергии связи и температур плавления для переходных металлов по мере заполнения d -зоны электронами с максимумом в центрах d -серий известен давно. Попытки произвести расчеты энергий кристаллической решетки этих металлов на основе зонной теории дали результаты, приведенные на рис.9.16 [62]. Как видно, зависимости имеют вид правильных парабол для металлов всех рассматриваемых периодов, что для металлов IV- и V – периодов не согласуется с экспериментальными данными по прочности, теплотам сублимации, температурам плавления и кипения (см. рис. 9.15).

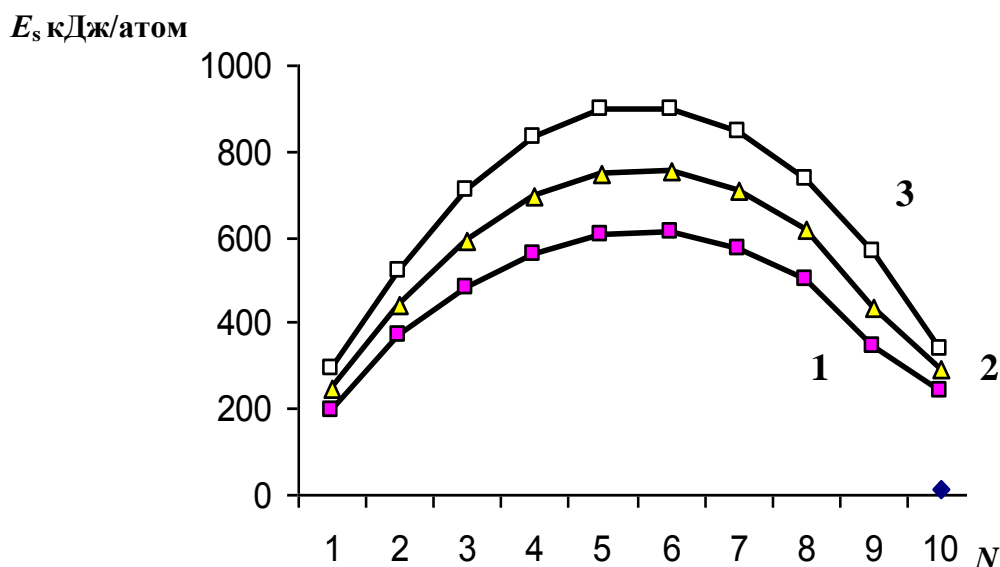


Рис. 9.16. Энергии связи в зависимости от числа d - электронов для металлов IV (1), V (2) и VI (3) периодов, рассчитанные на основе представлений зонной теории

Из сравнения данных рис.9.15 - 9.16 следует, что для металлов VI периода расчетные значения энергий связей близки к величинам, полученным экспериментальным путем и это, несмотря на то, что металлы в этом периоде отличаются типом кристаллической решетки (табл. 9.4). Для V периода расхождения экспериментальных и расчетных величин становятся заметными, а для IV периода, особенно в центре серии – очень большими. Это свидетельствует о том, что описать механизмы образования связей в металлах IV и V периодов, используя представления только зонной теории, не представляется возможным.

Кристаллические структуры простых веществ

Период	Группы элементов																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1															(H)	He		
2	Li 	Be 										B 	C 	N 	O 	F 	Ne 	
3	Na 	Mg 										Al 	Si 	P 	S 	Cl 	Ar 	
4	K 	Ca 	Sc 	Ti 	V 	Cr 	Mn 	Fe 	Co 	Ni 	Cu 	Zn 	Ga 	Ge 	As 	Se 	Br 	Kr
5	Rb 	Sr 	Y 	Zr 	Nb 	Mo 	Tc 	Ru 	Rh 	Pd 	Ag 	Cd 	In 	Sn 	Sb 	Te 	I 	Xe
6	Cs 	Ba 	La - Lu 	Hf 	Ta 	W 	Re 	Os 	Ir 	Pt 	Au 	Hg 	Tl 	Pb 	Bi 	Po 	At 	Rn
7	Fr	Ra	Ac - (Lr) **	Rf	Db	Sg	Bh	Hn	Mt									

Примечания: ○ 1 2 3 4 5 6 7 8 ;

1- кубическая гранецентрированная, 2-гексагональная, 3 – объемно-центрированная, 4 – прочие структуры, 5 - алмазоподобная, 6 – слоистая, 7 – цепная, 8 – молекулярная.

Следует отдельно остановиться на вопросе вклада типа кристаллической решетки в энергию связи металлических кристаллов.

Анализ литературы [68 - 70] показал, что тип кристаллической решетки мало влияет на ее энергию связи. Так, изменение теплоты при переходе от объемно-центрированной к гексагональной плотнейшей структуре для натрия составляет всего 0,001 % от энергии кристаллической решетки [68]. В [69,70] сосредоточены многочисленные данные по аллотропным переходам. Из этих данных следует, что энтальпии перехода от одного типа кристаллической решетки к другому для металлов, неметаллов и большинства различных соединений находятся в пределах 1 - 10 кДж/моль, что составляет незначительную часть от энергии кристаллической решетки. Это объясняется тем, что вследствие многочисленности лепестков перекрывающихся атомных орбиталей металла в кристалле они не чувствительны к направлению образуемых ими межатомных связей, поскольку число их велико, а перекрытия аналогичны.

Таким образом, можно констатировать, что тип кристаллической решетки в металлах мало влияет на энергию связи в металле.

Прежде чем рассматривать группы металлов IV - VI периодов более подробно, следует отметить еще одну общность, характерную для всех переходных металлов этих периодов. Общность заключается в том, что между температурами плавления, кипения и энергиями сублимации, с одной стороны, и энергиями связи двухатомных молекул этих металлов [34], с другой, наблюдается достаточно хорошее соответствие (сравните данные рис. 9.17 – 9.19).

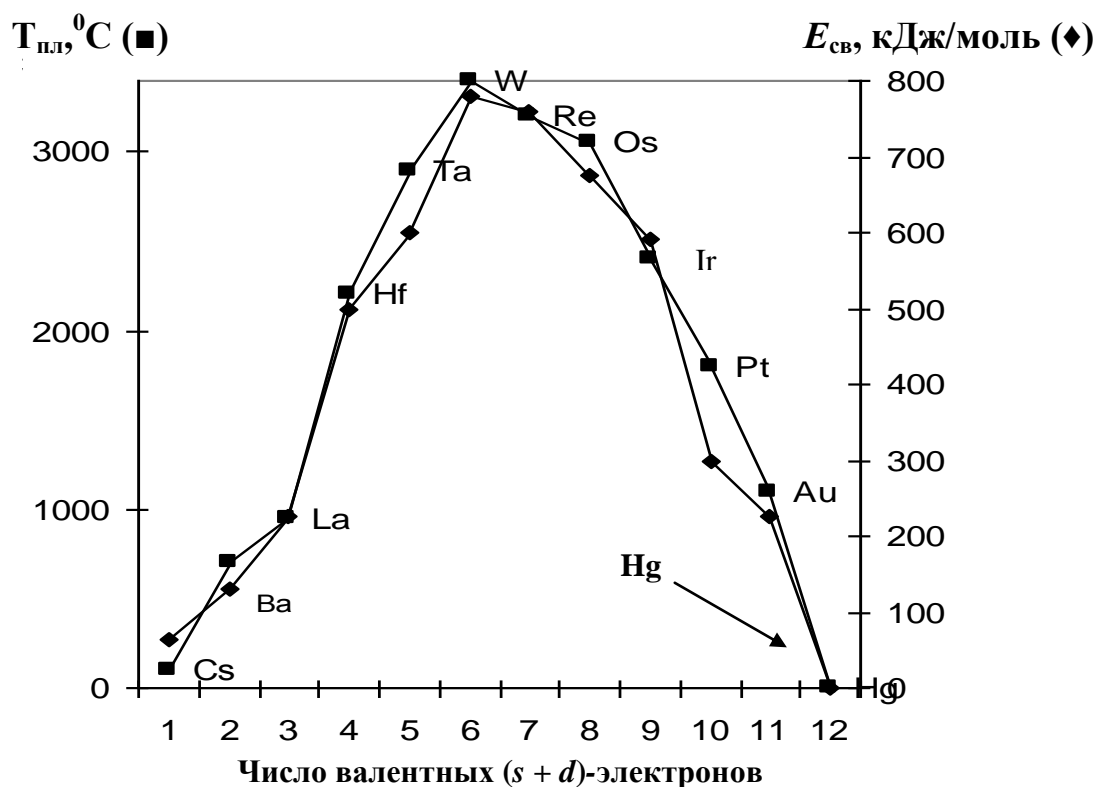


Рис. 9.17. Зависимости температур плавления и энергии связей двухатомных молекул Me-Me от числа валентных электронов элементов VI периода

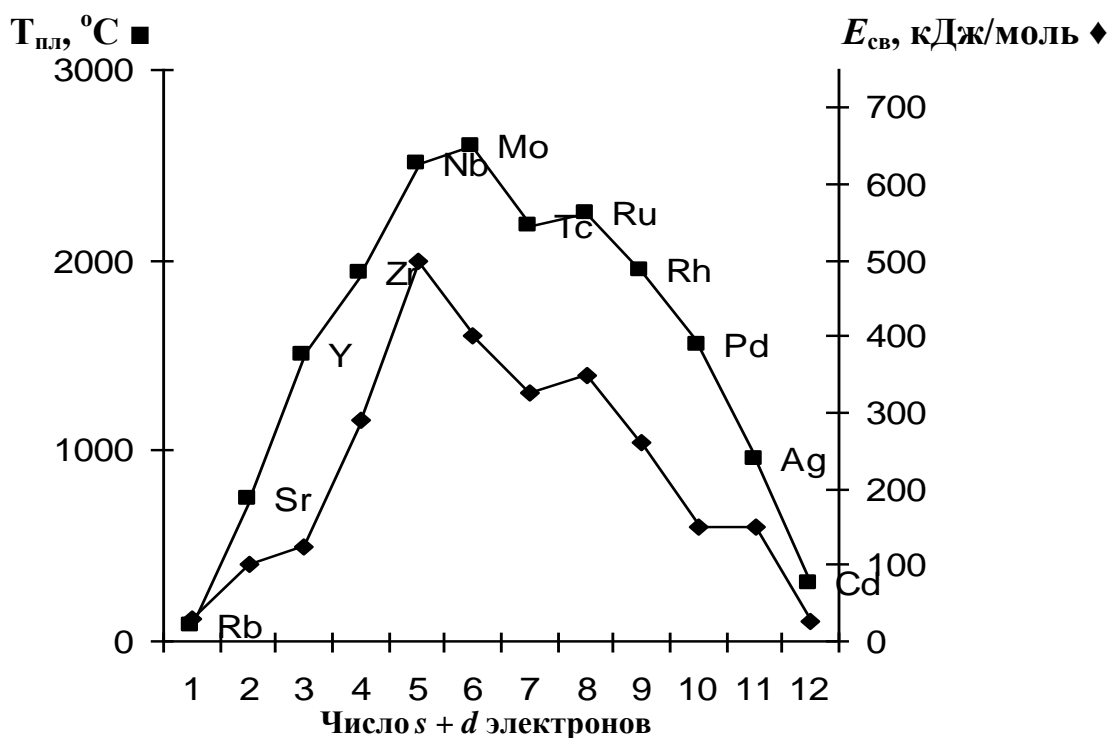


Рис.9.18. Зависимости температур плавления и энергии связей Me-Me от числа валентных электронов для металлов V периода

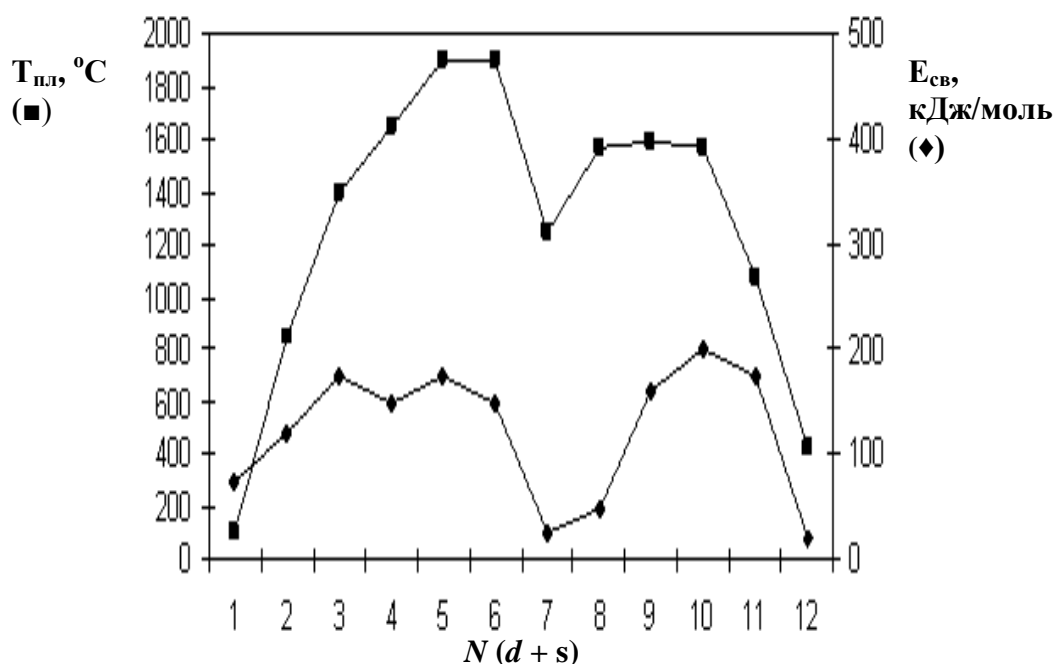


Рис. 9.19. Зависимости температур плавления и энергий связей двухатомных молекул Me-Me от числа валентных электронов металлов IV периода

Представленные на рис. 9.17 - 9.19 данные свидетельствуют о том, что достаточно большой вклад в энергию кристаллической решетки вносит энергия парных взаимодействий Me-Me, что подтверждается и данными, представленными в табл.9.5. Из данных таблицы следует, что для щелочных и переходных металлов энергия связи двух соседних атомов Me-Me составляет ~ 60 % для щелочных металлов, 41 % для d -металлов IV периода и 58 - 60 % для d -металлов V и VI периодов от энергий решетки. Такие же большие вклады парных взаимодействий в энергию кристаллических решеток ~ 56 % характерны и для ионных кристаллов, составленных из щелочных металлов и галогенов (см., например, табл.9.5).

Очевидно, энергия парных взаимодействий соседних атомов в решетке играет огромную роль при формировании кристаллических решеток различных типов. Это подтверждают следующие данные. Энергия кристаллической решетки NaCl равна 774 кДж, а энергия связи в единичной молекуле NaCl равна 408 кДж, что составляет 53 % от энергии решетки. При образовании молекулы димера $\text{NaCl} + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{Cl}_2$ дополнительно выделяется 192 кДж ($408 + 192 = 600$ кДж) (77,5 %), а при тримеризации (Na_3Cl_3) выделяется около 334 кДж и суммарная энергия ($408 + 334 = 742$ кДж) приблизительно становится равной энергии решетки бесконечного кристалла NaCl ($E_{реш} = 774$ кДж). Вклады энергий всех других последующих стадий ассоциации вносят вклад в энергию решетки на уровне всего 4-5 %.

Похоже, что и в металлических кристаллах энергия решетки в основном также складывается из энергий связи молекулы Me-Me (41 - 60 %) (табл.9.5). Это справедливо и для p -металлов (например, для Al - $\Delta H_{суб} = 41$ %).

Таблица 9.5

Энергия разрыва химических связей двухатомных молекул Me-Me (Э)
и энтальпии сублимации ($\Delta H_{\text{суб}}$) этих веществ

Me	Э, кДж/моль	$\Delta H_{\text{суб}}$, кДж/моль	Э/ $\Delta H_{\text{суб}}$	Me	Э, кДж/моль	$\Delta H_{\text{суб}}$, кДж/моль	Э/ $\Delta H_{\text{суб}}$
Li	102	174	0,59	Ti	144	468	0,31
Na	73	109	0,67	V	269	515	0,52
K	54,6	90,4	0,60	Cr	143	368	0,39
Rb	49	82,1	0,60	Mn	100	280	0,36
Cs	44	78,5	0,56	Fe	92	402	0,23
				Co	192	431	0,45
				Ni	200	435	0,46
				Cu	173	339	0,51
				Zn	29	60	0,48
Средние значения для щелочных металлов ($\text{Э}/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,61$				Средние значения для <i>d</i> -металлов IV группы ($\text{Э}/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,41$			
Y	159± 21	-	-	Hf	-	480	-
Zr	298	450	0,66	Ta	443	781	0,58
Nb	510	742	0,69	W	513	837	0,61
Mo	406	669	0,61	Re	-	777	-
Tc	-	649	-	Os	437	670	0,65
Ru	500	600	0,83	Ir	414	669	0,62
Rh	285	630	0,45	Pt	307	565	0,54
Pd	115	400	0,29	Au	226	366,6	0,62
Ag	160	284	0,56				
Средние значения для <i>d</i> -металлов V группы ($\text{Э}/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,58$				Средние значения для <i>d</i> -металлов VI группы ($\text{Э}/\Delta H_{\text{суб}})_{\text{средн}} = 0,60$			

Из рис.9.15 следует, что наиболее прочными и тугоплавкими являются металлы VB и VIB подгрупп VI - периода. У них заполняется электронами половина *d*-подуровня и реализуется максимально возможное число неспаренных электронов, а, следовательно, наибольшее число возможных ковалентных связей. Дальнейшее заполнение электронами АО приводит к уменьшению числа неспаренных электронов и падению энергий сублимации и температур плавления. Такое простое сопоставление свидетельствует о том, что химическая связь, играет доминирующую роль, определяющую прочность и температуры плавления и кипения металлов.

Таким образом, ясно, что достаточно большой вклад в энергию решетки металла вносят парные взаимодействия Me-Me, а тип решетки если и вносит вклад, то он незначителен. Экспериментальным подтверждением высказанного тезиса служат масс спектроскопические данные вторичной эмиссии для переходных металлов.

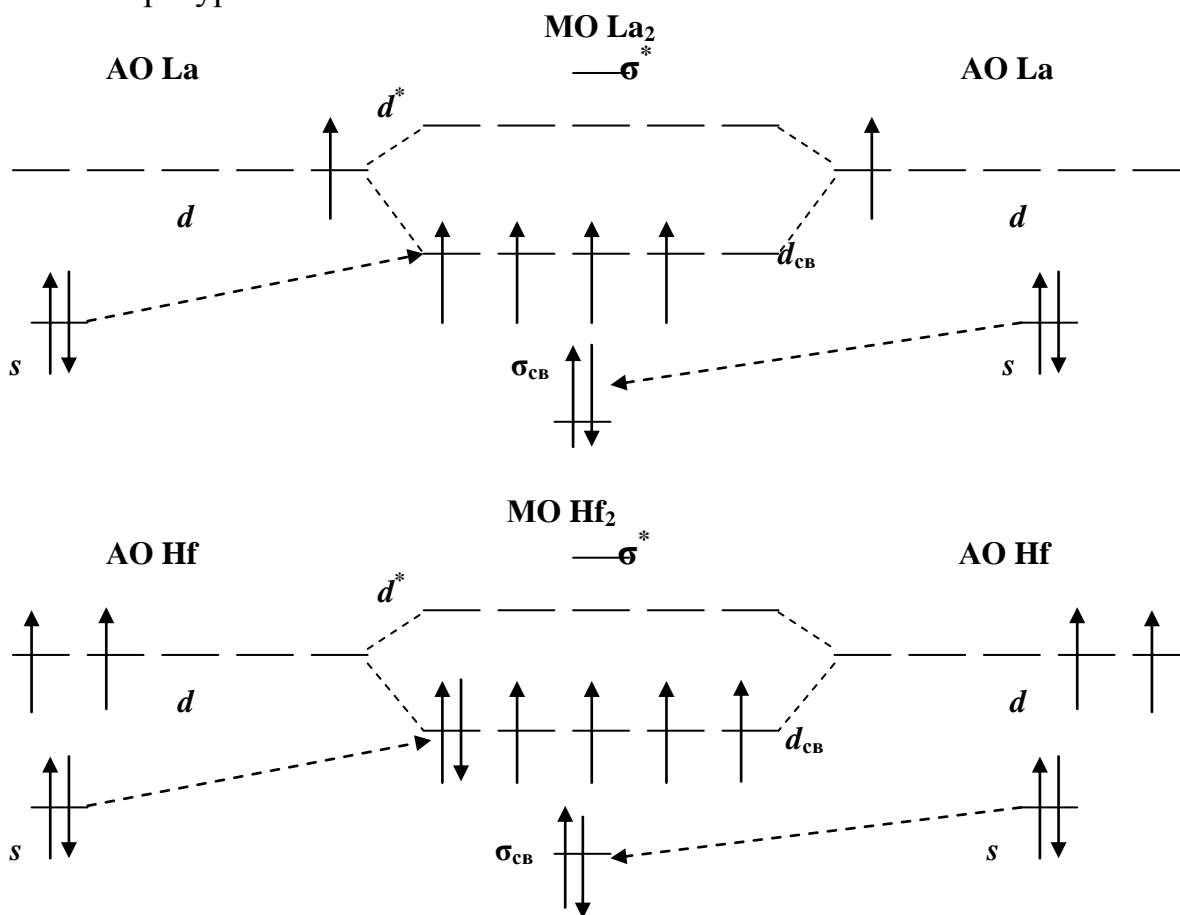
Рассмотрим и другие корреляции, которые позволяют объяснить прочностные свойства металлов в зависимости от их электронного строения. Для этого разберем металлы IV - VI групп отдельно.

9.6. СВЯЗЬ В МЕТАЛЛАХ VI ПЕРИОДА

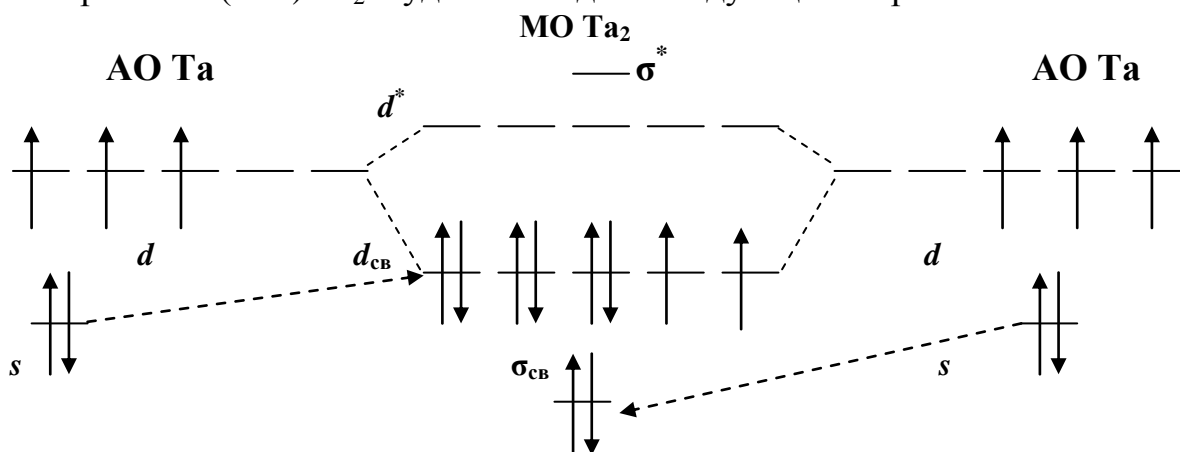
Из рис. 9.15 следует, что максимальные $T_{пл}$ и прочность металлов VI периода соответствует конфигурации внешних электронов d^3s^2 , d^4s^2 , d^5s^2 (Ta, W, Re). Таким же образом меняется и энергия связи парных взаимодействий Me - Me (рис.9.17), которые, как показано ранее, вносят существенный вклад в энергию кристаллической решетки.

Таким образом, связь в кристаллах переходных металлов VI периода, можно рассматривать с позиций метода молекулярных орбиталей, в первом приближении, как связь двух соседних атомов. На этой основе можно оценить порядки связи в молекуле Me - Me в зависимости от электронного строения изолированного атома Me и ответить на вопрос, почему наиболее твердые металлы VI периода имеют электронную конфигурацию d^3s^2 , d^4s^2 или d^5s^2 .

Из представленных далее энергетических диаграмм для молекул La_2 ($5d^1 6s^2$) и Hf_2 ($5d^2 6s^2$) видно, что порядки связи в этих молекулах равны 3 и 4 соответственно, и все они являются парамагнетиками, что соответствует данным литературы.

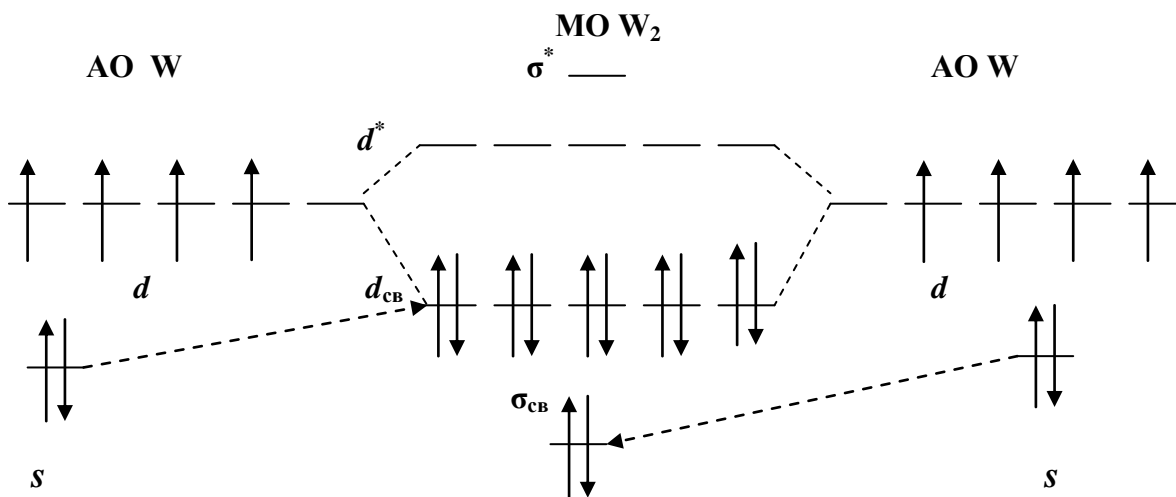


Для конфигурации d^3s^2 (Ta) упрощенная энергетическая диаграмма молекулярной орбитали (МО) Ta_2 будет выглядеть следующим образом:



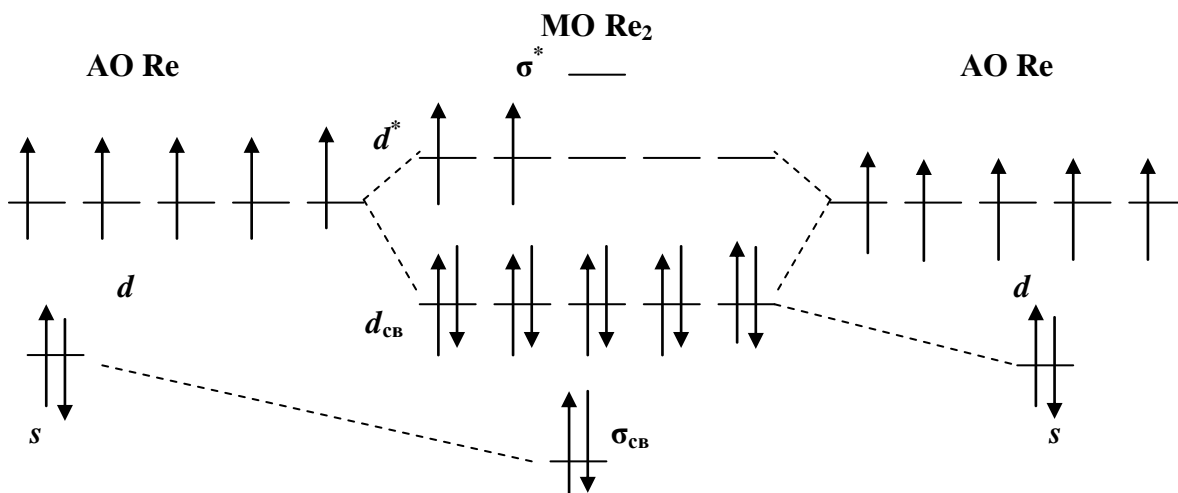
Для молекулы Ta_2 (d^3s^2) на связывающих молекулярных орбиталях находится 10 электронов, а разрыхляющие орбитали не заполнены. Отсюда порядок связи в молекуле равен $(10 - 0)/2 = 5$. Из диаграммы видно, что два s -электрона переходят на связывающую d -молекулярную орбиталь. Это связано с тем, что в этих периодах происходит смешение широкой s -зоны с d -зоной (рис. 9.14 и 9.15) и заполнение связывающих s - и d -молекулярных орбиталей идет по правилу минимума энергии. Из диаграммы следует, что тантал также является парамагнетиком, что соответствует экспериментальным данным.

Следующий за танталом, вольфрам имеет d^4s^2 электронную конфигурацию (W – самый тугоплавкий $T_{пл} \sim 3500$ °С и самый твердый металл в этом периоде), энергетическая диаграмма которого имеет вид:



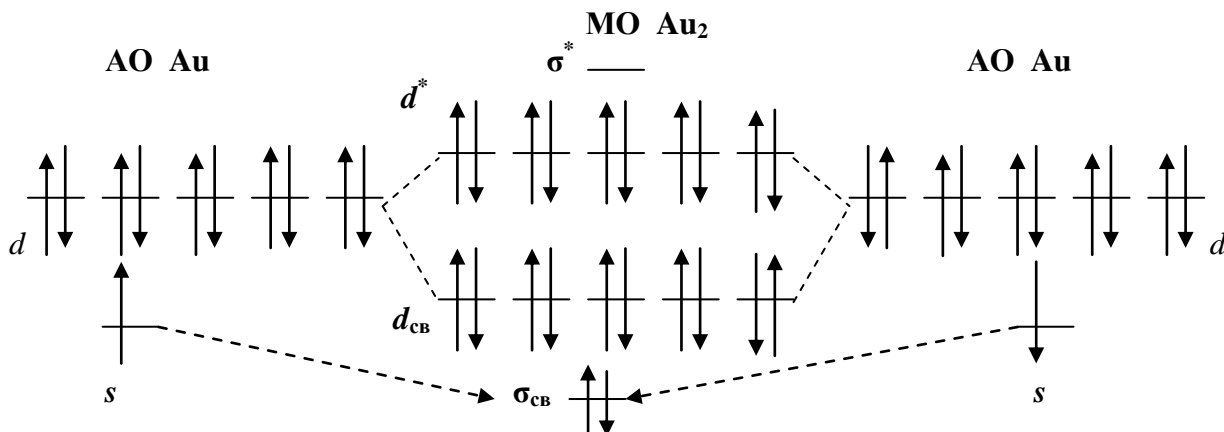
Из диаграммы следует, что у самого твердого металла периода W порядок связи в периоде самый высокий (ПС = 6).

Следующий за вольфрамом рений, имеет электронную конфигурацию d^5s^2 , которая приводит к снижению порядка связи (ПС = 5) из-за заполнения двумя электронами разрыхляющей d^* молекулярной орбитали.



У последующих за рением металлов (Os, Ir, Pt, Au, Hg) наблюдается дальнейшее заполнение разрыхляющих молекулярных орбиталей, снижение порядка связи (4, 3, 2, 1 и 0) и прочности.

Рассмотрим отдельно золото и ртуть. Эти металлы имеют свои особенности, связанные с полностью заполненным электронами d - подуровнем (Au $5d^{10}6s^1$) и с полностью заполненными электронами d - и s - подуровнями (Hg $5d^{10}6s^2$). Как следует из следующих далее диаграмм, Au и Hg на молекулярных орбиталях не имеют неспаренных электронов и являются диамагнетиками.

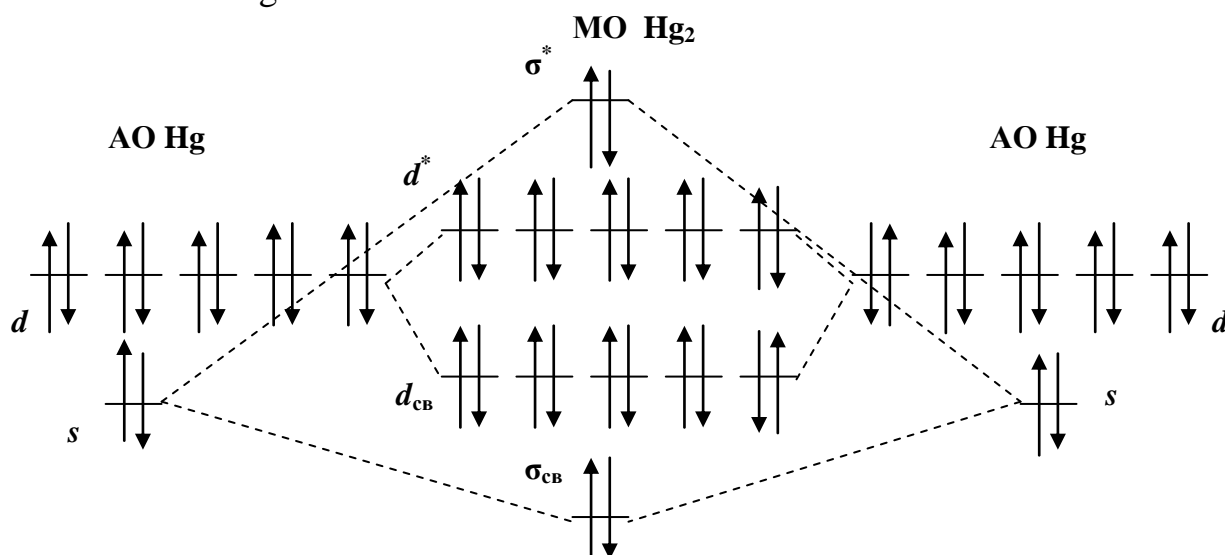


Как видно, для золота ПС = $(12 - 10)/2 = 1$ за счет нескомпенсированной пары электронов, размещающихся на связывающей σ_{cb} - орбитали.

У ртути полностью заполнены связывающие и разрыхляющие орбитали и ПС = 0 (см. далее энергетическую диаграмму). Известно, что теплоты атомизации у ртутьподобных металлов (Zn, Cd и Hg) при комнатной температуре имеют относительно низкие значения (≤ 125 кДж/моль). По мнению [71], это указывает на то, что в этих металлах вклад d - электронов отсутствует вообще.

Ртуть является единственной жидкостью среди металлов при комнатной температуре ($T_{пл} = -38,8$ °C). Ртуть и в замороженном (твердом) состоянии мягкая и растяжимая и отличается от своих аналогов химической инертностью, большей плотностью и высокой летучестью [72]. Ртуть это единственный элемент, кроме благородных газов, являющийся в парах полностью одноатомным.

Ртуть инертна и ее реакция с кислородом становится возможной только при температуре 350 °С. Высокая устойчивость атома ртути связана с действием следующих факторов: энергии $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -атомных орбиталей очень близки (см. рис. 2.13) и перемешаны. Перемешивание приводит к проникновению $6s$ -электронов не только под экран $5d^{10}$ - электронов, но и под экран $4f$ -электронов, что обеспечивает более высокую устойчивость $6s$ -электронов и самого атома Hg.



При ПС = 0, соседние атомы ртути связаны между собой только силами Ван-дер-Ваальса, что приводит к низким температурам плавления ртути $T_{пл} = -38,8$ °С.

В [73] получены рентгенограммы твердой и жидкой ртути при температурах плавления и в интервале от -38 до 200 °С. Было установлено, что в кристаллическом и жидком состояниях ртуть обладает одинаковым координационным числом, равным шести (табл.9.6) [73]. Одинаковые координационные числа говорят о том, что в обеих фазах вещество состоит из обособленных атомов [14].

Таблица 9.6

Минимальное расстояние до соседнего ядра и число атомов в координационном «слое» в жидкой ртути

Температура, °С	$R_{мин}, \text{Å}^0$	КЧ атома
200	2,24	5,9
150	2,29	5,3
100	2,32	5,5
50	2,34	5,8
0	2,36	5,8
-38	2,40	6,0

В отличие от неустойчивой молекулы ртути Hg - Hg, парамагнитный катион Hg_2^+ устойчив из-за того, что порядок связи в этом соединении равен 0,5

из-за отсутствия одного электрона на разрыхляющей σ^* - молекулярной орбитали. Подтверждением служат данные по энергиям связи молекул Hg_2 (ПС=0) и Hg_2^+ (ПС=0,5), которые равны 8 и 87 кДж/моль соответственно.

Из представленных энергетических диаграмм следует, что для металлов VI периода в зависимости от числа валентных электронов порядки связи (рис. 9.20,а) проходят через максимум при числе суммы ($s + d$) - электронов равной шести, что соответствует электронной конфигурации d^4s^2 (W) и согласуется с данными, представленными на рис. 9.15,а.

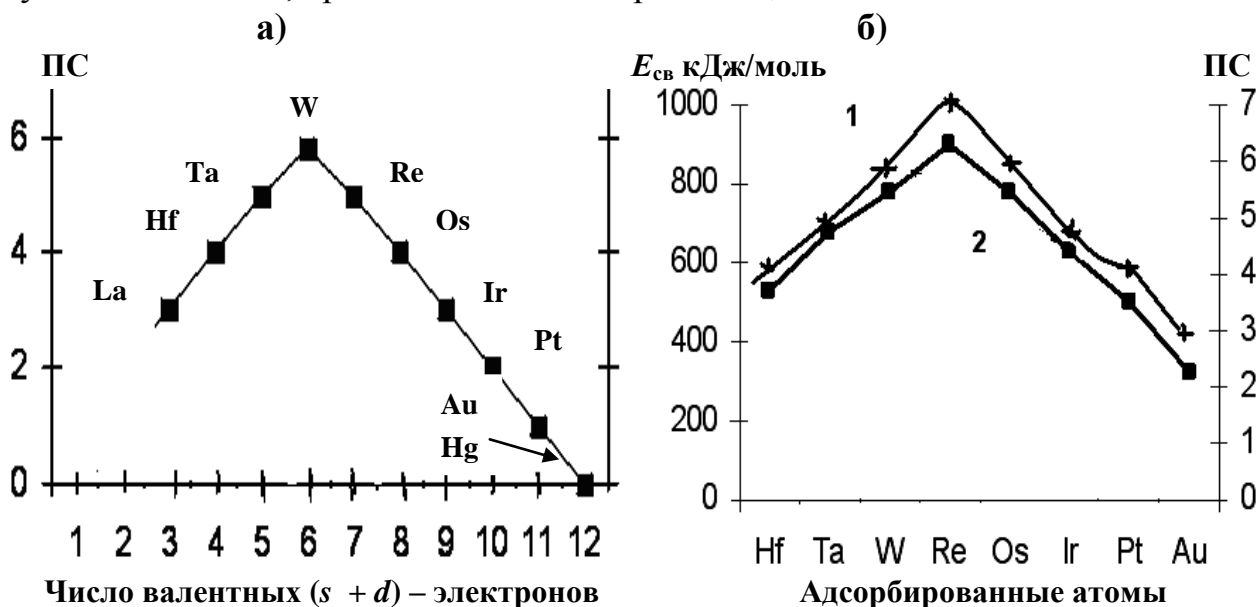


Рис. 9.20. Зависимость ПС от числа валентных электронов для металлов VI периода (а); Энергии 1 и порядки связи 2 адсорбированных атомов 5d-металлов на W (б)

На рис.9.20,б показаны результаты энергий связи адсорбированных на поверхности вольфрама атомов 5d-металлов (кривая 1), и рассчитанные из этих данных порядки связи W - $\text{Me}_{\text{адс}}$ (кривая 2). Из рисунка следует, что экспериментальная зависимость энергии связи адсорбированный атом Me – поверхность проходит через максимум у системы адсорбированный атом рения – вольфрам (подложка). Эти данные ценны тем, что один из взаимодействующих атомов при взаимодействии всегда остается постоянным (вольфрам) и прочность связи определяется только числом валентных электронов адсорбированного атома. Это связано с тем, что взаимодействие адсорбированной частицы с металлом имеет в значительной мере «коллективный» характер в том смысле, что частица взаимодействует со всей электронной системой металла, а не с отдельным атомом поверхности. Поэтому следует ожидать увеличения энергии связи при адсорбции вдоль периодической таблицы от гафния с конфигурацией $5d^26s^2$ и четырьмя эффективными связывающими электронами, к рению ($5d^56s^2$) с семью связывающими электронами. При дальнейшем смещении от рения к осмию, платине и золоту энергия связи убывает, так как дополнительные d - электроны являются разрыхляющими.

Таким образом, из представленных данных ясно, что прочностные и термические характеристики переходных $5d$ -металлов VI периода в основном определяются энергией парных взаимодействий соседних пар атомов Me-Me.

Экспериментальным подтверждением высказанного тезиса служат масс-спектроскопические данные вторичной эмиссии для переходных металлов. Известно, что для Zr, Mo, Ta, W и Nb отношение выхода ионов Me_2^+/Me^+ больше единицы. Например, выходы ионов Nb_2^+ в два раза превышают выходы одноатомных ионов. Это говорит о том, что в объеме металла количество молекул Me-Me значительно больше, чем одиночных атомов, и это при том, что масса молекулы больше одиночного атома.

9.7. СВЯЗЬ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ IV ПЕРИОДА

Поведение переходных металлов IV периода отличается от поведения металлов VI периода: на зависимостях прочности, теплот сублимации, энергий связи Me-Me и температур плавления имеются два максимума, разделенных минимумом, который приходится на Mn; сами значения величин для металлов IV периода значительно меньше, чем у металлов VI периода. В этой связи следует рассмотреть во взаимосвязи электронные характеристики изолированных атомов и соединений этих металлов, чтобы понять и выявить причины, приводящие к резкому различию поведения металлов IV и VI периодов в кристалле.

Известно: 1) что эффективные заряды ядер переходных металлов меняются в ряду $5d \gg 3d$; в этом же направлении меняются энергии ионизации I_1 и I_2 и их сумма $I_1 + I_2$ [12,74]; это свидетельствует о том, что атомы $3d$ – металлов легче теряют электроны и образование ионов Me^{2+} становится более вероятным, чем для $5d$ – металлов;

2) двугорбые зависимости прочности, $T_{пл}$ и $T_{кип}$ и энергий связи Me-Me (рис.9.15, 9.19) похожи на кривые изменения энергий гидратации двухзарядных ионов этих металлов и энергий кристаллических решеток в оксидах и галогенидах элементов этой группы [8,69,75], в которых металлы находятся в виде Me^{2+} , и которые имеют вид, подобный представленным на рис.9.21 и 9.23.

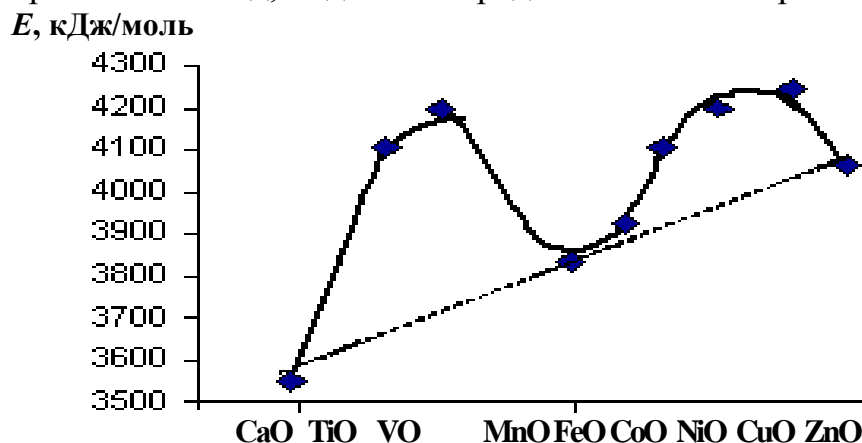


Рис. 9.21. Энергия кристаллической решетки в ряду оксидов металлов IV периода

Подобие представленных зависимостей (рис.9.15, 9.19, 9.21 - 9.23) свидетельствует о том, что в узлах кристаллической решетки металлов IV периода, по-видимому, в основном находятся двухзарядные ионы. Это подтверждается и данными по изменению радиусов ионов Me^{2+} (рис.9.24) и при этом не наблюдается корреляции с ковалентными радиусами, зависимость которых имеет вид перевернутой параболы [14, 31,49].

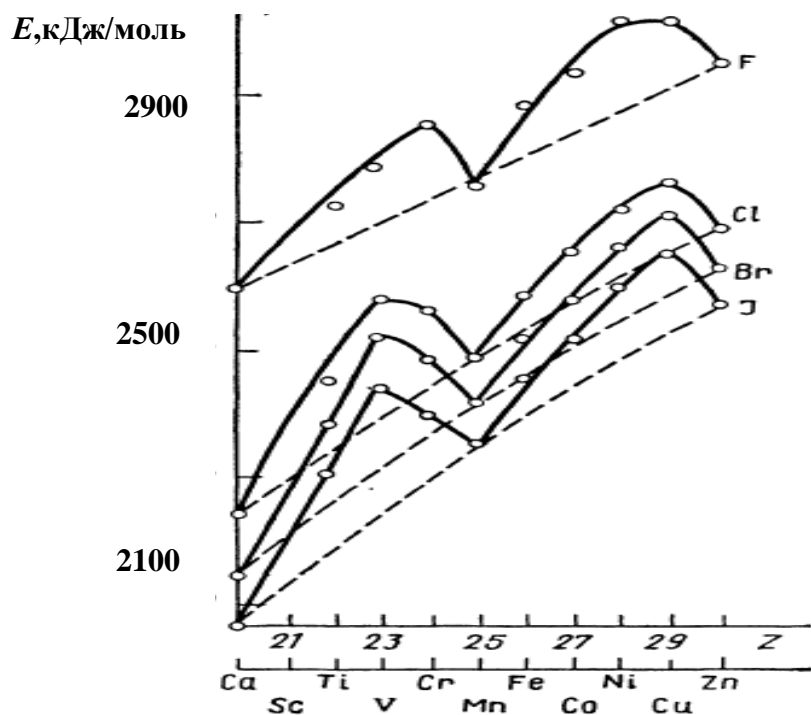


Рис. 9.22. Энергия кристаллических решеток в дихлоридах металлов IV периода

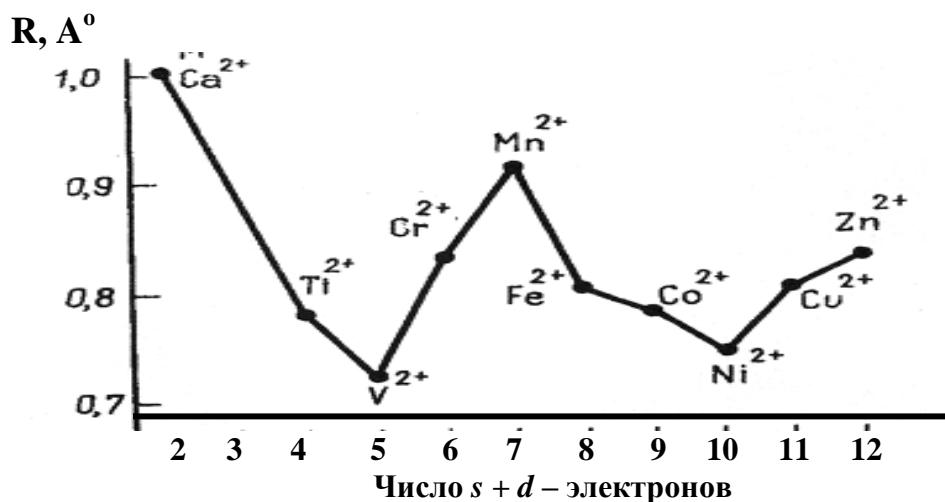


Рис. 9.23. Радиусы двухзарядных ионов 3d – элементов IV периода

Таким образом, характер изменения энергий связи в $Me-O$, $Me - (H_2O)_n$, $Me - \Gamma_2$ (где $\Gamma = F, Cl, Br, I$), энергий сублимации, парных взаимодействий $Me-Me$ и температур плавления подобен изменению ионных радиусов, что

является доказательством того, что в узлах кристаллической решетки элементов IV периода преимущественно находятся ионы Me^{2+} , а не нейтральные атомы.

В книге Гуденафа [78] в общем виде анализируется перекрывание пространственно направленных атомных $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ - орбиталей между соседними атомами металлов и неметаллов (например, в оксидах металлов).

Приняв эти рассуждения за основу и учитывая изложенное ранее, рассмотрим с этой точки зрения образования молекулярных орбиталей между двумя соседними ионами $Me^{2+} - Me^{2+}$, на примерах $V^{2+} - V^{2+}$; $Mn^{2+} - Mn^{2+}$, $Ni^{2+} - Ni^{2+}$ и некоторых других. При этом будем считать, что два электрона от каждого атома перешли в зону проводимости и участия в образовании связей не принимают.

Известно, что металлы IV периода кристаллизуются в гранцентрированную кубическую (Mn, Ni, Cu), гексагональную плотную (Sc, Ti, Co, Zn) и объемно-центрированную кубическую (V, Cr, Fe) упаковки, в которых каждый атом окружен 8 или 12 атомами, расположенными в вершинах кубооктаэдра (рис. 9.24) [71,77].

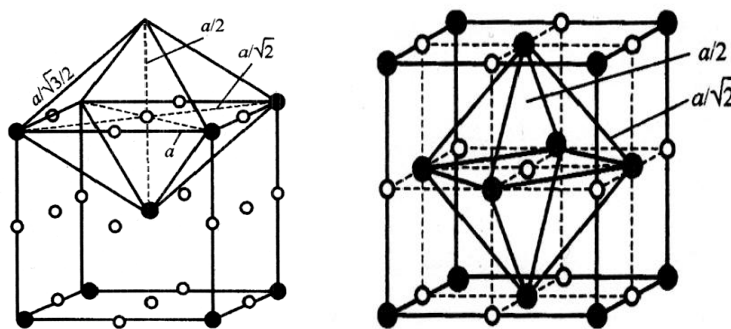


Рис. 9.24. Кубическая объемно-центрированная и гранцентрированная решетки:
 ● – атомы металла; ○ – октаэдрические пустоты

Таким образом, можно считать, что каждый двухзарядный ион металла IV периода в кристаллической решетке находится в октаэдрическом слабом поле, и d – подуровень в этом случае расщепляется на два подуровня $d\varepsilon$ и $d\gamma$, как это представлено в качестве примера на рис.9.25.

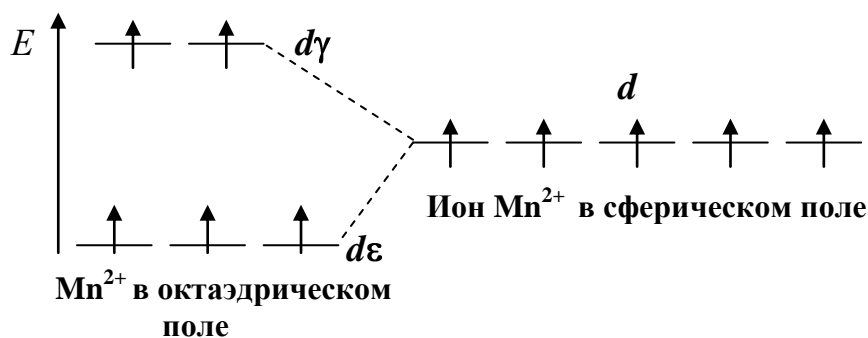


Рис.9.25. Распределение d -электронов иона Mn^{2+} в октаэдрическом комплексе

В методе МО ЛКАО число молекулярных орбиталей равно числу атомных (ионных) орбиталей связующихся атомов (ионов). С учетом высказанных упрощений для парных взаимодействий $\text{Me}^{2+} - \text{Me}^{2+}$ будем иметь следующие, выборочно представленные и наиболее характерные энергетические диаграммы (см. рис. 9.26 и приведенные далее энергетические диаграммы).

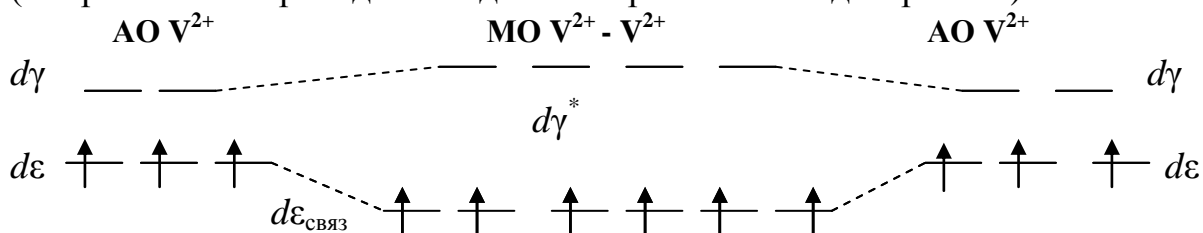
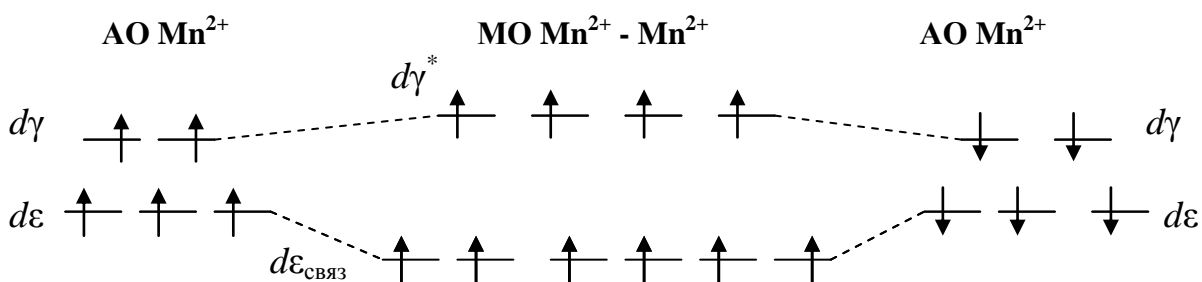


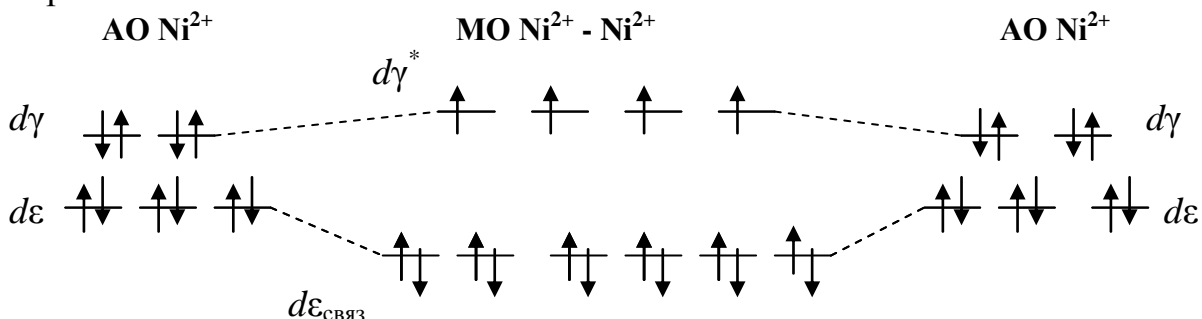
Рис. 9.26. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая образование связи $\text{V}^{2+} - \text{V}^{2+}$

Из диаграммы видно, что порядок связи в соединении $\text{V}^{2+} - \text{V}^{2+}$ равен $\text{ПС} = (6 - 0)/2 = 3$ и металл ванадий, как известно, является парамагнетиком. Для системы $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ схема образования связи будет выглядеть следующим образом:



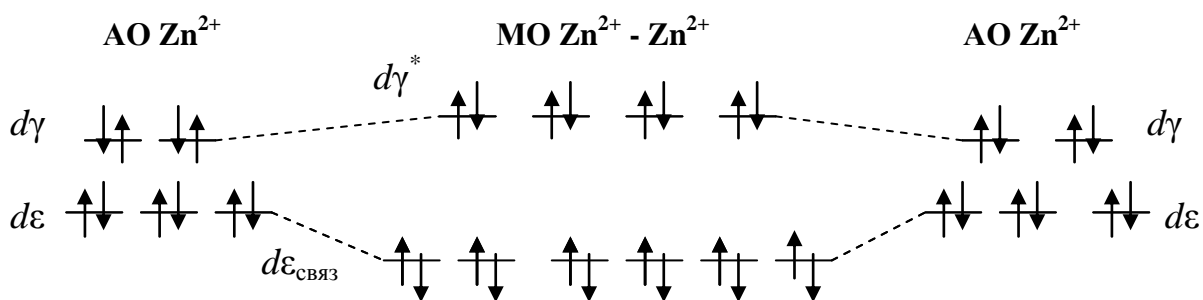
Из диаграммы следует, что $\text{ПС} = (6 - 4)/2 = 1$ и для этой системы суммарный спин является максимально возможным $\Sigma s = 5$, что согласуется с данными о том, что Mn по своим парамагнитным свойствам превосходит большинство переходных металлов.

Для системы $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ энергетическая диаграмма выглядит следующим образом:



Порядок связи в случае никеля равен $\text{ПС} = (12 - 4)/2 = 4$ и по своим магнитным свойствам он является ферромагнетиком.

Крайним в этом ряду является цинк. Для него энергетическая диаграмма выглядит следующим образом:



Для цинка порядок связи равен $ПС = (12 - 8)/2 = 2$ и цинк является диамагнетиком, что согласуется с экспериментальными данными.

Суммированные данные по порядкам связи, определенные из подобных энергетических диаграмм для систем $Me^{2+} - Me^{2+}$, составленных из металлов IV периода, представлены на рис.9.27.

Все представленные ранее зависимости для металлов IV периода характеризуются двумя максимумами, приходящимися на V и Ni и минимумом – на Mn. Радиусы ионов этих металлов, наоборот, имеют минимумы для V и Ni и максимум, приходящийся на Mn. Порядки связи для металлов IV периода не превышают четырех, что в соответствии с экспериментом свидетельствует об их меньшей прочности по сравнению с металлами VI периода, где вблизи максимума величины ПС равны 5 и 6.

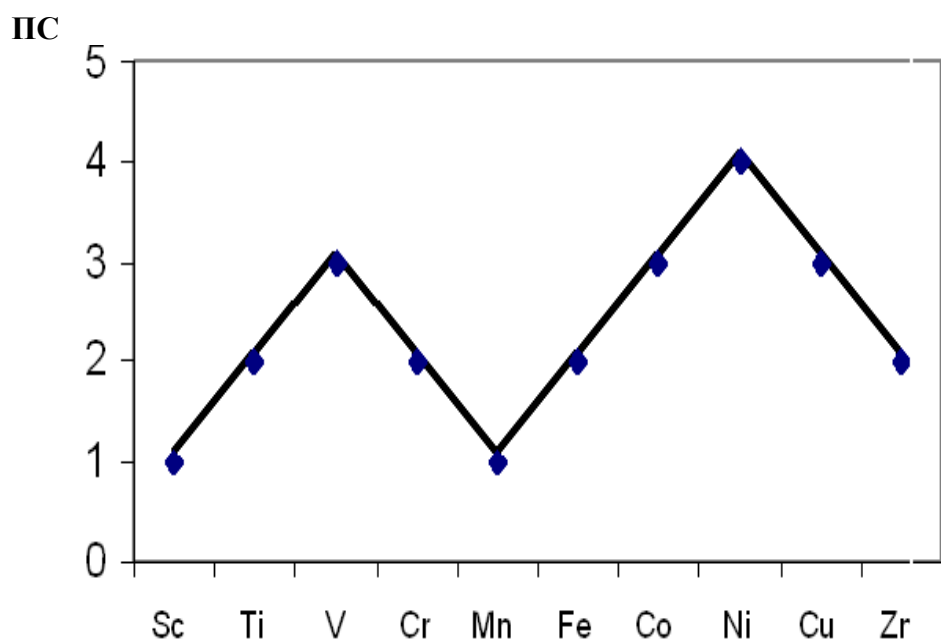


Рис. 9.27. Порядки связи в системах $Me^{2+} - Me^{2+}$, определенные из энергетических диаграмм для ионов Me^{2+} металлов IV периода

Таким образом, парные взаимодействия для металлов IV периода в кристаллических решетках этих металлов преимущественным образом обусловлены взаимодействием соседствующих пар ионов $Me^{2+} - Me^{2+}$.

9.8. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ V ПЕРИОДА

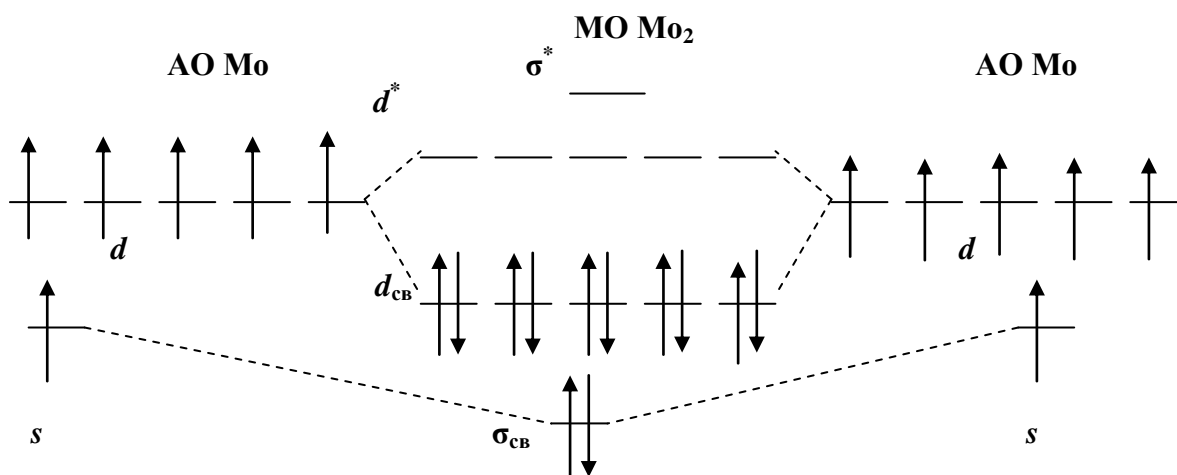
V - Период, по всей видимости, является переходным и в кристаллической решетке металлов этого периода химические связи, очевидно, образуются как по механизмам VI, так и IV периодов и по этой причине зависимости теплот сублимации, энергий связи Me-Me и температур плавления носят отпечатки аналогичных кривых в меньшей степени IV, и в большей степени VI периодов (см. рис. 9.15 и 9.16). На зависимостях имеется плохо выраженный минимум в центре *d*-серии, а сами значения величин ближе к аналогичным значениям, наблюдаемым для металлов VI периода.

Свойства *4d* - и *5d* - элементов близки. Это объясняется тем, что для *6d* -элементов электронные конфигурации содержат заполненный *4f* - подуровень. Вследствие лантанидного сжатия энергетические характеристики *d* - элементов II и III рядов становятся близкими.

При аналогичных конфигурациях внешних слоев и примерно одинаковых размерах атомов и ионов для *d* - элементов V и VI периодов данной подгруппы характерна особая близость физических и химических свойств. Например, цирконий и гафний, ниобий и тантал, молибден и вольфрам, технеций и рений встречаются в одних рудных месторождениях и трудно разделяются.

По этой причине характер энергетических диаграмм для V периода следует считать аналогичным VI периоду.

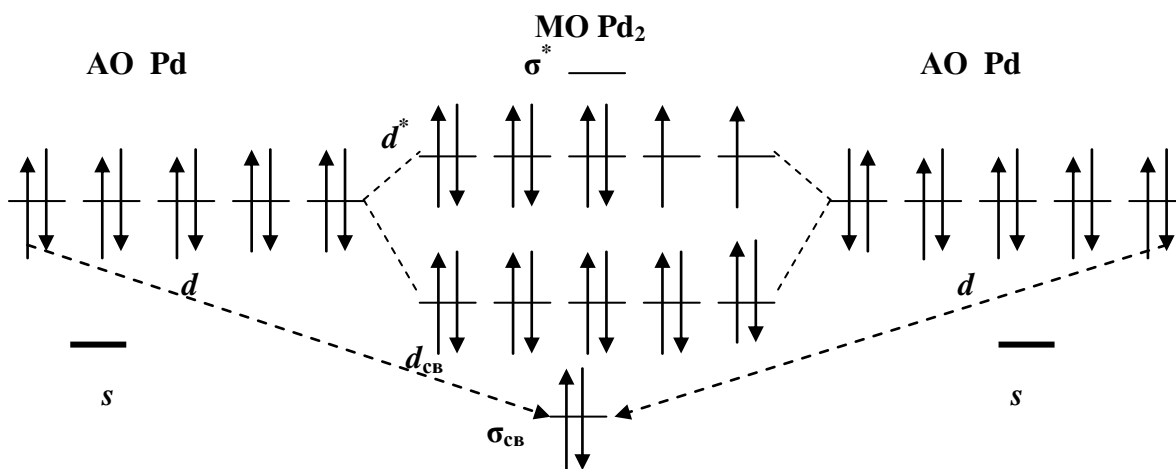
Рассмотрим лишь некоторые наиболее характерные молекулярные энергетические диаграммы для металлов V – периода. Так, наиболее прочные металлы этого периода имеют высокие ПС и электронные конфигурации d^4s^1 (Nb) (ПС =5) и Mo (электронная конфигурация d^5s^1), последнему отвечает самая высокая прочность в V периоде (ПС = 6):



У последующих за Mo металлов этого периода Tc, Ru, Rh, Pd и Ag по мере заполнения разрыхляющих MO электронами порядки связи соответственно снижаются: 5 (Tc), 4 (Ru), 3 (Rh), 2 (Pd) и 1 (Ag).

Особого пояснения требует Pd, имеющий электронную конфигурацию $4d^{10}5s^0$ и промежуточную прочность между Rh и Ag. Модуль упругости для Rh равен 280, для Pd - 115, для Ag - 80 ГН/м². Модуль упругости определяется межатомным взаимодействием и потому коррелируется с энергией связи E в металле.

В случае Pd, полностью заполненную d -оболочку нельзя рассматривать как внутреннюю, не участвующую в связях. В молекуле Pd₂, в соответствии с сохранением минимума энергии, вначале заполняется свободная связывающая s -МО, в результате чего на двух разрыхляющих d -орбиталях оказываются два неспаренных электрона, что обеспечивает порядок связи, равный двум, и Pd₂, и кристалл являются парамагнетиками.



Замыкает серию $4d$ -металлов кадмий, энергетическая диаграмма молекулы которого должна не отличаться от Hg₂. Известно, что аналоги цинк и кадмий при охлаждении расплава кристаллизуются в гексагональную кристаллическую решетку. Для характеристики гексагональной решетки принимают два параметра – сторону шестигранника a и высоту призмы c . Теоретически наиболее плотной упаковке гексагональной решетки отвечает соотношение параметров $c/a = 1,633$. Цинк и кадмий имеют следующие соотношения параметров решетки: $c/a = 1,86$ (Zn) и $c/a = 1,88$ (Cd). Эти цифры свидетельствуют о том, у цинка и кадмия кристаллические решетки достаточно рыхлые и эта рыхлость растет при переходе от цинка (ПС = 2) к кадмию (ПС = 1, см. энергетическую схему) и далее к ртути (ПС = 0), которая является уже жидкостью. Увеличение рыхлости решеток подтверждается и теплотами испарения этих элементов, кДж/атом: 130,3 (Zn), 113 (Cd) и 60,8 (Hg) [12].

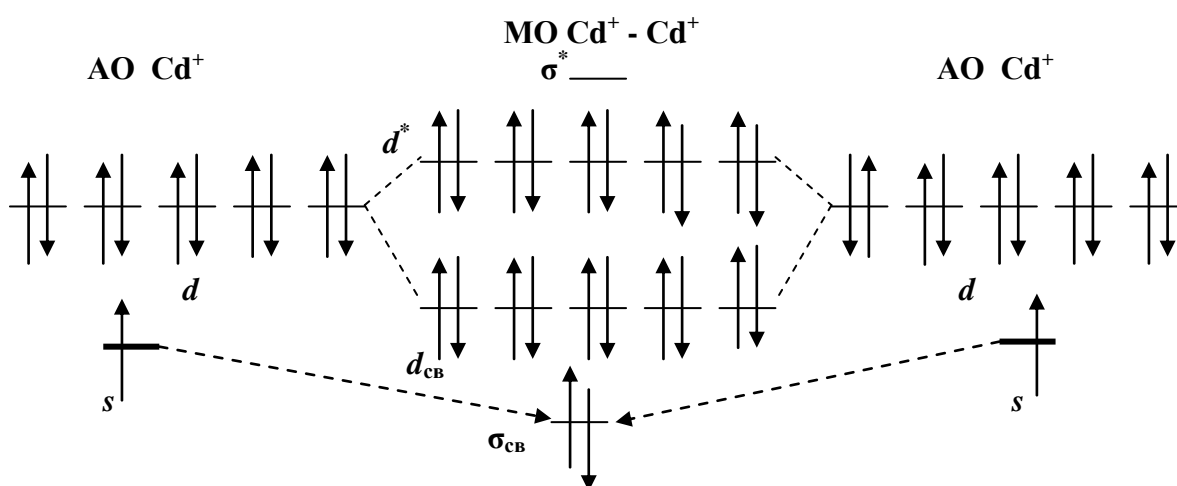
Физические и механические свойства этих металлов меняются в том же порядке (табл. 9.7). Очевидно, кадмий по температурам плавления и механическим свойствам занимает промежуточное положение между цинком и ртутью. В такой же ряд укладываются и данные по электрическому сопротивлению, в единицах 10^{-6} Ом·см: 5,5 (Zn), 6,8 (Cd), 94 (Hg), что свидетельствует о меньшем числе электронов проводимости в кадмии по сравнению с цинком.

Таблица 9.7

Физические и механические свойства *d*-металлов II группы

Металл	Кристаллическая решетка	$T_{пл}$ °С	Предел прочности МН/м ²	Модуль упругости, ГН/м ²
Zn	Гексагональная плотная упаковка	419	118	92,3
Cd	Гексагональная плотная упаковка	321	62,8	62,3
Hg	Жидкость	- 39	-	-

Все это позволяет предположить, что соседние атомы кадмия в кристалле имеют заряд Cd^+ . В [12] указывается, что в частицах Cd проявляется связь металл-металл и степень окисления кадмия равна единице. В таком случае связь в молекуле Cd_2 должна быть аналогичной устойчивому иону Hg_2^{2+} и порядок связи в молекуле $Cd^+ - Cd^+$ должен быть равен единице (больше, чем у ртути, но меньше, чем у цинка). С учетом изложенного, энергетическая диаграмма для кадмия будет иметь характерный для диамагнетика вид:



Таким образом, переходные металлы в кристаллическом состоянии связаны между собой ковалентной связью и большой вклад в образовании кристаллических решеток переходных металлов вносят два механизма, вклады которых меняются при переходе от IV периода (превалирующий вклад $Me^{2+} - Me^{2+}$ взаимодействий) к V и VI – периодам (доминирующий вклад парных взаимодействий $Me - Me$).

В целом, любой кристалл, составленный из переходных металлов следует рассматривать как динамическую систему, когда одновременно присутствуют оба типа взаимодействий, как $Me - Me$, так и $Me^{2+} - Me^{2+}$, но соотношение этих взаимодействий различно для различных периодов. В один момент времени одни из соседствующих атомов находятся в состоянии $Me - Me$, а другие в состоянии $Me^{2+} - Me^{2+}$, в последующий момент времени ситуация меняется, но соотношение этих состояний для металлов данного периода, по-видимому, остается постоянным.

При таком подходе каждый атом или ион является атомом (ионом) – трансформером с переключаемыми направлениями связей. Соединения, состоящие из элементов образующих структуру твёрдого тела, основанную на стационарных химических связях («ионные» кристаллы, типа NaCl), известны своей хрупкостью. Модель динамической структуры металлов, с нестационарными химическими связями, даёт качественное объяснение таким механическим свойствам чистых металлов, как пластичность и ковкость.

У *d*-элементов лишь небольшая часть валентных электронов делокализована по всему кристаллу. Остальные *d*-электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. Таким образом, эти элементы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а ковалентно-металлической. Поэтому все они твердые (кроме Hg) и тугоплавкие (за исключением Zn, Cd) металлы и чему ранее было дано объяснение.

9.9. ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ

В этих металлах, в ряду Ce - Yb, начинает заполняться электронами 4*f*-подуровень, энергия которого практически не отличается по энергии от 5*d*- и 6*s*-подуровней. Доказательством того, что энергии этих подуровней близки, подтверждается тем, что при незначительном возбуждении один из *f*-электронов (реже два) переходит в 5*d*-состояние (см., например, Gd 4*f*⁷5*d*¹ и Lu 4*f*¹⁴5*d*¹). Остальные 4*f*-электроны, экранированные от внешнего воздействия 5*s*²5*p*⁶-электронами, на химические свойства большинства лантаноидов существенно влияния не оказывают.

Таким образом, химические свойства лантаноидов в основном определяются 5*d*¹6*s*²-электронами и характерная степень окисления этих элементов равна +3.

Известно, что 4*f*-электроны из-за проникновения в ниже лежащие электронные слои менее локализованы и практически не участвуют в образовании химической связи. Наоборот, за счет экранирования заряда ядра они разрыхляют химическую связь. Из-за низких значений энергий ионизации лантаноиды легко теряют часть электронов, обеспечивая им хорошую ковкость, электропроводность и относительно невысокую твердость. По химической активности лантаноиды уступают лишь щелочным металлам, из-за сравнимых с ними низких значений энергий ионизации ≤ 6,5 эВ и стандартных электродных потенциалов < -2,0 В [44]. Эффективный заряд ядра и электроотрицательность (ЭО = 1,08 ÷ 1,14) лантаноидов также близки к щелочным металлам и поэтому все лантаноиды взаимодействуют с водой с выделением водорода, кислородом, галогенами, серой, углеродом, азотом, кремнием, фосфором и т.д.

По этой причине, внешние 5*d*- и 6*s*-электроны из-за низких значений энергий ионизации легко покидают атом, и поэтому лантаноиды проявляют сильные восстановительные свойства.

Участие $4f$ -электронов в образовании химической связи обусловлено предварительным возбуждением на уровень $5d$. Энергия возбуждения одного электрона невелика, поэтому обычно лантаноиды проявляют степень окисления +3. Однако некоторые из них проявляют так называемые аномальные степени окисления – +2, +4. Эти состояния окисления связывают с образованием наиболее устойчивых электронных конфигураций $4f^0$, $4f^7$, $4f^{14}$. Так, Се и Ть приобретают конфигурации f^0 и f^7 , переходя в состояние окисления +4, тогда как Еи и Ыб имеют соответственно конфигурации f^7 и f^{14} в состоянии окисления +2.

Для лантаноидов так же как и для d – металлов, наблюдается корреляция прочностных, магнитных и термических характеристик от их электронного строения и радиусов элементов (рис.9.28 - 9.35). В качестве прочностной характеристики был выбран модуль упругости, характеризующий сопротивление материала упругой деформации металла.

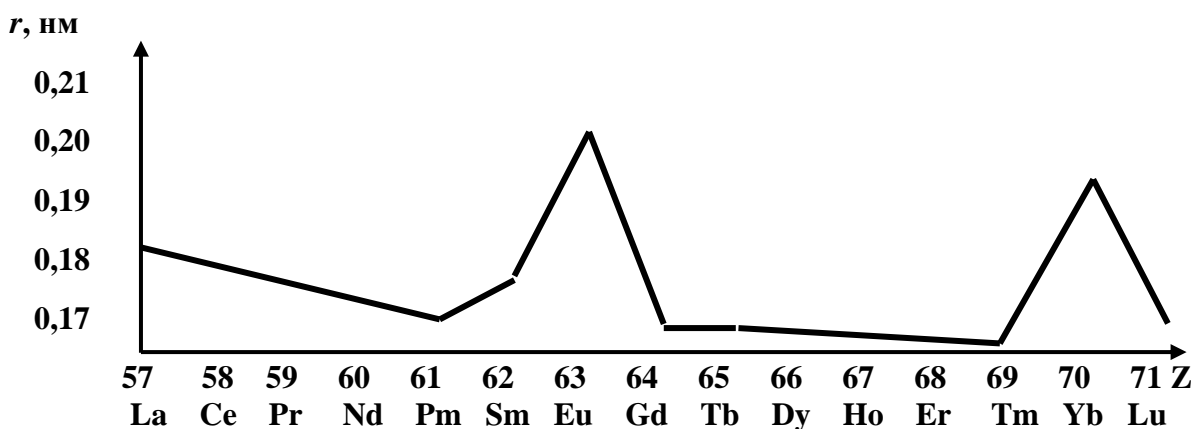


Рис. 9.28. Зависимость атомных радиусов лантаноидов от их порядкового номера

Следует отметить, что изменения в радиусах в каждой из подгрупп лантаноидов находят свое отражение и в структуре кристаллических решеток металлов. Известно [71], например, что на семейство церия, от La до Pm, приходится двойная гексагональная кристаллическая решетка; Sm и Eu являющиеся переходными от одной группы лантаноидов к другой, имеют ромбоэдрическую решетку, а в семействе Gd - Tm реализуется плотная гексагональная упаковка.

Из рис. 9.29 и 9.30 видно, что наблюдается общая тенденция линейного роста температур плавления при переходе от Се к Lu, за исключением отдельных выпадов у Eu ($4f^7 6s^2$) и Yb ($4f^{14} 6s^2$), у которых наиболее устойчивые электронные конфигурации и наибольшие атомные радиусы (рис.9.29). Это приводит к снижению энергии связи Ме-Ме у этих элементов и, как следствие, к уменьшению температур плавления и прочности.

Отметим сходство зависимостей температур плавления, модулей упругости с зависимостью магнитных моментов ионов Me^{3+} (рис.9.31), что позволяет предполагать, что прочность кристаллической решетки лантаноидов определяется взаимодействиями типа $Me^{n+} - Me^{n+}$, где $n = 3$.

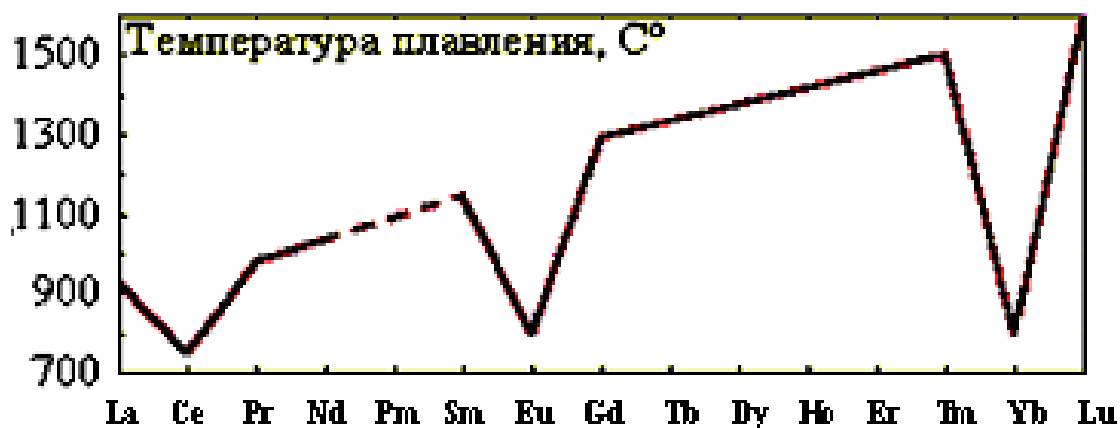


Рис. 9.29. Температуры плавления лантаноидов

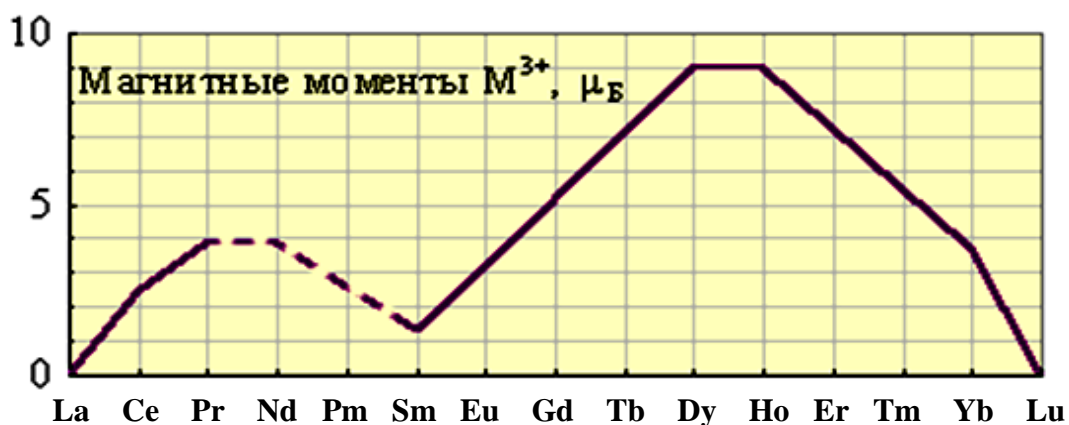


Рис. 9.30. Магнитные моменты лантаноидов Me^{3+}

Таким образом, изменения в температурах плавления и прочности для лантаноидов, главным образом определяются изменениями значений эффективных радиусов атомов этих элементов, поскольку ковалентная составляющая связи $Me-Me$ и порядки связи для большинства лантаноидов практически одинаковы и определяются валентными $5d^1 6s^2$ -электронами.

Актиноиды. Актиноиды (Th–Lr) во многих отношениях сходны с лантаноидами: порядок заполнения $5f$ -уровней примерно такой же, как и $4f$ -уровней. Хотя тяжелые актиноиды изучены мало, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в их ряду так же наблюдается явление f -сжатия (ионные радиусы M^{3+} уменьшаются в ряду Th–Lr от 0,108 до 0,098 нм).

Отличия актиноидов и лантаноидов обусловлены тем, что у актиноидов энергетические уровни $5f$ и $6d$ стабилизируются по мере возрастания атомного номера несколько иным способом, чем у лантаноидов: у легких актиноидов более устойчивы $6d$ -орбитали, а у тяжелых – $5f$ (рис. 9.31).

Для элементов подсемейства тория (Th–Cm) энергия $5f$ - и $6d$ -подуровней примерно одинакова, что затрудняет однозначное определение электронной конфигурации элемента. Например, для Np одинаково вероятны и $5f^4 6d^1 7s^2$ - и $5f^5 6d^0 7s^2$ -электронные состояния. Этим и объясняются различия в химии актиноидов и лантаноидов.

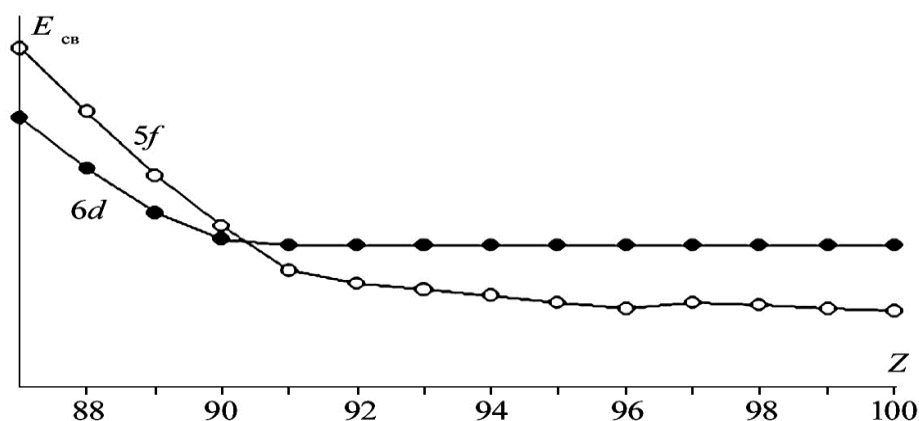


Рис. 9.31. Энергии связи $5f$ - и $6d$ -электронов у актиноидов (по Сиборгу)

У элементов с атомными номерами 90–95 (Th–Am) электронные переходы происходят легко. Эти элементы поливалентны и в этом подобны d -элементам. Более того, для них степень окисления III вообще мало характерна. Получен семивалентный нептуний; уран легко может быть переведен в шестивалентное состояние, протактиний проявляет степень окисления пять, а для тория трудно получить соединение, где бы он имел степень окисления ниже четырех.

Однако по мере заполнения $5f$ -уровней электронные конфигурации атомов стабилизируются, переход $5f$ -электронов в $6d$ -состояние становится все более затрудненным. Поэтому элементы Вк–Lr ведут себя как типичные f -элементы и по свойствам близки к лантаноидам. Для них основной степенью окисления является +3.

9.10. УСЛОВИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

С ростом температуры амплитуда колебаний атомов в узлах кристаллической решетки возрастает. Кристалл плавится при температуре, при которой амплитуда колебаний становится равной расстоянию между соседними элементами в решетке, когда в результате соударения атомов в решетке друг с другом кристаллическая решетка начинает разрушаться на отдельные фрагменты. Это подтверждается следующим:

- металлы с плотной кубической или гексагональной упаковкой атомов (Al, Au, Pb, Cd, Zn и др.) плавятся с сохранением типа упаковки атомов, межатомного расстояния и характера межатомных связей. Размеры областей упорядоченного расположения атомов (фрагментов решетки) в расплавах металлов вблизи точки плавления $\sim 20S$ для Fe, $13S$ для K и $15S$ для Au. Здесь S – размер элементарной ячейки кристаллической решетки.

- для температур, близких к температуре плавления, наблюдается соответствие средних межатомных расстояний в кристаллах (r_k) и в жидкой фазе ($r_{ж}$), что видно из данных, где величины (r_k ; $r_{ж}$) приведены в нм: Al (28,6; 29,4), Cd (31,6; 30,6), Na (37,2; 38,3), Zn (29,0; 29,4), Au (28,8; 28,6), Sn (33,4; 33,4).

Данная картина аналогична той, что наблюдается при переходе льда в жидкое состояние. В воде всегда сохраняются кристаллические фрагменты льдоподобной структуры, число которых уменьшается с ростом температуры воды вплоть до температуры кипения.

Считается, что при плавлении подвижные электроны в металлах сохраняются, поэтому сохраняется большая электропроводность, хотя разрушение кристаллической решетки и соответственно дальнего порядка приводит к скачкообразному росту их электрического сопротивления (ρ) (табл.9.8).

Таблица 9.8

Отношение удельных электрических сопротивлений в твёрдой (ρ_T) и жидкой ($\rho_{ж}$) фазах при температуре плавления

Металл	Li	Na	Fe	Cu	Au
$\rho_{ж} / \rho_T$	1,68	1,44	1,09	2,07	2,28

Жидкие металлы – непрозрачные жидкости с достаточно высокой удельной электропроводностью $\sigma = 1/\rho \sim 10^5 \text{ Ом.м}^{-1}$.

Количественная оценка электропроводности жидких металлов затруднена, так как теория электронных процессов в жидкостях имеет качественный характер и ещё не завершена.

Сплавы. Под сплавом понимают вещество, полученное сплавлением двух или более металлов и реже металлов и неметаллов. Сплав, приготовленный преимущественно из металлических элементов и обладающий металлическими свойствами, называется *металлическим сплавом*.

Любая система, состоящая из большого числа атомов, стремится к такому состоянию, которому в данных условиях соответствует минимальное значение величины свободной энергии. Если вещество может существовать в жидком и твердом кристаллических видах, то устойчивой в данных условиях будет та фаза, которая обладает меньшей величиной свободной энергии.

С уменьшением температуры свободная энергия системы изменяется по сложному закону, который различен для твердого и жидкого состояния (рис. 9.32). При температурах выше температуры плавления ($T_{пл}$) меньшей свободной энергией обладает жидкая фаза, а ниже этой температуры - твердая фаза. При температуре $T_{пл}$ обе фазы могут существовать одновременно и процесс кристаллизации еще не начинается. Для его начала необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался бы уменьшением свободной энергии системы. Из кривых на рис.9.32 видно, что это возможно при охлаждении жидкости ниже равновесной температуры $T_{пл}$.

Температура, при которой практически начинается кристаллизация, называется *фактической температурой кристаллизации* (T_K). Разность между температурами $T_{пл}$ и T_K называется *степенью переохлаждения*: $\Delta T = T_{пл} - T_K$.

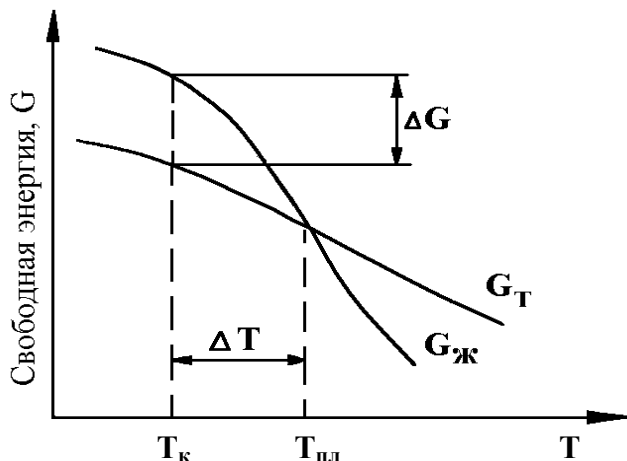


Рис.9.32. Изменение энергии Гиббса металла в твердом G_T и жидком $G_ж$ состояниях в зависимости от температуры

Чем больше степень переохлаждения ΔT , тем больше разность свободных энергий ΔG и больше скорость кристаллизации.

В 1878 году Д. К. Чернов, изучая структуру литой стали, указал, что процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов. Первый процесс заключается в зарождении мельчайших частиц кристаллов, которые называют *зародышами или центрами кристаллизации*. В них атомы упакованы так же, как и в

твердом металле. Центры кристаллизации постепенно перерастают в металлокластеры, состоящие из тысяч атомов. При дальнейшем переохлаждении расплава образуется зернистая структура, которая разрастается и перерастает в кристаллическую структуру. Схема всех этапов кристаллизации приведена на рис. 9.33.



Рис. 9.33. Путь эволюции образования объемного металла от зарождения центров кристаллизации до кластеров и кристаллитов во времени

Кристаллизация начинается с образования кристаллических зародышей и продолжается в процессе роста их числа и размеров. Пока образовавшиеся кристаллические зародыши растут свободно, они имеют более или менее правильную геометрическую форму. Однако при соприкосновении с соседними кристаллами их правильная форма нарушается, так как в этих участках рост граней прекращается. Рост продолжается только в тех направлениях, где есть свободный доступ “питающей” жидкости. В результате образуется структура с кристаллами неправильной формы - зернами или кристаллитами. На этапе зарождения и роста частиц новой фазы из расплава происходит увеличение суммарной поверхности раздела фаз и соответственно увеличение свободной

поверхностной энергии, что повышает энергетическую составляющую системы. Это является движущей силой для частичного слияния граничных зон кластеров и формирования структур более высокого масштаба, например, зернистой структуры, поскольку в этом случае система стремится уменьшить свою свободную поверхностную энергию.

Металлические сплавы. Строение металлического сплава зависит от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав. Почти все металлы в жидком состоянии растворяются друг в друге в любых соотношениях. При образовании сплавов в процессе их затвердевании возможно различное взаимодействие компонентов. В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают сплавы:

1. *Механические смеси;*
2. *Химические соединения;*
3. *Твердые растворы.*

Сплавы *механические смеси* образуются, когда компоненты не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения.

Этот вид сплава образуется между элементами, значительно различающимися по строению и свойствам, когда сила взаимодействия между однородными атомами больше, чем между разнородными. Сплав состоит из кристаллов входящих в него компонентов (рис. 9.34).

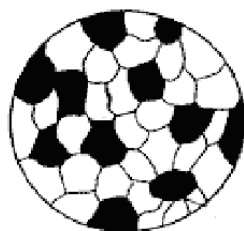


Рис. 9.34. Схема микроструктуры механической смеси

Сплавы – химические соединения, которые образуются между элементами, когда сила взаимодействия между разнородными атомами больше, чем между однородными.

Такие соединения могут иметь как постоянный, так и переменный состав. В отличие от твердых растворов, в которых сохраняется решетка одного из компонентов (растворителя), для сплавов химических соединений характерно образование новой решетки и новых химических связей. Другими словами, к химическим соединениям относят лишь те фазы переменного состава, которые резко отличаются по строению и свойствам от исходных.

Особенности сплавов «химические соединения»:

- Постоянство состава, то есть сплав образуется при стехиометрическом соотношении компонентов, химическое соединение обозначается A_nB_m ;
- Образуется специфическая, отличающаяся от решеток элементов, составляющих химическое соединение, кристаллическая решетка с правильным упорядоченным расположением атомов (рис. 9.35);

- Ярко выраженные индивидуальные свойства;
- Постоянство температуры кристаллизации, как у чистых компонентов.

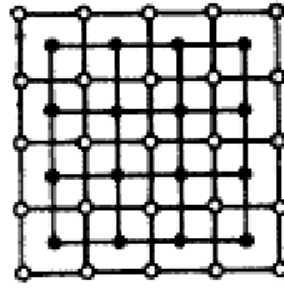


Рис. 9.35. Кристаллическая решетка химического соединения

Сплавы **твердые растворы** – это твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут меняться в широких пределах. Все они являются кристаллическими веществами. Твердые растворы образуются элементами с близким электронным строением, электроотрицательностью, атомным радиусом и одинаковой кристаллической решеткой. Чем больше отличаются элементы по своей природе, тем хуже они растворяются друг в друге и тем более они склонны к образованию химических соединений.

Так, например, предельная растворимость ряда металлов в никеле ($3d^84s^2$, $r = 0,124$ нм) изменяется в ряду

	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	K
Валентные электроны -	d^7s^2	d^6s^2	d^5s^2	d^5s^1	d^3s^2	d^2s^2	s^2	s^1
Радиус атома, нм -	0,125	0,126	0,130	0,127	0,134	0,140	0,197	0,236
Растворимость, мол. доли % -	100	100	100	50	43	15	не растворимы	

Близкие по химическим свойствам и размерам атомов никель, кобальт, железо и марганец образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов. В ряду Cr – V - Ti по мере увеличения различий в электронной структуре и химических свойствах растворимость металлов в никеле падает, а Ca и K не растворяются вообще (здесь добавляется еще и большое различие в радиусах).

Характерной особенностью твердых растворов является: наличие в их кристаллической решетке разнородных атомов при сохранении типа решетки растворителя. Твердый раствор состоит из однородных зерен (рис. 9.36).

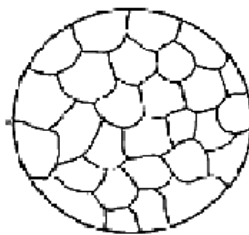


Рис. 9.36. Схема микроструктуры твердого раствора

Классификация твердых растворов. По степеням растворимости компонентов сплава различают твердые растворы:

- с неограниченной растворимостью компонентов;
- с ограниченной растворимостью компонентов.

При неограниченной растворимости компонентов кристаллическая решетка компонента растворителя по мере увеличения концентрации растворенного компонента плавно переходит в кристаллическую решетку растворенного компонента.

Для образования растворов с неограниченной растворимостью необходимы следующие условия:

- Однотипность кристаллических решеток составляющих сплав компонентов;
- Близость атомных радиусов компонентов, которые не должны отличаться более чем на 8...13 %.
- Подобие строения валентных оболочек атомов.

К таким сплавам относятся сплавы на основе переходных металлов, например, в разных сочетаниях сплавы меди, серебра и золота.

При ограниченной растворимости компонентов возможна концентрация растворенного вещества до определенного предела. При дальнейшем увеличении концентрации однородный твердый раствор распадается с образованием двухфазной смеси.

По характеру распределения атомов растворенного вещества в кристаллической решетке растворителя различают твердые растворы замещения и внедрения.

В растворах замещения в кристаллической решетке растворителя часть его атомов в узлах решетки замещена атомами растворенного элемента (рис.9.37,*а*). Замещение осуществляется в случайных местах, поэтому такие растворы называют *неупорядоченными твердыми растворами*.

Твердые растворы внедрения образуются внедрением атомов растворенного компонента в междоузлия кристаллической решетки растворителя (рис. 9.37, *б*). Твердые растворы внедрения могут быть только с ограниченной растворимостью компонентов.

Образование таких растворов возможно, если атомы растворенного элемента имеют малые размеры, способные «протиснуться» в междоузлие и при этом наблюдается некоторое искажение кристаллической решетки. Такими являются элементы, находящиеся в начале Периодической системы элементов Менделеева: углерод, водород, азот, кислород, бор. Примером могут служить твердые растворы углерода в железе, бора в переходных металлах и т.п. Размеры этих атомов в пределе могут ненамного превышать размеры межатомных промежутков в кристаллической решетке металла. Если размеры атомов внедрения больше межатомных промежутков, то это вызывает искажение решетки и в ней возникают механические напряжения. Концентрация таких растворов, как правило, не превышает 2,0 - 2,5 %.

При образовании растворов внедрения существенное значение играет энергетика деформационного искажения кристаллической решетки. Если искажения требуют больших затрат энергии, то концентрация внедренной примеси будет незначительна.

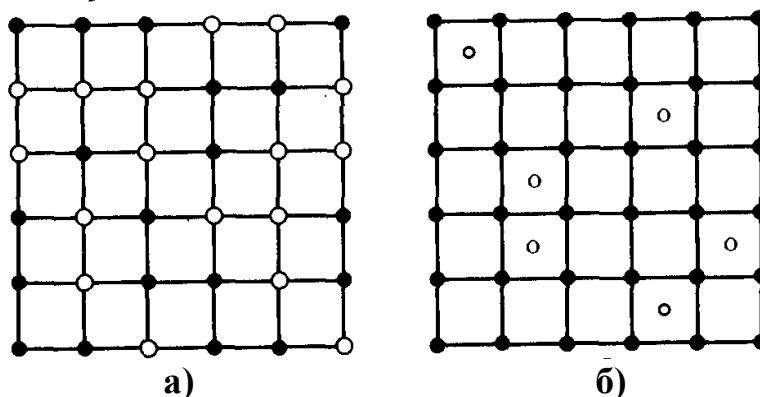


Рис. 9.37. Кристаллические решетки твердых растворов замещения (а) и внедрения (б)

Растворы газов в металлах. Металлы могут растворять в себе газы, атомы которых имеют непарные электроны. Атомы благородных газов (He, Ne, Ar) в металлах не растворяются, так как их электронные конфигурации имеют устойчивую форму. Атомы газообразных веществ, имеющих непарные электроны, в свободном состоянии объединяются в молекулы (O_2 , H_2 , N_2 , F_2 и другие), но в процессе растворения на поверхности металла за счет процесса диссоциации они переходят в атомарное состояние. В основном в металлах растворяются водород и азот. Если они не образуют с металлом устойчивых соединений (гидриды, нитриды), то их растворимость S зависит от парциального давления этих газов и описывается законом Сивертса:

$$S = \kappa P^{0,5}. \quad (9.1)$$

Считается, что d -металлы семейства платиновых не образуют гидридов с водородом. Водород в них находится в виде твердого раствора. Наиболее сильно поглощают водород палладий, платина, никель, цирконий, титан и некоторые их оксиды. Палладий способен поглощать до 936 объемов водорода на один объем палладия и при этом плотность Pd снижается с 12,03 до 11,79 г/см³.

Предполагается, что водород в палладии находится в виде протона, размеры которого на несколько порядков меньше межузельных пустот в решетке. Этот факт объясняет наблюдаемую миграцию водорода в направлении катода во время «электролиза» насыщенных водородом палладиевых стержней.

Уникальные абсорбционные свойства Pd по отношению к водороду используются, например: 1) в вакуумной технике, где порошок палладия поглощает остаточный водород из вакуумных камер, играя роль поглотителя; 2) с помощью палладиевых мембран отделяют водород от смеси других газов. Водород сорбируется на Pd мембране и уходит сквозь мембрану на другую сторону, а газовый поток обогащается газами.

9.11. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Металлы характеризуются склонностью сплавляться друг с другом, образуя химические соединения, как с металлами, так и неметаллами. Химические соединения металл 1 – металл 2 называются *интерметаллическими*, или *интерметаллидами*.

Ранее было указано, что твердые растворы или механические смеси образуются элементами с близкими электроотрицательностями, атомными радиусами и одинаковыми кристаллическими решетками.

Интерметаллиды Ме-металлоид. Чем больше отличаются элементы по своей природе, тем в меньшей степени они растворяются друг в друге и тем более склонны к образованию химических соединений. Наибольшие различия наблюдаются в соединениях металл-неметалл. Такие соединения могут иметь как постоянный, так и переменный состав. В отличие от твердых растворов, в которых сохраняется кристаллическая решетка одного из компонентов (растворителя), для соединений металл-металлоид характерно образование новой решетки и новых химических связей.

d - Элементы чаще, чем элементы главных подгрупп образуют соединения переменного состава (оксиды, гидриды, карбиды, силициды, нитриды, бориды).

Другими словами, к химическим соединениям относят лишь те фазы переменного состава, которые резко отличаются по строению и свойствам от исходных веществ.

Для соединений переменного состава характерны следующие особенности:

а. Состав этих соединений зависит от способа получения. Так, в зависимости от условий синтеза оксиды титана могут иметь составы $TiO_{1,2-1,5}$ и $TiO_{1,9-2,0}$; карбиды титана и ванадия – $TiC_{0,6-1,0}$ и $VC_{0,58-1,09}$, нитрид титана $TiN_{0,45-1,00}$.

б. Соединения сохраняют свою кристаллическую решетку при значительных колебаниях количественного состава, то есть имеют широкую область гомогенности. Так, $TiC_{0,6-1,0}$, как следует из формулы, сохраняет решетку карбида титана при недостатке в ней до 40 % атомов углерода.

в. Природа связи в таких соединениях определяется степенью заполнения *d*-орбиталей металла. Электроны внедренного неметалла заселяют вакантные *d*-орбитали, что приводит к усилению ковалентности связей. Наличие ковалентной связи в них подтверждается большими положительными энтальпиями образования соединений, более высокими твердостью и температурой плавления по сравнению с образующими их металлами.

Интерметаллиды Me_1-Me_2 . Это химические соединения, состоящее из двух или более металлов. Интерметаллиды такого типа имеют кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Их состав не всегда подчиняется правилам валентности, но эти соединения имеют ярко выраженную индивидуальность свойств. Два металла могут образовывать между собой не одно, а несколько соединений, например, $NaSn_3$, $NaSn_2$, $NaSn$, Na_4Sn_3 , Na_2Sn , Na_4Sn и др., существующие лишь в определенных пределах составов и температуры.

Для соединений типа A_nB_m в зависимости от соотношения концентраций компонентов может меняться характер химической связи от ковалентно-металлической и ионно-ковалентной до чисто металлической. Так, при изменении состава интерметаллидов и природы составляющих их элементов от AB_2 (например, $NiTe_2$) до A_2B (например, Ni_2In) наблюдается изменение природы связи - от преобладающей ионно-ковалентной до металлической и при этом может меняться и строение кристаллических решеток (рис.9.38).

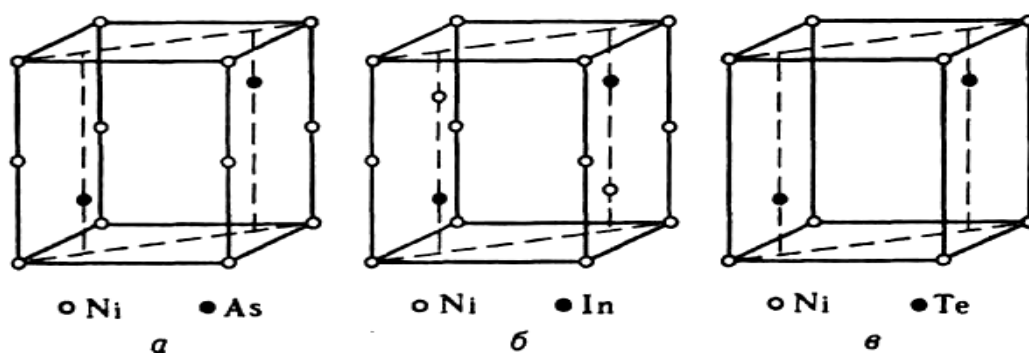


Рис. 9.38. Структура $NiAs$ (а) и родственных соединений Ni_2In (б) и $NiTe_2$ (в)

Интерметаллиды подразделяются на два типа: **валентные** и **электронные**. Валентные интерметаллиды, как правило, образуют металлы, у которых электроотрицательности заметно отличаются. Формула валентного интерметаллида не отличается от обычных формул бинарных соединений и соответствует валентностям элементов (Na_2Sn , Na_4Sn , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_3Sb_2 , Mg_3Al_2). Связь в таких соединениях ковалентно-полярная, энергия которой растет с увеличением $\Delta ЭО$ атомов, что сопровождается значительным экзотермическим эффектом.

Эту закономерность можно наблюдать на примере соединений Mg с металлами III–V групп, в которых теплота образования соединений ($\Delta H^{\circ}_{обр}$) резко повышается при переходе от MgY к Mg_3Sb_2 (табл. 9.9).

Таблица 9.9

Интерметаллиды магния

Интерметаллид	MgY	$MgTl$	$MgSn$	Mg_3Sb_2
$\Delta ЭО$	0,12	0,21	0,49	0,59
$\Delta H^{\circ}_{обр}$, кДж/моль	-10,5	-50,2	-76,6	-232,2

При электролизе расплавов таких интерметаллидов на аноде осаждается более электроотрицательный металл, а на катоде – электроположительный.

Второй тип интерметаллидов – **электронные соединения или металлы**. В них элементы не проявляют своих характерных степеней окисления.

Металлиды – из-за дефицита валентных электронов, ненасыщенности и ненаправленности химической связи, а также делокализации электронов не

подчиняются правилам классической валентности. Поэтому, исходя из положения металлических элементов – компонентов металлидов в Периодической системе, априори спрогнозировать их формульный состав невозможно. Так, например, в латуни (сплав меди с цинком) существуют металлиды CuZn , Cu_5Zn_8 и CuZn_3 .

Формульный состав металлидов в первую очередь определяется стремлением ввиду недостатка электронов (против обычной двухэлектронной связи) образовать наиболее плотно упакованную структуру. Принцип плотнейшей упаковки энергетически более выгоден, так как приводит к тесному сближению атомов, наибольшей электронной плотности между металлами и большему взаимодействию между ними. Состав металлидов определяется не свойствами взаимодействующих компонентов, а *формальной электронной концентрацией (ФЭК)*, т. е. отношением числа валентных электронов к числу взаимодействующих атомов [48]. ФЭК фактически соответствует дробному порядку связи, характерному для описанных ранее переходных металлов. Например, в интерметаллиде CuZn три валентных электрона приходятся на два атома, т. е. соотношение ФЭК равно $3/2$ или $(21/14)$; для Cu_5Zn_8 соотношение ФЭК равно $21/13$; для CuZn_3 – $7/4$ или $(21/12)$. В соответствии со значениями ФЭК (табл. 9.10) большинство известных электронных соединений можно отнести к трем типам со свойственными им кристаллическими решетками.

Из табл. 9.10 видно, что увеличение соотношения $21/14$; $21/13$ и $21/12$ отвечает переходу от объемно-центрированной кубической структуры к гексагональной через промежуточную искаженную объемно-центрированную решетку.

Таблица 9.10

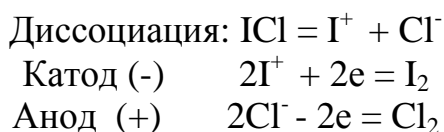
Интерметаллиды электронного типа и их структура

Формула интерметаллида	Число валентных электронов	Число атомов в соединении	ФЭК	Структура
$\text{AgMg}, \text{CuBe}, \text{CuZn}$	1 + 2	2	21/14	Кубическая объемно-центрированная
Cu_5Sn	5 + 4	6	21/14	
Cu_9Al_4	9 + 12	13	21/13	Искаженная объемно-центрированная кубическая
Cu_5Zn_8	5 + 16	13	21/13	
Na_3Sn	3 + 4	4	21/12	Гексагональная
Ag_5Al_3	5 + 9	8	21/12	

Соотношения $21/14$; $21/13$ и $21/12$ определяются числом низколежащих энергетических уровней, пригодных для образования валентной зоны кристалла. При добавлении металла, имеющего более высокую валентность Be(II) , Zn(II) или Al(III) , к одновалентным металлам Cu(I) , Ag(I) или Au(I) наступает момент, когда все нижележащие энергетические уровни заполнены электронами и начинает образовываться новая твердая фаза. Кристаллическая решетка этой фазы обеспечивает большее число низколежащих энергетических уровней, доступных для заселения дополнительными электронами.

9.12. МЕЖГАЛОГЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Большие различия в электроотрицательности у галогенов объясняет существование необычайно широкого ряда интергалогенных соединений [78]. В качестве примера можно привести IF_7 , IF_5 , IF_3 , IF ; ICl_3 , ICl и IBr ; BrF_7 , BrF_5 , BrF_3 , BrF и BrCl , а также ClF_5 , ClF_3 и ClF . В этих соединениях атом с большим радиусом является центральным и на нем оказывается положительный заряд (меньшие значения электроотрицательности), а на атоме с меньшим радиусом – отрицательный. Подобное распределение зарядов на атомах подтверждается тем, что при электролизе ICl в жидком SO_2 на отрицательно заряженном катоде наблюдается выделение I_2 (большой радиус – положительный заряд), а на аноде (+) – выделение Cl_2 (меньший радиус – отрицательный заряд):



По физическим и химическим свойствам межгалогенные соединения имеют много общего со свободными галогенами. Однако межгалогенные соединения полярны, так как состоят из элементов с различной электроотрицательностью. Химическая активность некоторых межгалогенных соединений выше, чем составляющих их галогенов. Особенностью межгалогенных соединений является их ярко выраженная способность к образованию комплексных соединений как с неорганическими галогенидами (известны, например, комплексы межгалогенных соединений состава $\text{KCl} \cdot \text{ICl}$, $\text{BrF}_3 \cdot \text{SbF}_3$ и т.д.), так и с органическими веществами (анилином, пиридином, диоксаном и другими).

Межгалогенные соединения могут быть как донорами, так и акцепторами галогенид-ионов. Галогениды щелочных металлов образуют соли с анионами BrCl_2^- , ICl_2^- , IBr_2^- , ICl_4^- , I_2Cl_3^- , например: $\text{ICl}_3 + \text{KCl} = \text{K}[\text{ICl}_4]$.

С кислотами Льюиса (AlCl_3 , SbCl_5 и др.) образуют соли, где они являются катионами I_2Cl^+ , ICl_2^+ и др., например: $\text{ICl}_3 + \text{AlCl}_3 = [\text{ICl}_2][\text{AlCl}_4]$ и $2\text{ICl} + \text{AlCl}_3 = [\text{I}_2\text{Cl}][\text{AlCl}_4]$.

Структура молекул подавляющего большинства межгалогенных соединений $\text{T}\Gamma^*$ хорошо объясняется с позиций метода Гиллеспи. В этих и далее соединениях значком Γ^* обозначается галоген с меньшим радиусом, а значком Γ – с большим.

Молекулы $\text{T}\Gamma_3^*$ имеют Т-образную конфигурацию AX_3E_2 (BrF_3 , ClF_3); Молекулы типа $\text{T}\Gamma_5^*$ имеют конфигурацию квадратной пирамиды (IF_5 , BrF_5); Соединения типа $\text{T}\Gamma_7^*$ - конфигурацию пентагональной бипирамиды (IF_7 , BrF_7) (см. рис. 9.39):

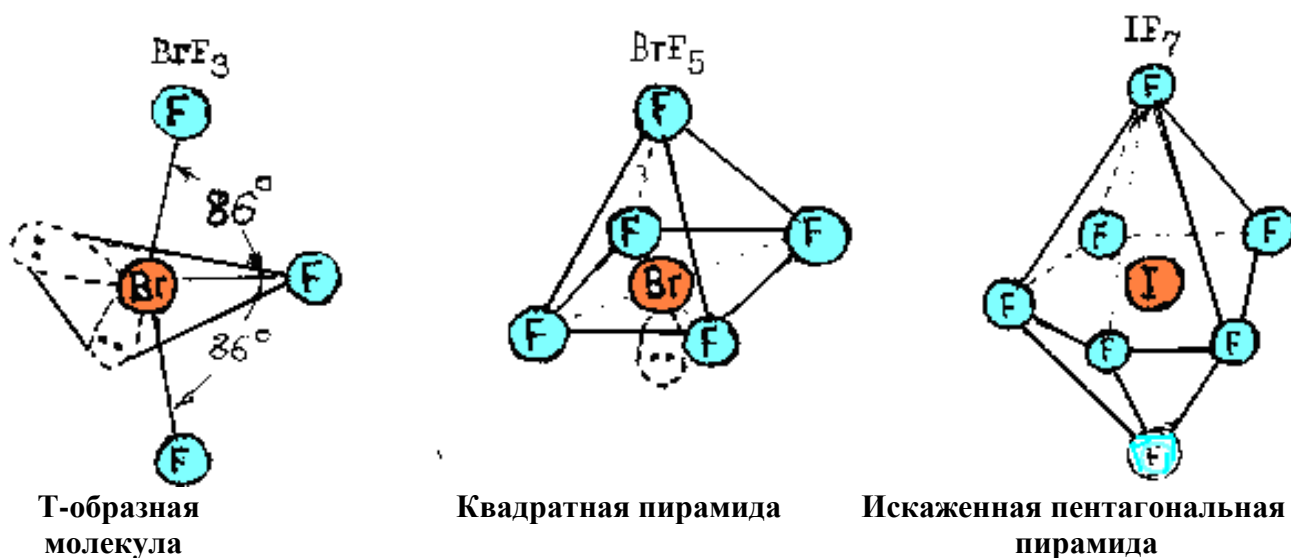
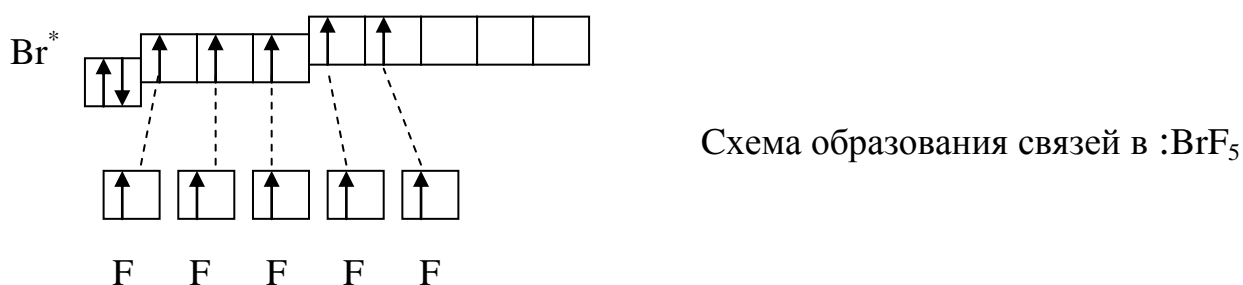
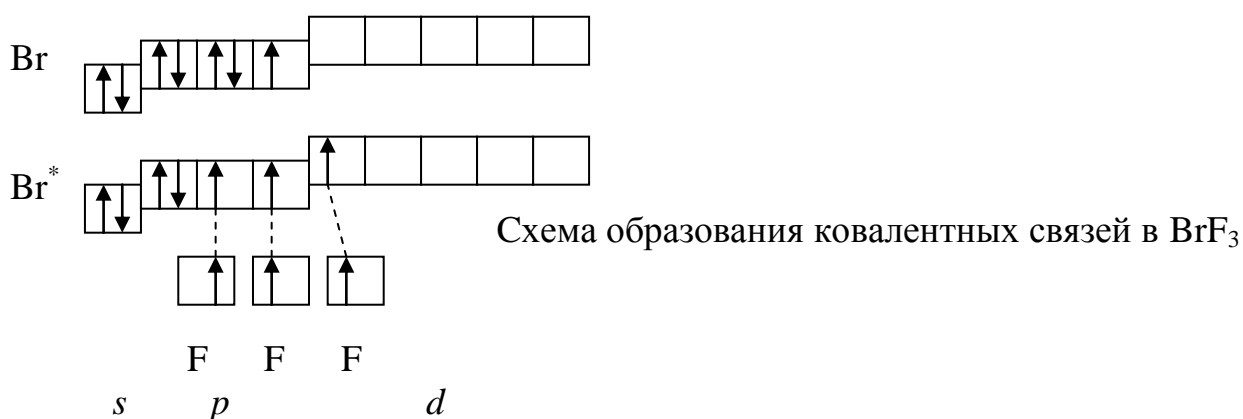


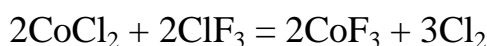
Рис. 9.39. Структуры межгалогенных соединений BrF_3 , BrF_5 и IF_7



Аналогичным образом по обменному механизму образуются ковалентные связи и в соединениях BrF_7 и IF_7 . В этом случае, дополнительно распариваются s -электроны, увеличивая валентность брома или йода до семи единиц.

Прочность связи $\text{E}_X\text{-Y}$ зависит от разности электроотрицательности атомов галогенов X и Y: чем больше эта разность, тем прочнее связь (табл.9.11).

Межгалогенные соединения обладают высокой реакционной способностью. Они легко взаимодействуют со стеклом и окисляют двухвалентный кобальт в трехвалентный, стандартный потенциал окисления которого очень высок ($E^\circ = +1,81 \text{ В}$).



Разность электроотрицательностей и энергии связи (в кДж/моль) в молекулах X-Y

ΔЭО	Увеличение степени окисления элемента X			
	XY	XY ₃	XY ₅	XY ₇
1.38	IF (277.8)	IF ₃ (272)	IF ₅ (207.8)	IF ₇ (231)
1.28	BrF (249.4)	BrF ₃ (201.1)	BrF ₅ (187)	-
0.95	ClF (248.9)	ClF ₃ (172.4)	ClF ₅ (142)	-
0.43	ICl (207.9)	I ₂ Cl ₆	-	-
0.33	BrCl (215.9)	-	-	-
0.10	IBr (175.3)	-	-	-

9.13. ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДИЭЛЕКТРИКИ

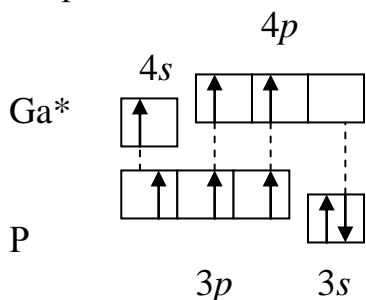
Полупроводники – это вещества, характеризующиеся увеличением электрической проводимости с ростом температуры. Полупроводники при комнатной температуре занимают по удельному сопротивлению промежуточное положение между металлами и диэлектриками (10^{-6} - 10^9 Ом.м).

По ширине запрещенной зоны к полупроводникам относят вещества, ширина запрещенной зоны которых лежит в диапазоне 0,1 – 3,0 эВ. Вещества, имеющие ширину запрещенной зоны выше, чем 3,0 эВ, относят к классу диэлектриков.

Существуют полупроводники с любым типом химической связи, кроме чисто металлической и чисто ионной (т.е. ковалентной, ковалентно-металлической, ковалентно-ионной), причем ковалентная составляющая связи обычно преобладает. Широкое практическое применение получили полупроводники, являющиеся простыми веществами (Ge, Si и др.), а также химические соединения элементов III группы периодической системы с элементами V группы, например, GaAs, GaP, InAs, CdTe и т.п. Такие вещества имеют кристаллическую решетку, подобную решетке алмаза. В Ge и Si в кристаллическом состоянии реализуется классическая ковалентная связь, образованная перекрытием sp^3 -гибридных орбиталей соседних атомов. В соответствии с симметрией sp^3 -гибридных орбиталей расположение атомов в первой координационной сфере отвечает правильному тетраэдру.

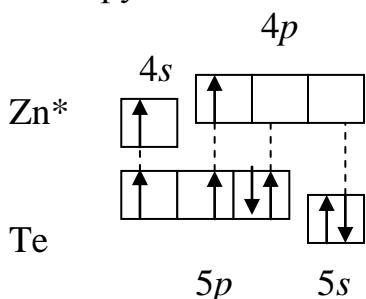
Соединения элементов III (Al, Ga, In) и V (P, As, Sb) групп Периодической системы. Эти полупроводники называются полупроводниками типа $A^{III}B^V$ (GaAs, InSb, GaP, InP и т.п.). Из четырех ковалентных связей, которыми каждый атом встраивается в решетку, три образуются обобществлением

валентных электронов атомов A^{III} и B^V , а четвертая связь осуществляется неподеленной парой валентных электронов атомов B^V . Образование этой связи соответствует энергетически выгодному переходу электронов от атома B^V в энергетическое состояние, общее для донора (атом B^V) и акцептора (атом A^{III}):



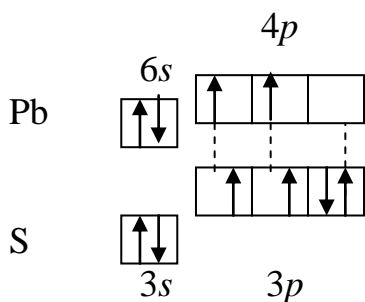
В каждой ковалентной связи максимум электронной плотности смещен в сторону атома с более высокой электроотрицательностью, т. е. электронные облака стянуты к узлам решетки, где находятся атомы B^V . Благодаря такой поляризации связей, атомы A^{III} приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы B^V – отрицательный. Величина этого эффективного заряда ($\pm \delta$) определяет степень ионности соединения. Поэтому связи в кристаллах $A^{III}B^V$ не полностью ковалентные, а частично ионные. Атомы III группы имеют 3 валентных электрона, а атомы V группы – 5 электронов, так что среднее число валентных электронов, приходящееся на 1 атом, в этих соединениях равно 4 (как и у C и Si) и в соединениях $A^{III}B^V$ каждый атом образует 4 валентные связи с ближайшими соседями. В результате образуется кристаллическая решётка, подобная решётке алмаза, в которой ближайшими соседями атома A^{III} являются атомы B^V . Ковалентная связь в $A^{III}B^V$ преобладает и определяет пространственную структуру, в результате чего эти кристаллы по многим свойствам являются ближайшими аналогами Ge и Si.

Соединения элементов II и VI групп Периодической системы - $A^{II}B^{VI}$ (ZnTe, ZnSe, CdTe, CdS и т.п.) также имеют в среднем 4 валентных электрона на 1 атом, но ионная связь у них из-за разностей в электроотрицательностях более сильно выражена. Все они обладают свойствами полупроводников, хотя и не столь ярко выраженными полупроводниковыми свойствами, как в предыдущих группах:



Представление о «средней четырёхвалентности» и «алмазоподобности» полупроводников оказалось плодотворным для поиска новых полупроводниковых материалов, например, типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$ (ZnSnP₂, CdGeAs₂ и т.п.).

Элементы VI и V групп и их аналоги. Элементы VI группы (Te и Se), как полупроводники, были известны раньше, чем Ge и Si. Элементы V группы As, Sb и Bi являются полуметаллами и по своим свойствам, близкие к полупроводникам. Их ближайшие аналоги – соединения типа A^{IV} и B^{VI} (PbS, PbTe, SnTe, GeTe и т.п.), образуют одну из наиболее важных групп полупроводников, использующихся в качестве приёмников инфракрасного излучения (PbS, PbSe и PbTe). Эти соединения из-за малой разности в электроотрицательностях имеют преимущественно ковалентные связи.



В целом химическая связь между разнородными атомами в твердых телах имеет ковалентно-ионно-металлический характер. Состояние электронов, участвующих в межатомной связи, может быть описано функцией

$$\psi = C_1\psi_{\text{ков}} + C_2\psi_{\text{ион}} + C_3\psi_{\text{мет}}, \quad (9.2)$$

где коэффициенты C_1 , C_2 и C_3 определяют долю ковалентной, ионной и металлической составляющих химической связи и в сумме они равны единице.

В зависимости от того, каким из трех коэффициентов можно пренебречь в реальном соединении, говорят о двойственном характере химической связи. Например, в сульфиде цинка коэффициент C_3 пренебрежительно мал, поэтому межатомная связь в нем является ковалентно-ионной. В антимониде индия InSb, наоборот, практически отсутствует ионная доля связи ($C_2 \rightarrow 0$), поэтому в этом веществе химическая связь преимущественно ковалентно-металлическая. В соединении NaSb химическая связь имеет ионно-металлический характер, т.е. $C_1 \rightarrow 0$.

Вклад того или иного компонента преобладает в зависимости от положения элементов, образующих соединения, в Периодической системе, и от разности электроотрицательностей между элементами.

С увеличением разности $\Delta\chi$ возрастает вклад ионной связи. Если разность χ мала или равна нулю, в случае простых веществ, можно говорить о ковалентно-металлической связи.

Вклад ковалентной связи растет, если оба компонента являются неметаллами и имеют высокие значения электроотрицательности. Если оба компонента являются металлами, возрастает вклад металлической связи.

Свободными носителями заряда в полупроводниках, как правило, являются электроны, возникающие в результате ионизации атомов вследствие нагрева, облучения и т.д. самого полупроводника (собственная проводимость) или атома примеси (примесная проводимость). При возбуждении электроны валентной зоны переходят в зону проводимости.

В результате в зоне проводимости появляются подвижные электроны, а в валентной зоне – вакансии или положительно заряженные дырки. Наличие подвижных электронов и дырок обеспечивает собственную проводимость полупроводников. При наложении электрического поля появляется движение электронов в одном, а дырок – в противоположном направлении. Собственную проводимость имеют бездефектные химически чистые кремний и германий (рис. 9.40).

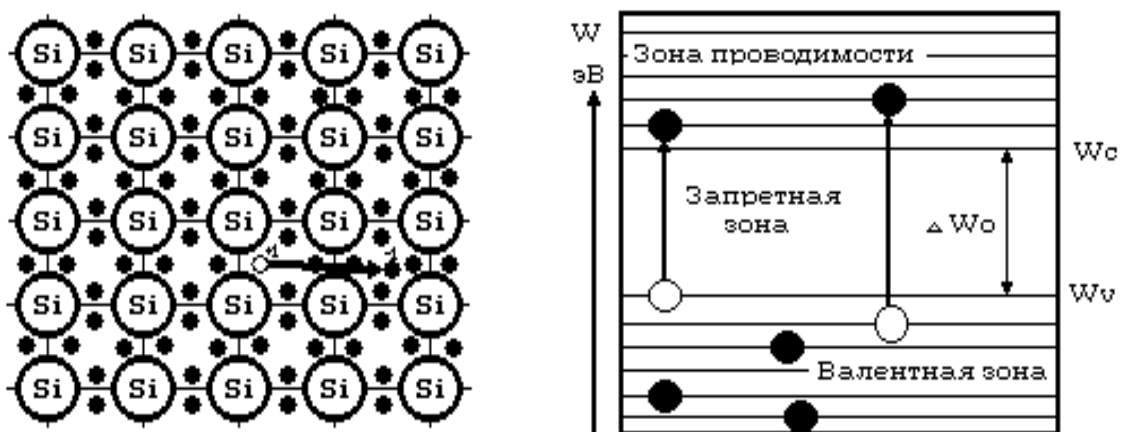


Рис. 9.40. Схема строения кремния и энергетическая диаграмма типичного собственного полупроводника (диэлектрика)

При отсутствии электрического поля дырка, как и электрон, будет совершать хаотические колебания, при этом происходят и обратные переходы электронов из зоны проводимости на свободные уровни валентной зоны.

В удельную проводимость полупроводника вносят вклад носители двух типов - электроны и дырки:

$$\lambda = e(n \mu_n + p \mu_p), \quad (9.3)$$

где n и μ_n - концентрация и подвижность электронов; p и μ_p - концентрация и подвижность дырок.

Подвижность носителей заряда определяет скорость, приобретаемую свободными электронами или ионами в электрическом поле единичной напряженности.

Для собственного полупроводника концентрация носителей определяется шириной запрещенной зоны и значением температуры, согласно уравнению Больцмана:

$$n = K \cdot \exp(-\Delta W_0 / 2kT), \quad 1/\text{м}^3, \quad (9.4)$$

где n – концентрация носителей; K - постоянная, W_0 – ширина запрещенной зоны или энергия активации носителей, k – константа Больцмана.

Таким образом, при $0 < kT < \Delta W_0$ переброс электрона из валентной, через запрещенную зону, в зону проводимости возможен. В собственном полупроводнике концентрация электронов n_i равна концентрации дырок p_i .

Поставка электронов в зону проводимости и дырок в валентную зону может быть осуществлена и за счет примесей, которые могут ионизоваться уже при низкой температуре. Энергия активации примесей значительно меньше энергии, необходимой для ионизации основных атомов вещества.

Примеси, поставляющие электроны в зону проводимости и занимающие уровни энергии ΔW_n в запретной зоне вблизи дна зоны проводимости, называются *донорными*.

Примеси, захватывающие электроны из зоны проводимости, располагаются на уровнях в запретной зоне вблизи потолка валентной зоны и называются *акцепторными*. На рис.9.41 показаны энергетические диаграммы полупроводника, содержащего донорные и акцепторные примеси.

Проводимость полупроводника сильно изменяется в результате введения примесей в кристаллы. Если к кремнию добавить примесь индия, имеющего три валентных электрона, то в этом случае образуются три связи кремния с индием. Для полного октета (8 электронов) кремнию не хватает одного электрона, он может перейти на связь из валентной зоны кремния при возбуждении. Тогда в валентной зоне появится положительно заряженная вакансия (дырка). Появление дырок обеспечивает проводимость полупроводника. Примесь индия является акцепторной, а полупроводник называют *полупроводником p-типа*.



Рис. 9.41. Энергетические диаграммы полупроводников различных типов

Если в кремний Si ввести элемент V группы, например, Sb, у которой пять валентных электронов, то четыре электрона образуют пары с четырьмя электронами кремния, а один из электронов Sb останется слабо связанным и при возбуждении легко переходит в зону проводимости, сообщая кристаллу электронную проводимость. Примесь сурьмы в этом случае называют *донорной*, а полупроводник – *полупроводником n – типа*.

Диэлектрики (изоляторы). У них валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной, ширина которой превышает 3 эВ. Для возбуждения электронов, т.е. их перехода из валентной зоны в зону проводимости, требуется очень большая энергия, при которой кристалл обычно расплавляется или разрушается (алмаз, кварц и др.).

К диэлектрикам относятся многие ионные и молекулярные кристаллы. Ширина запрещенной зоны в ионных кристаллах возрастает с увеличением разности ЭО компонентов. Так, у NaI – ширина запрещенной зоны $\Delta W = 6$ эВ, а у NaCl - $\Delta W = 8$ эВ. К диэлектрикам относятся и кристаллы с ковалентными связями: алмаз ($\Delta W=5,1$ эВ), кварц ($\Delta W = 5,2$ эВ).

Таким образом, зонная теория позволяет объяснить электрические и тепловые свойства полупроводников и диэлектриков.

Глава 10. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ИНДУКЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Углерод резко отличается по свойствам от других элементов IV группы из-за малого размера атомов (предвнешний слой $1s^2$) и отсутствия вакантных d -орбиталей. К настоящему времени, по разным данным, известно от пяти до 8 млн. органических и неорганических соединений, где углерод является основной молекул. Почему углерод, наряду с H_2O стал основой жизни и почему его аналог кремний не проявляет подобного разнообразия свойств? Причины этого разнообразия кроются в следующем:

1. В ряду родственных соединений наблюдается закономерное изменение энергии связи, что объясняется периодичностью изменения атомных радиусов элементов. Так как у кремния радиус больше, чем у углерода, то энергия связи Э–Э и Э–Н у кремния меньше:

	C–C	Si–Si	C–H	Si–H
<i>E</i> _{св} , кДж·моль ⁻¹	348	222	414	319

По этой причине углерод образует разнообразные соединения с прочной связью C – C и C – H и с некоторыми другими атомами, тогда как у Si связи Si – Si и Si – H слабые из-за большего радиуса атома кремния. Склонность к образованию цепей –Э – Э – Э – Э-, из-за роста радиусов элементов, наибольшая у углерода и убывает в ряду: C >> Si > Ge ≈ Sn > Pb.

2. Углерод способен образовывать соединения циклического типа, являющиеся основой белков, жиров, углеводов и т.п.

3. Углерод способен образовывать двойные и тройные связи: =C=C= ; -C≡C- посредством $p_\pi - p_\pi$ -связей, а кремний практически таких связей не образует. Это связано с тем, что при большом радиусе атомов боковое перекрывание облаков p - электронов, т.е. образование π - связей, затруднительно. Поэтому двойные и тройные связи встречаются практически только у элементов второго и реже – третьего периодов.

4. Углерод имеет равное число валентных электронов и валентных орбиталей, что весьма благоприятно для образования четырех ковалентных гибридных связей, приводящих к многообразию пространственных структур и соединений.

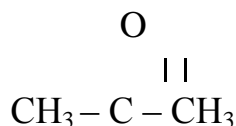
В результате, атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя углеродные цепи различного вида (прямые, разветвленные или замкнутые в разнообразные циклы). Для углерода, в отличие от всех остальных элементов, способность атомов соединяться друг с другом, по-видимому, совершенно не ограничена. В настоящее время получены высокомолекулярные продукты углеводородного характера, углеродная цепь которых состоит из сотен и сотен тысяч углеродных атомов (полиэтилен, полиизобутилен и др.).

Хотя число органических соединений чрезвычайно велико и они весьма разнообразны, можно выделить ряд общих характерных свойств, отличающих органические соединения от неорганических.

Углерод-кислородные и углерод-азотные связи. Атом кислорода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, при связывании с другими атомами может, так же, как и углерод, давать гибридные орбитали, обеспечивающие образование наиболее прочных связей. Так, например, при образовании молекулы H_2O (sp^3 -гибридизация).

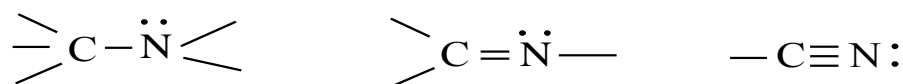
При образовании диметилового эфира CH_3-O-CH_3 атом кислорода может использовать четыре sp^3 -гибридных орбитали: две для образования σ -связей за счет перекрывания с sp^3 -орбиталями каждого из двух атомов углерода, а остальные две – для неподеленных двух пар электронов.

Атом кислорода может образовывать и двойные связи с атомом углерода. Так, в случае ацетона



кислород использует три sp^2 -гибридных орбитали: одну для образования σ -связи за счет перекрывания с sp^2 -орбиталью атома углерода, а остальные две – для оставшихся двух пар электронов. При этом у атома кислорода, так и у атома углерода остается негибридизованная p -орбиталь, которая дает боковое перекрывание с негибридизованной p -орбиталью углерода с образованием π -связи.

Атом азота имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ и также может давать гибридные орбитали, используемые при образовании простых, двойных и тройных связей с углеродом:



Во всех этих случаях одна из орбиталей используется для свободной пары электронов; в результате бокового перекрывания негибридизованных p -орбиталей атомов азота и углерода образуются соответственно одна или две π -связи.

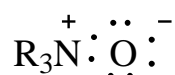
Молекулы органических соединений построены из атомов, как правило, соединенных друг с другом посредством ковалентных связей. Ионные связи, где имеется лишь электростатическое взаимодействие между двумя противоположно заряженными ионами, в органических соединениях встречаются редко, особенно, если заряд локализован в основном на атомах углерода. При этом атом углерода может быть как положительно, так и отрицательно заряженным, т.е. могут существовать органические катионы и анионы, противоположными для которых являются соответственно неорганические анионы и катионы:



Примерами таких соединений, содержащих органические катионы, являются трифенилметановые красители.

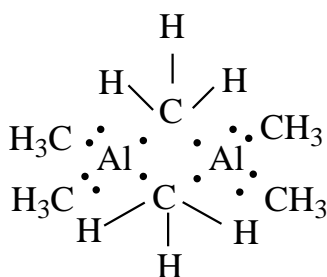
Октетная модель Льюиса оказалась удачной для описания строения органических соединений, так как она дает возможность делать правильные выводы о строении многих органических соединений и обладает предсказательной силой. Выводы, сделанные на основе октетной модели, в большинстве случаев согласуются с выводами, полученными при применении более строгого метода описания строения молекул – метода молекулярных орбиталей.

Например, до работы Льюиса считали, что атом азота, находящийся в V группе таблицы Д.И.Менделеева, может быть пятивалентным. К соединениям с пятивалентным азотом относили окиси аминов: $\text{R}_3\text{N}=\text{O}$. В соответствии с октетной теорией Льюиса атом азота не может иметь более четырех ковалентных связей, и, следовательно, эта формула неверна. Окись амина должна иметь координационную связь между атомами азота и кислорода



Наличие ординарной связи N-O подтверждается межъядерным расстоянием между атомами азота и кислорода.

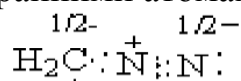
Известно множество органических соединений, в которых связь атомов осуществляется нечетным числом электронов (электрондефицитные молекулы). В простейшем случае, в этих соединениях два электрона, имеющие противоположные спины, связывают не два, а три атома и формально на каждую связь приходится по одному электрону: $\text{A}\downarrow\text{B}\uparrow\text{C}$. Такие связи являются двухэлектронными - трехцентровыми, как, например, в димере триметилалюминия:



В качестве еще одного примера можно рассмотреть строение диазометана. Установлено, что диазометан имеет линейное расположение атомов азота и углерода. Его строение можно изобразить двумя следующими формулами, в которых правило октета не нарушено:



Обе эти формулы имеют одно и то же расположение ядер и различаются только по распределению электронов по связям. Действительное строение является промежуточным, т.е. между атомами углерода и азота должна быть трехэлектронная связь, а между двумя атомами азота – пятиэлектронная и отрицательный заряд распределен между крайними атомами:

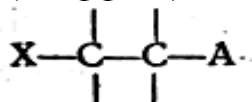


Критерием правильности представлений о строении соединений в виде структур, промежуточных по распределению электронов между целочисленными связями, служат длины связей, являющиеся промежуточными между длинами простой и двойной связей или двойной и тройной, а также спектральные характеристики, в частности, частоты валентных колебаний в ИК-спектрах (инфракрасных спектрах).

В настоящее время известно, что наряду с химическим строением, определяющим химические и физические свойства молекул, необходимо также учитывать их пространственное строение, валентные состояния атомов, их взаимовлияние, характер химических связей и их направленность.

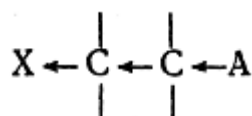
Индукционные эффекты. Для органических веществ характерно взаимное влияние атомов, непосредственно не связанных друг с другом, а разделенных системой простых или кратных связей. В таких системах взаимное влияние атомов осуществляется индукционным путем, т.е. происходит передача влияния заместителя в органической молекуле по линии σ - и π -связей, что приводит к изменению электронного состояния этих связей; происходит их поляризация, которая оказывается различной в зависимости от типа связи.

Если влияние заместителя передается при участии σ -связей, то наблюдается постепенное уменьшение поляризации состояния связей. Такая поляризация называется *индукционной*, а заместитель проявляет *индуктивный эффект* (*I-эффект*). Если в цепи имеется π -связь или изолированные π -связи, то происходит поляризация их π -облаков (*I_π-эффект*).



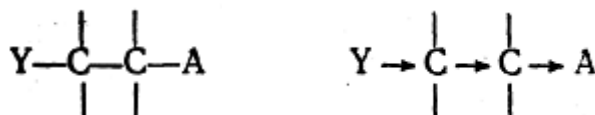
Пусть X – более электроотрицательный атом или более электроотрицательная группа атомов, чем углерод, то связь X—C поляризована так, что X является отрицательным концом диполя, а углерод — положительным. Так как углерод несет некоторый положительный заряд, то электронная пара, связывающая его с соседним атомом углерода, смещается по направлению к первому C - атому, что в свою очередь вызывает оттягивание электронной пары от атома

(или группы атомов) А. Обычно такого рода взаимное влияние атомов (Х и А) изображают следующим образом:



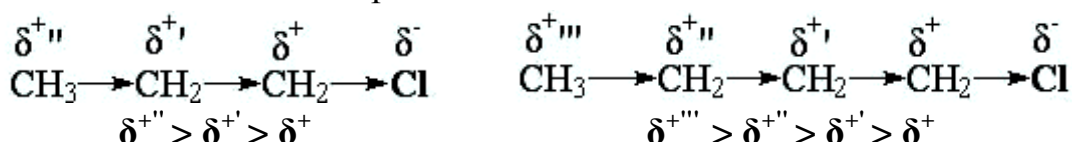
Благодаря индукционному влиянию атома Х, отрыв атома А в виде катиона происходит легче.

Если Y — электроположительный атом (или группа атомов), то он оказывает противоположное индукционное влияние:



В этом случае разрыв связи С—А идет с образованием аниона А.

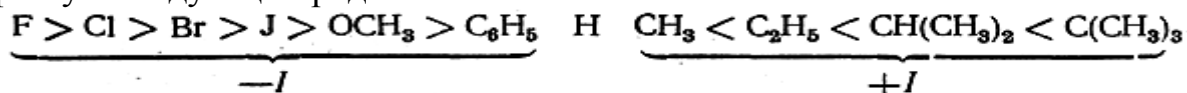
Характерной особенностью индукционного влияния в органических соединениях является то, что оно быстро «затухает» вдоль цепи простых связей и электроотрицательным характером может обладать не только отдельный атом, но и группа атомов. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей также обозначают стрелками.



Если атом или группа атомов обладают более электроотрицательным характером, то они оттягивают электронную пару от соседнего атома, что вызывает последовательно убывающее индукционное смещение электронных пар других связей в том же направлении.

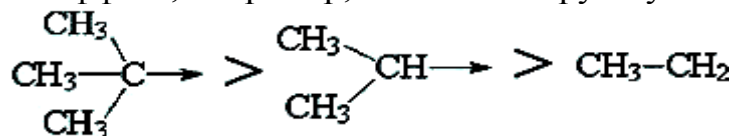
Электроакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект ($-I$ - эффект).

Электронодонорные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект ($+I$ - эффект). Изучение силы различных замещенных кислот позволило расположить заместители по их индукционному эффекту в следующий ряд:

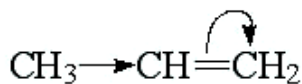


Индукционный эффект водорода в качестве сравнения с другими атомами или группами атомов, был принят за нуль.

Индукционный эффект, например, алкильных групп уменьшается в ряду:

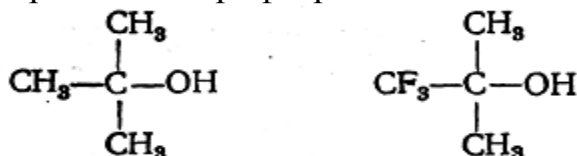


Индукционные эффекты проявляются и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Например, в молекуле пропена метильная группа проявляет $+I$ - эффект, поскольку атом углерода в ней находится в sp^3 -гибридном состоянии, а sp^2 -гибридизованный атом (при двойной связи) выступает в роли электроноакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность. При передаче индукционного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная π - связь. Смещение ее электронной плотности принято обозначать изогнутой стрелкой, идущей к тому атому, в сторону которого она смещается (I_π -эффект).



Область явлений, относящихся к взаимному влиянию атомов, непосредственно не связанных друг с другом, обширна. Наиболее характерным примером является различие в силе кислот и оснований, а также, например, различная сила жирных органических кислот при замещении одного из атомов водорода в углеводородной цепи на F, Cl, Br, I, NO₂, CN, CH₃ и др.

Ярким примером подобного взаимного влияния у спиртов служит различие свойств триметилкарбинола и трифторметилдиметилкарбинола:



Триметилкарбинол проявляет слабые кислотные свойства, в то время, как второе соединение представляет собой кислоту средней силы, которая способна вытеснять угольную кислоту из ее солей.

Увеличение силы кислоты во второй молекуле связано с тем, что фтор, являясь наиболее электроотрицательным элементом, оттягивает на себя электроны у центрального атома углерода, делая его электроположительным. Атом углерода, в свою очередь, оттягивает на себя электронную пару атома кислорода, который также становится более электроположительным и это облегчает отщепление иона водорода в виде протона. Это и приводит к усилению кислотных свойств соединения.

Как указывалось, индукционные эффекты проявляются и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Если атом углерода находится в sp^2 - и особенно в sp -состоянии, то его электроотрицательность сильно возрастает. Вследствие этого винильная и в большей степени ацетиленильная группы проявляют $-I$ -эффекты, что подтверждается сопоставлением констант диссоциации соответствующих кислот:

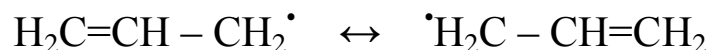
	pK_a
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	4,82
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	4,34
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	3,59

Сопряжение связей (мезомерный эффект). Эффект сопряжения проявляется в тех случаях, когда заместитель имеет π -связи, p -электроны или вакантную низколежащую орбиталь (атомы бора, кремния или положительно

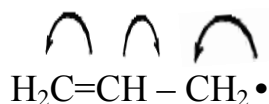


При сопряженном (мезомерном) смещении электронные пары как устойчивые образования сохраняются и при этом длины связей меняются незначительно. Даже в случае относительно больших эффектов сопряжения частичные заряды на крайних атомах сопряженной системы невелики.

Если имеется одна π – связь, а концевая группа представляет собой радикал, то сопряжение или соответствующие резонансные структуры выглядят для взятого в качестве примера ацильного радикала следующим образом



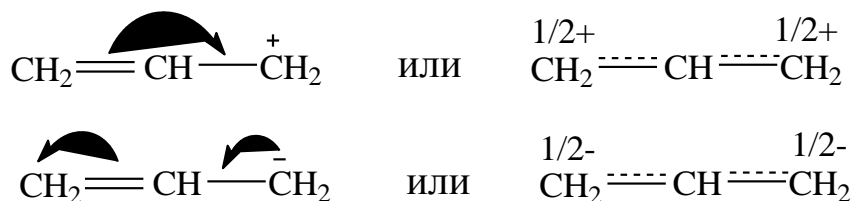
или



Стрелки, расходящиеся от двойной связи, отображают распаривание спинов электронной пары из π – связей, а сходящиеся на одиночной связи - на частичную компенсацию спинов и образование частичной π – связи. Отсюда, более правильная структура выглядит следующим образом



Полярный резонанс (полярное сопряжение). Полярное сопряжение также приводит к перераспределению π – связности в классической структуре, а также к перераспределению неподеленных электронных пар и зарядов. Если в системе сопряженных связей на концах имеются атомы с целым положительным или отрицательным зарядом, а так как эффекты сопряжения таких заместителей очень большие, может происходить выравнивание состояния связей и получаются соединения с примерно полуторными связями. Например, в аллильном катионе и аниона заряды распределены практически полностью между двумя крайними атомами:

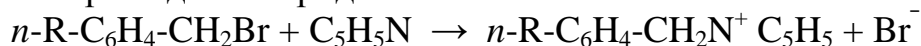


Так же, как и индуктивный эффект, эффект сопряжения (С-эффект) или мезомерный эффект (М-эффект) может быть положительным и отрицательным.

π -Донорные группы: $-\text{O}^-$, $-\text{OR}^-$, $-\text{S}^-$, $-\text{SR}^-$, $-\text{NR}_2^-$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ и $-\text{I}$ обладают положительным $+C(+M)$ - эффектом, а π - акцепторные группы: $-\text{CR}=\text{NR}_2^+$, $-\text{CR}=\text{NR}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CR}=\text{CR}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и $-\text{C}\equiv\text{CR}$ обладают отрицательным $-C(-M)$ – эффектом.

Мезомерный эффект заместителя обычно гораздо сильнее, чем индуктивный эффект, и сильно зависит от природы остальной части молекулы; по этой причине его практически нельзя унифицировать, т.е. построить единую шкалу мезомерных «констант заместителей» для всех молекулярных систем.

Эффект сверхсопряжения (гиперконъюгация). При изучении Бекером и Натаном влияния алкильных групп на кинетику взаимодействия *n*-алкилбензил-бромидов с пиридином



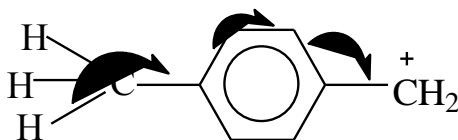
неожиданно было обнаружено, что реакция протекает наиболее быстро, если R – это -CH₃, и наиболее медленно, если R – это -(CH₃)₃.

Для этой реакции алкильные группы по уменьшению проявляемого ими эффекта располагаются в следующем порядке:

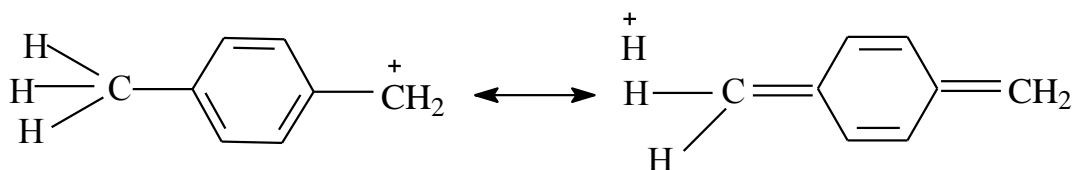


Напомним, что по проявлению ими индуктивного эффекта эти же заместители располагаются в обратном порядке.

Новый эффект алкильных групп был назван *эффектом Бекера-Натана*. Для объяснения наблюдаемых фактов было высказано предположение, что σ-электроны C – H связи под поляризующим влиянием большого положительного заряда, возникающего в переходном состоянии на α-углеродном атоме, способны к делокализации, т.е. к смещению на соседнюю связь. Это схематично можно выразить так:

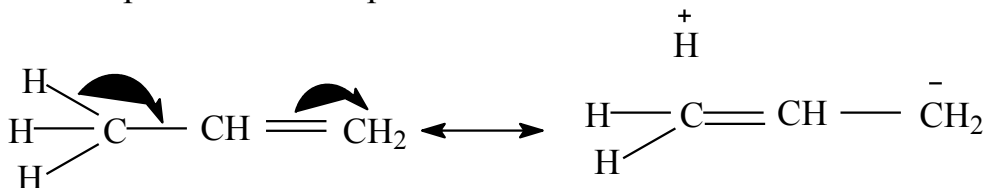


Или в символике резонанса:



Такое смещение электронов было названо *сверхсопряжением* или *гиперконъюгацией*. Естественно, чем больше атомов водорода при углероде, тем сильнее этот эффект.

Эффект гиперконъюгации проявляется и в основном состоянии:



Из изложенного следует, что эффект гиперконъюгации увеличивает электроно-донорную способность метильных групп.

Таким образом, органические вещества отличаются от неорганических тем, что в них сильнее проявляется влияние отдельных атомов на реакционную способность соединений, что является следствием наличия индукционных эффектов и эффектов сопряжения.

Глава 11. ОРГАНИЧЕСКИЕ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Прошло более 130 лет с тех пор, как братья Хайэтт в США в поисках прочной и рыхлой массы для типографских валиков создали хорошо деформируемый материал из низконитрированной бумаги и камфоры. Так появилось на свет первое органическое искусственное вещество, получившее название «целлулоид».

С конца XIX века началась «эра» органических искусственно созданных материалов - полимеров, многие из которых позже стали называть *пластмассами*. В 1900 г. мировое производство пластмасс составило уже около 20 тыс т/год, а в 1960 г. их выпуск достигал ~ 1,5 млн т/год.

Примерно две трети мирового производства составляют всего четыре вида пластмасс: полиэтилен (трубы, пакеты, электроизоляция, емкости и другое); поливинилхлорид (преимущественно трубы); полистирол (телевизионные кабели, теплоизоляция) и полиуретаны (теплоизоляционные пенопласты, клеи, антикоррозионные покрытия, каучуки).

Так что же такое *полимер* и *полимеризация*? **Полимеры** – это органические искусственные вещества, которые построены из макромолекул, состоящих из многочисленных малых основных молекул (мономеров). Молекулярная масса полимеров составляет от 5000 до 1 000 000. При таких больших размерах макромолекул свойства веществ определяются не только химическими составами этих молекул, но и их взаимным расположением и строением. Процесс их образования зависит от разных факторов – отсюда широкие возможности варьирования, а, следовательно, и неисчерпаемые источники получения продуктов с самыми разнообразными свойствами.

В соответствии с основным делением химических соединений, по типу входящих в составное звено элементов, можно выделить неорганические, органические и элементоорганические полимеры. Полимеры делятся: на природные (натуральный каучук, крахмал, целлюлоза, белки); модифицированные (измененные природные полимеры, например, резина, изготовленная на основе каучука) и синтетические (химически синтезированные).

Количество звеньев, входящих в молекулу полимера, можно оценить коэффициентом или степенью полимеризации:

$$n = M_{\text{полимера}} / M_{\text{мономера (звена)}}$$

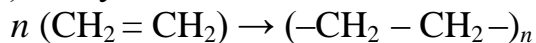
Следует различать *полимеры* и *олигомеры*. **Олигомерами** называются среднемолекулярные вещества с коэффициентом полимеризации 60 – 80, хорошо отверждающиеся и переходящие в неплавкие и нерастворимые полимерные вещества.

Органические полимеры подразделяют по пространственной структуре на линейные, разветвленные и сетчатые, а по составу главной цепи на гомоцепные $[\text{—R—}]_n$, гетероцепные $[\text{—R—R'—}]_n$ или $[\text{—R—R'—R''—}]_n$ (где R, R' и R'' — различные по природе органические фрагменты).

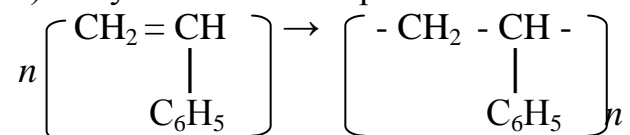
Основные процессы образования макромолекул – это полимеризация, полиприсоединение и поликонденсация.

Полимеризация – это химическая реакция образования высокомолекулярных продуктов вследствие взаимодействия простых ненасыщенных органических мономеров, протекающая без отщепления каких-либо частей молекул:

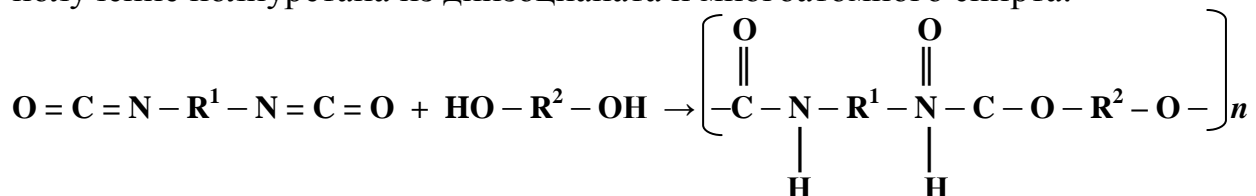
А) получение полиэтилена из этилена:



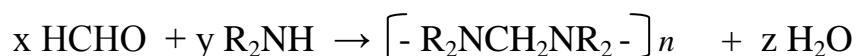
Б) получение полистирола из винилбензола



Полиприсоединение – это объединение различных основных молекул в высокомолекулярные продукты без отщепления третьего вещества. Например, получение полиуретана из диизоцианата и многоатомного спирта:



Поликонденсация - реакция образования высокомолекулярного вещества из мономеров различного вида, которая сопровождается отщеплением низкомолекулярного продукта, например, получение полиформальдегидной смолы.



В рамках данной книги нас больше интересуют химическая связь в полимерах и выявление движущих сил, приводящих к полимеризации, так как при этом снижаются кратности связей, а, следовательно, и их прочность, а также уменьшается энтропия реакции, поскольку из множества мономеров образуется большая упорядоченная структура. Все это, казалось бы, противоречит возможности образования полимеров. Какие же силы заставляют разрушать более прочные кратные связи и образовывать большие соединения с менее прочными связями?

Возьмем самый простой полимер - полиэтилен и рассмотрим, будет ли выигрыш в энергии при образовании первичного звена полиэтилена.

Из табл. 3.11 следует, что энергии связей C – C; C = C и C ≡ C равны 348, 614 и 839 кДж/моль соответственно [79]. При перестройке двух связей σ + π (этилен) в четыре σ - связи выделяется энергия ΔE = 1392 – 1228 = 164 кДж/моль



В реакции полимеризации ацетиленовых углеводородов выигрыш в энергии составляет уже 246 кДж/моль:

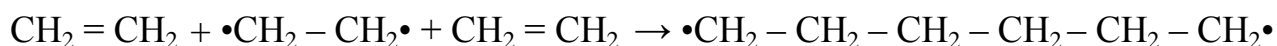


Таблица 11.1

Энерговыделение при синтезе полимеров

Полимер	Энерговыделение, в кДж/кг
Полиметилметакрилат	540
Полистирол	685
Полиизобутилен	953
Полиэтилен	3344

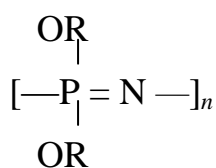
Очевидно, основной движущей силой процесса полимеризации является выигрыш в энергии за счет увеличения числа связей. Несмотря на энергетическую выгодность процесса полимеризации, сам процесс редко идет самопроизвольно. Это связано с тем, что молекулы мономеров и других относительно простых веществ, вступающих в реакции полимеризации, обладают значительной устойчивостью. Это приводит к большой энергии активации реакции и для осуществления процесса требуется либо подвод энергии (нагрев, облучение рентгеновскими или ультрафиолетовыми лучами); использование катализаторов [TiCl₄, SnCl₄, триалкилалюминия Al(C₂H₅)₃ и др.], приводящих к снижению энергии активации; либо введением инициаторов - веществ, которые легко распадаются на свободные радикалы (перекисные соединения). Подобные воздействия приводят к разрыву π - связей у ряда молекул, например, у этилена с образованием бирадикалов •CH₂ – CH₂•. Возбужденный бирадикал обладает избыточной энергией, достаточной для возбуждения двойных связей, например, в этилене



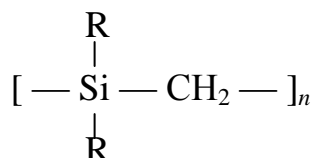
Энергия возбуждения передается на крайние атомы углерода в образовавшейся цепи. По мере роста цепи и увеличения молекулярной массы бирадикала его активность снижается, и создаются условия для обрыва цепи.

Элементоорганические полимеры. Данные полимеры содержат в звене макромолекулы наряду с углеводородными группами неорганические фрагменты. В зависимости от химического состава цепей макромолекул различают три группы элементоорганических полимеров:

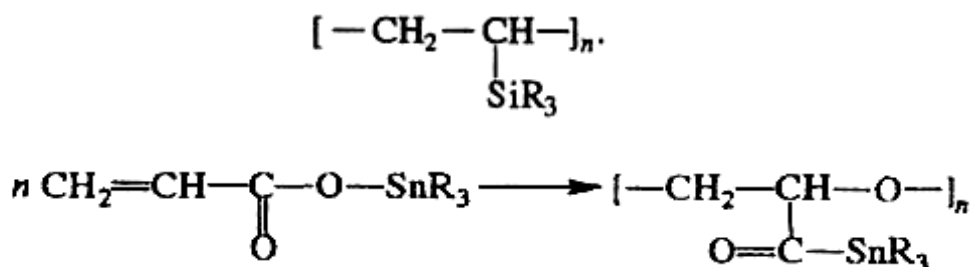
1) с неорганическими основными цепями, обрамленными органическими группами, например, полиалкоксифосфазены



2) с основными цепями, содержащими чередующиеся атомы углерода и других элементов, например, поликарбосиланы



3) с органическими основными цепями, обрамленными элементоорганическими группами, например, поли-1- триалкилсилилэтилены:



Большинство химических элементов не способно к образованию устойчивых гомоцепных неорганических полимеров, и лишь примерно пятнадцать элементов (S, P, Se, Te, Si и др.) образуют не очень длинные цепи, например, S₈ и P₄, значительно уступающие по устойчивости гомоцепным полимерам со связями – C – C –.

По этой причине наиболее типичны гетероцепные неорганические полимеры, в которых чередуются «электроположительные» и «электроотрицательные» атомы, имеющие меньшую или большую электроотрицательность по отношению к соседнему атому или к атому углерода, например B и N, P и N, Si и O, образующие между собой и с атомами боковых групп полярные химические связи.

Это связано с тем, что существует различие в избирательном сродстве элементов по сравнению с углеродом. Электроположительные элементы (Si, B, Al, P) обладают значительно сродством к более электроотрицательным элементам, чем углерод. Они образуют более слабые связи с электроположительными элементами (H, Si, B, Al, As, Sb, Bi и др.), и более сильные - с элементами, имеющими большую электроотрицательность (O, N, Cl, Br, F и др.), чем углерод.

При сравнении электроотрицательности различных элементов видно, что углерод (ЭО_C = 2,5) занимает примерно среднее положение между самым электроотрицательным элементом - фтором (ЭО_F = 4,0) и самыми электроположительным элементом - цезием (ЭО_{Cs} = 0,7). Полусумма электроотрицательностей

этих элементов составляет $\Delta O_{\text{nc}} = 2,35$ и, следовательно, атом углерода имеет наименьшую тенденцию отдавать или получать электроны, т. е. образовывать положительные или отрицательные ионы, а значит, углерод наименее подвержен электрофильной или нуклеофильной атаке инородных атомов или фрагментов молекул.

Таблица 11.2

Энергии гомосвязей и гетеросвязей бора, кремния, фосфора, мышьяка, углерода и кислорода

Связь	ΔO_{nc}	Энергия связи, кДж/моль	Связь	ΔO_{nc}	Энергия связи, кДж/моль
C - C	2,5	344	O - C	1,00	350
B - B	2,0	225	B - C	0,50	312
Si - Si	1,9	187	Si - C	0,60	290
P - P	2,19	217	P - C	0,31	272
As - As	2,18	134			

Из табл. 11.2 следует, что наименьшая энергия у связей As - As, Si - Si, P - P и B - B и которые более склонны к термическому расщеплению, чем связи P - C, Si - C, B - C и C - C. В то же время энергии связи Si-O (445), B-O (460), P-O (360) и AlO (511 кДж/моль) значительно прочнее.

При образовании связи Э-Х, если Х содержит неподеленные электронные пары, соблюдается следующий ряд:

	Si-O	C-O	Si-F	C-F	Si-Cl	C-Cl
$E_{\text{св}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	445	350	576	487	386	340

Одна из причин увеличения прочности связи Si-X заключается в дополнительном взаимодействии неподеленных электронных пар элемента Х с вакантными $3d$ -орбиталями кремния.

Поэтому большинство важнейших элементоорганических олигомеров и полимеров, нашедших практическое применение, характеризуется именно наличием силоксановых, алюмоксановых, борсилоксановых и подобных группировок в цепях.

Таким образом, отличие элементоорганических соединений от органических в значительной мере обусловлено малой прочностью Э - Э - связей по сравнению с C - C - связью, и наоборот, значительно большей прочностью, например, Э - O - Э-связей, чем C - O - C-связей.

Различие в образовании типов связей. В органической химии кратные σ, π -связи играют огромную роль, так как непредельные соединения являются основными мономерами для полимеризации по кратным связям, а в химии элементоорганических соединений роль σ, π -связей незначительна вследствие того,

что до настоящего времени достоверное образование стабильных соединений с кратными Э - Э - связями не установлено.

Как известно, органические соединения, содержащие две гидроксильные группы у одного атома углерода, встречаются крайне редко; более электроположительные элементы, напротив, способны удерживать не только две, но и три гидроксильные группы. При попытке получить органические соединения с двумя гидроксильными группами они обычно отщепляют молекулу воды и образуют альдегиды или кетоны.

Таким образом, в отличие от органической химии, где кратная связь $p\pi-p\pi$ имеет огромное значение для синтеза высокомолекулярных соединений многих классов, в химии элементоорганических соединений такие связи могут участвовать в образовании макромолекул только в том случае, если они входят в состав групп, обрамляющих элементоорганическую цепь. Во всех других случаях кратные связи в реакциях не участвуют.

Элементоорганические полимеры обладают широким спектром специфических свойств; среди них имеются термостойкие полимеры, полимеры с высокой электропроводностью и полупроводниковыми свойствами, вещества с высокой твердостью и эластичностью, биологические активные полимеры и др.

В настоящее время со стороны авиакосмической техники, микроэлектроники, электротехники, судо- и автомобилестроения и ряда других, перед элементоорганическими полимерами выдвигаются новые требования, среди которых следует выделить:

- 1) расширение интервала рабочих температур полимеров для создания на их основе неметаллических материалов (пластиков, резин, волокон, лакокрасочных покрытий и т. д.);
- 2) улучшение механических показателей синтезируемых полимеров и материалов на их основе;
- 3) повышение физической и химической инертности (например, стойкости к атмосферным воздействиям, свету, радиации и влаге);
- 4) создание полимеров, на основе которых можно разработать негорючие материалы с необходимым комплексом технических свойств.

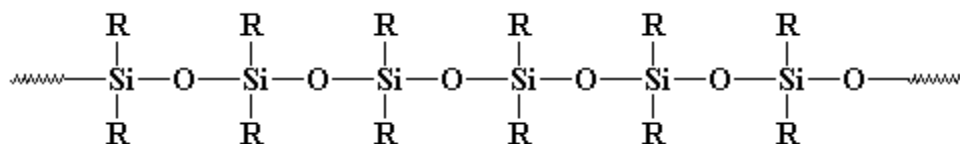
Неорганические полимеры. Неорганическими полимерами называются полимеры с неорганической (не содержащей атомов углерода) главной цепью макромолекулы, а ответвляющиеся боковые группы таких полимеров могут иметь как неорганическое, так и органическое происхождение.

Неорганических полимеров - множество. Отличительным и практически важным свойством многих неорганических полимеров является их термическая и химическая стойкость. Другой отличительной чертой многих неорганических полимеров является их твердость и хрупкость. Это обусловлено наличием пространственной кристаллической структуры и часто высокой долей ионной составляющей химической связи.

Многие неорганические вещества в твердом состоянии представляют собой единую макромолекулу, однако, для отнесения их к неорганическим поли-

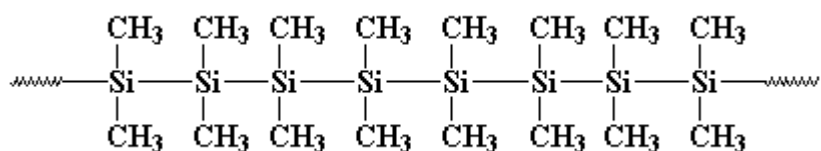
мерам необходимо наличие анизотропии пространственного строения и, следовательно, свойств. Этим кристаллы неорганических полимеров отличаются от полностью изотропных кристаллов обычных неорганических веществ (например, NaCl, ZnS).

Силиконы (полисилоксаны) являются одними из наиболее часто встречающихся неорганических полимеров. Они выглядят так:



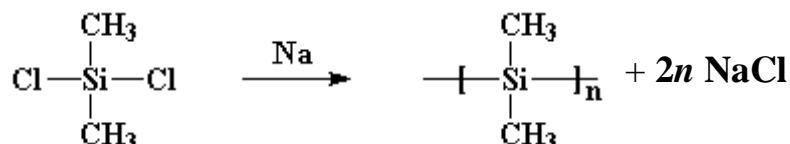
Кремний в силиконах находится в состоянии sp^3 – гибридизации. Связь между атомами кремния и кислорода очень прочная, но в тоже время гибкая. Поэтому силиконы могут выдерживать высокие температуры, не разлагаясь при этом и у них очень низкие температуры стеклования (твердения). Выше температур стеклования силикон остается эластичным. Из силиконов делают авиационные покрышки и различные шпатлевки, способные выдерживать высокие температуры.

Полисиланы. Элементы в одной группе в Периодической таблице Менделеева часто обладают схожими свойствами. Так, если углерод способен к образованию длинных полимерных цепочек, то такой способностью должен обладать и кремний. В то же время было потрачено немало времени для того, чтобы атомы кремния были выстроены в длинные полимерные цепочки. В 1949 году, Буркхард из «Дженерал Электрик», изобрел полисилан под названием *полидиметилсилан*:



Это химически прочный полимер, который ни в чем не растворялся и не плавился при температурах ниже 250 °С. При более высокой температуре подобные полимеры разлагались, но не плавилась.

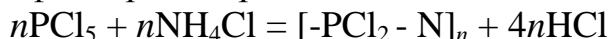
Получено это вещество по реакции металлического натрия с диметилдихлорсиланом с образованием полимера и NaCl:



Эта реакция стала примером, на котором ученые научились делать маленькие и большие молекулы из атомов кремния. При добавлении диметилдихлорсилану дихлорметилфенилсилана можно получить более сложный сополимер:

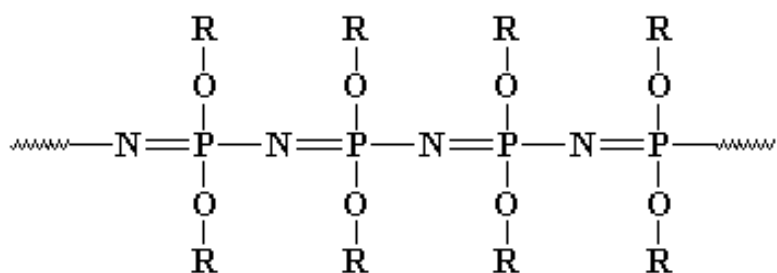
Полифосфазены - неорганические полимеры на основе фосфора и азота.

Простейшие из них получают при взаимодействии пентахлорида фосфора с хлоридом аммония в безводной среде приводит к образованию ряда полимеров, называемых фосфонитрилхлоридами:



При нагревании получается линейный полимер, обладающий эластичными свойствами. Нити, изготовленные из этого полимера, где величина n равна примерно 200, по упругости и своему поведению напоминают обычную резину, но в отличие от нее легко гидролизуются в воде.

Чтобы исключить возможность гидролиза были синтезированы полимеры, в которых в основной цепочке чередуются атомы фосфора и азота, а в боковых цепях содержатся различные органические фрагменты:

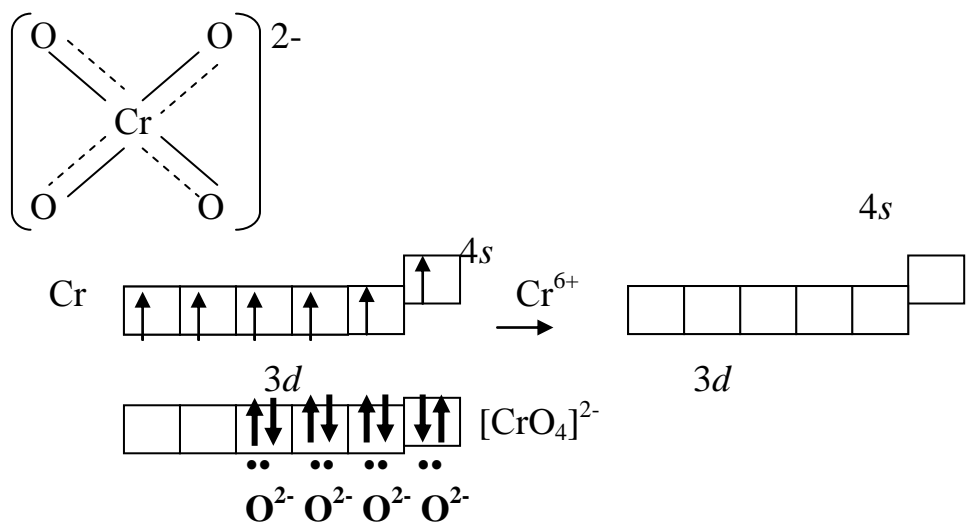


Основная цепочка таких полимеров очень гибкая и все они являются хорошими эластомерами и электроизоляторами.

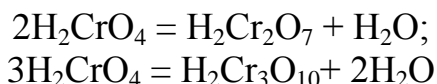
Полимеры на основе хрома, молибдена и вольфрама

Рассмотрим способы получения неорганических полимеров на основе концентрированного раствора хромовой кислоты H_2CrO_4 . Это сильная кислота, практически нацело диссоциирована, а сам Cr(VI) – сильнейший окислитель, который существует в растворе в виде комплексного иона $[\text{CrO}_4]^{2-}$, в котором осуществляется d^3s -гибридизация (тетраэдр).

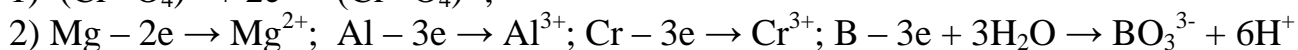
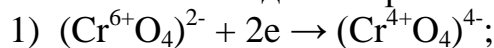
Из представленной ниже схемы видно, что за счет неподеленных электронных пар кислорода (II), идет заполнение $3d$ и $4s$ – орбиталей Cr^{6+} с образованием соединения $[\text{CrO}_4]^{2-}$:



Гидратные формы Cr^{6+} имеют ярко выраженную склонность к полимеризации и образованию полиядерных соединений: H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$... по реакциям:



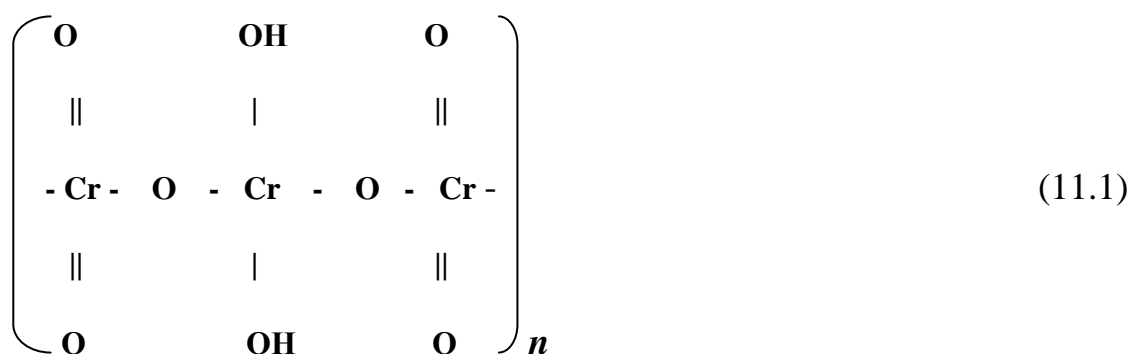
Если в нагретый концентрированный раствор H_2CrO_4 вводятся элементы - доноры электронов (В, S, Mg, Cu, Al, Cr и т.д.), то шестивалентный хром восстанавливается до четырехвалентного в сопряженных реакциях типа



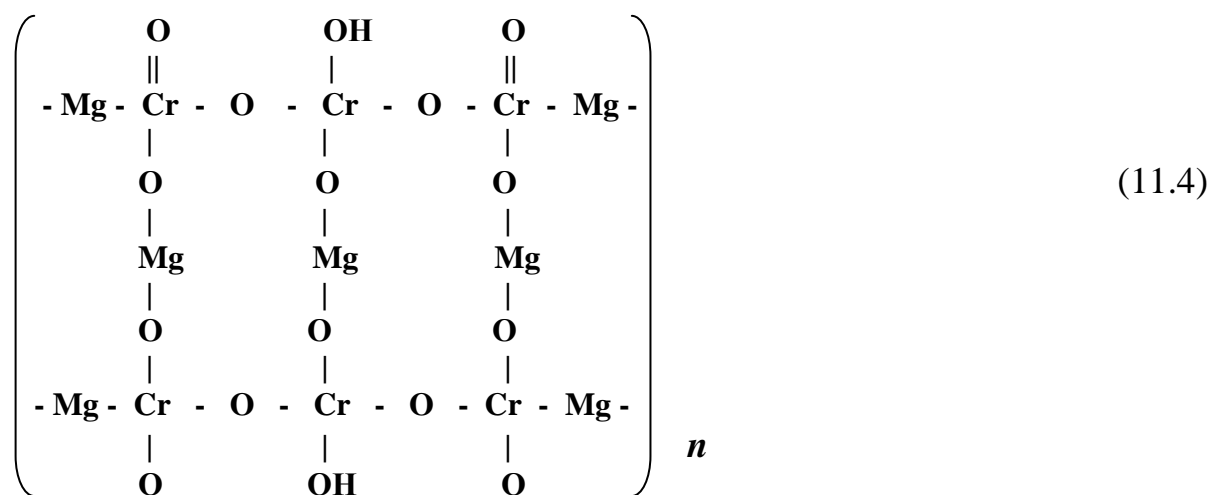
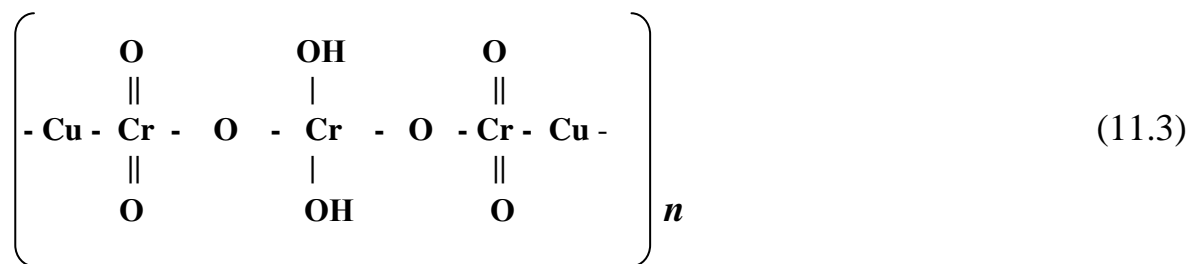
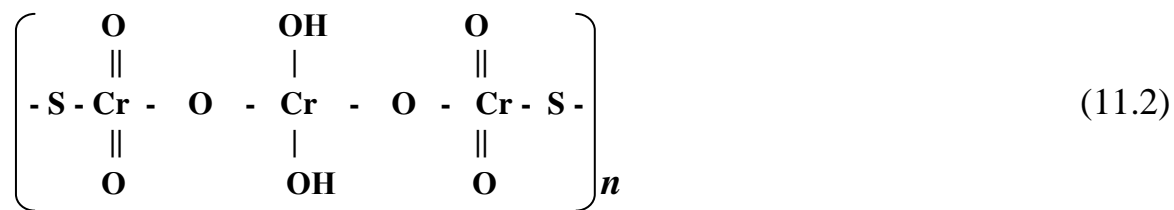
При введении этих веществ в концентрированный раствор H_2CrO_4 наблюдается загустевание системы с образованием раствора повышенной вязкости, который претерпевает последовательные превращения: смолообразный, вязкотекучий продукт, постепенно переходящий в остеклованную твердую фазу.

Степень полимеризации в полученных вязких или остеклованных состояниях достигает $n = 100$ и более, что зависит от природы как основного вещества, так и восстановителя; основными веществами, содержащимися в полимерах, в данном случае, являются соединения Cr (VI) и Cr (IV).

Полученные хромсодержащие неорганические полимеры имеют следующее строение:



В звене на один ион Cr (IV) приходится два иона Cr (VI). При растворении в воде звено (11.1) сохраняется целиком, а после упаривания раствора воспроизводится в виде полимера. Вводимые вещества-доноры играют следующую роль: 1) инициируют рост цепи полимера из звена (11.1); 2) встраиваются в цепь из звеньев (11.1) и сшивают их по схемам (11.2), (11.3) и (11.4); 3) участвуют в «вулканизации» (в поперечном сшивании) линейных цепей полимеров (11.2), (11.3) и способствуют поперечной сшивке цепей по схеме (11.4), что имеет место в остеклованном состоянии полимера:



Растворы хромовой кислоты в смеси с оксидами магния, кремния и алюминия позволили синтезировать прочные композиционные материалы, выдерживающие высокие нагрузки на сжатие и высокие температуры.

Подобные полимеры были получены и на основе Mo и W, имеющих близкое электронное строение и аналогичные по строению кислоты H_2WO_4 и H_2MoO_4 , которые также склонны к полимеризации при высоких концентрациях этих кислот. В ряду хром – молибден – вольфрам прочность при сжатии соответствующих полимеров при введении одного и того же восстановителя растет, например: 125 (Cr), 180 (Mo) и 780 (W) МПа.

Глава 12. СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

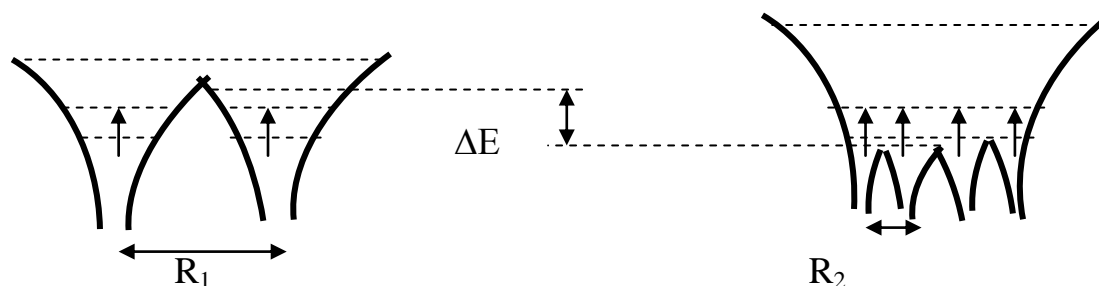
Под экстремальными условиями следует понимать сверхвысокие давления ($10^3 - 10^6$ атм) и низкие температуры от -50 до -273 °С.

Сверхвысокие давления. Существенные изменения вещество претерпевает при высоких давлениях $P > 10^3 - 10^5$ атм. При таких давлениях уменьшаются расстояния между атомами в кристаллической решетке, происходит существенное расщепление энергетических подуровней, разрушаются химические связи и при этом создаются условия для возникновения новых связей, соответствующих более плотной кристаллической структуре вещества. Результатом таких изменений внутренней структуры твердого тела является уменьшение объема и увеличение плотности.

Так, при сверхвысоких давлениях наблюдается переход графита в алмаз (при 85 тыс. атм. и $T \geq 1500$ °С); кварца в стишовит (модификация кварца с плотностью 60 % большей, чем у природного кварца), графитообразного нитрида бора в боразон ($P > 8000$ атм) с решеткой алмаза и примерно такой же твердости.

В 1965 году был получен сверхтвердый кристалл чистого бора с твердостью всего в два раза меньше твердости алмаза при давлениях ~ 100 тыс. атм и температурах ~ 1500 °С.

Твердый водород ($T_{пл} = -259$ °С) – это молекулярный кристалл - диэлектрик, в котором слабо связанные друг с другом двухатомные молекулы образуют при температуре вблизи абсолютного нуля гексагональную плотноупакованную решетку. В 70-х годах прошлого столетия в СССР, группой академика Верещагина, при температурах около абсолютного нуля и давлении около 3 млн атм был получен металлический водород. Плотность металлического водорода превышает плотность твердого молекулярного почти в 7 раз ($0,59$ г/см³ против $0,089$ г/см³). Механизм действия высоких давлений связан с тем, что давление сближает атомы водорода и электроны, вследствие снижения барьера между соседними атомами могут перемещаться по всему кристаллу.



Из приведенных схем видно, что при обычных давлениях валентные электроны соседних атомов, например, водорода разделены барьером. При увеличении давления наблюдается уменьшение межатомного расстояния с R_1 до R_2 и при сверхвысоких давлениях за счет перекрытия электронных термов, барьер между соседними атомами снижается на величину ΔE и валентные электроны

в кристалле водорода оказываются в зоне проводимости и одновременно принадлежат всем атомам кристалла. Так, диэлектрик-водород при больших давлениях становится металлом.

Следует отметить, что многие вещества, являющиеся при нормальных условиях диэлектриками или полупроводниками, при сверхвысоких давлениях приобретают металлические свойства. Принудительное сближение атомов усиливает перекрытие электронных оболочек, что способствует обобществлению электронов. Так, полупроводник Te становится металлом при давлении ~ 40 000 атм, Ge – при 160 000 атм, InSb – при 20 000 атм.

Сверхвысокие давления могут возникать и естественным путем. Например, при абсорбции водорода палладием, достигающей значительных величин – до 900 объемов водорода в 1 объеме палладия. В процессе абсорбции водорода наблюдается значительное расширение кристаллической решетки палладия, для чего требуется очень большое внутреннее давление, которое и является причиной металлизации абсорбированного водорода.

Аналогично образом ведет себя и кислород. При давлениях превышающих 2 млн. атм. и температурах близких к абсолютному нулю кислород также становится металлом.

При давлениях выше 10^5 атм вследствие сильного сжатия атомов электронные оболочки деформируются и при этом за счет смещения электронов в ионных соединениях, в которых заряды были разделены за счет большой разности в электроотрицательностях, при сверхбольших давлениях превращаются в гомеополярные.

Оказалось, что почти все исследованные металлы при сверхвысоких давлениях и низких температурах ($T < 77$ К - температура кипения жидкого азота) становятся сверхпроводниками; полуметаллы и полупроводники переходят в нормальное металлическое состояние или состояние с почти нормальной концентрацией электронов проводимости, а зачастую становятся даже сверхпроводниками.

Лед устойчив до 2000 атм. При более высоких давлениях были получены целые серии новых видов льда (лед-II, лед-III и т. д.), которые были не только тяжелее воды, но и таяли при температурах намного выше 0 °С. Например, так называемый горячий лед, плавится при 80 °С, а одна из разновидностей льда оставалась твердой при температуре выше температуры кипения воды.

Интересные превращения претерпевает иттербий (Yb). При давлении до 20 000 атм иттербий является металлом, при 20 000 – 40 000 атм – полупроводником, а выше 40 000 атм Yb снова становится металлом.

Изменения в кристаллических структурах под давлением отражаются на всех свойствах твердого тела. Оказалось, что натрий (в обычных условиях – мягкий непрозрачный металл серебристо-белого цвета) под давлением становится прозрачным и красным, как рубин.

Кальций при обычных условиях является проводником. При постепенном повышении давления сначала он начинает проявлять свойства полупроводника.

Однако эта метаморфоза не идет до конца – при дальнейшем повышении давления поведение кальция вообще выходит за рамки обычного. Он возвращается в металлическое состояние, начинает проявлять сверхпроводящие свойства и приобретает необычную структуру. С помощью порошковой рентгеноסקопии были получены дифракционные картины, которые показывают существование семи термодинамически устойчивых структур кальция в диапазоне давлений от 1,3 млн атм. до 5,6 млн атм. Все обнаруженные структуры очень сложны и необычны. Одна из этих структур вообще не является кристаллом в полном смысле слова (понимая кристалл, как объект с трехмерной периодичностью). Это так называемые несоразмерные структуры, в которых одновременно присутствуют как бы две кристаллические решетки, которые «не видят» друг друга.

Практически любое вещество можно перевести в металлическое состояние путем интенсивного повышения давления и при этом существенным образом могут меняться механические свойства металла. Так, до давлений 12000 атм сталь остается ковкой и гибкой, а при 20000 атм - становится эластичной, как каучук.

Чем дальше от поверхности Земли, тем сильнее сказывается сжатие, которому подвергается вещество. Расчеты показывают, что в земном ядре давление должно достигать 3 млн атм. При таком колоссальном и постоянно действующем давлении очень многие вещества переходят в металлическое состояние. Если считать, что Земля имеет железоникелькобальтовое ядро, то свойства этих металлов в условиях колоссальных давлений должны быть необычными. При таких сжатиях могут наблюдаться удивительные явления: может изменяться электронная структура атомов химических элементов и прежде всего их внешние электронные оболочки.

Например, у калия 19 электронов ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^1$). Видно, что $3d$ - орбитали остаются не заполненными и располагают десятью «вакантными» местами. Теоретики предполагают, что при сверхвысоких давлениях единственный электрон из внешней оболочки атома калия может быть перемещен на одно из свободных мест на $3d$ - орбитали. Образуется необычный атом: заряд ядра такой же, как у калия, ядро атома остается неизменным, но электронная конфигурация перестраивается. В ней вместо четырех оболочек оказывается три, распределение электронов в которых 2 - 8 - 9. Если бы такой «неокалий» удалось каким-то образом приготовить в лаборатории и сохранить его в таком необычном состоянии, то, очевидно, его химические свойства оказались бы своеобразными. Ведь химические свойства элементов зависят, прежде всего, от строения внешних электронных оболочек их атомов.

Косвенно это подтверждается следующими данными. Цезий при нормальном давлении имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку с восемью атомами в вершинах куба и одним атомом в центре. Под давлением 240 000 атм цезий переходит в гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Эта структура является плотнейшей кубической упаковкой. Так как даль-

нейшее увеличение числа соседей невозможно, то при последующих переходах структура не должна меняться, но при давлении 400 000 атм у цезия наблюдаются еще переход. Как показывает рентгенокопия, возникает также ГЦК-структура, но с периодом решетки на $\sim 3\%$ меньше. Изоморфный переход с уменьшением объема может происходить только в том случае, если уменьшается "радиус" атома, что и наблюдается на опыте. Размер атома, обусловленный его валентными электронами, уменьшается за счет перехода электрона в состояние с меньшим радиусом электронной оболочки, т.е. за счет перехода $6s^1$ электрона на свободный $5d^0$ – подуровень.

Другим важнейшим подтверждением перестройки электронных оболочек атомов при сверхвысоких давлениях считается доказанная возможность получения сплавов (твердых растворов) замещения из элементов с сильно различающимися размерами атомов и электроотрицательностью. При комнатной температуре и давлении выше 150 000 атм ученые наблюдали образование таких твердых растворов замещения из интерметаллического соединения Ce_3Al (разница в размерах атомов составляет 22 %. Таким образом, крупные атомы церия (18,25 нм) и небольшие атомы алюминия (14,3 нм) при высоких давлениях способны образовать гранцентрированную кристаллическую решетку с нерегулярным замещением атомов, что невозможно при обычных давлениях.

При сверхвысоких давлениях атомы церия подвергаются большей сжимаемостью из-за большего числа электронных оболочек. Это уменьшает различия между церием и алюминием: происходит делокализация внешних электронов и реструктуризация объема атомов церия так, что церий и алюминий в этих условиях формально подчиняются правилам Юма-Розери (только при разнице размеров атомов, не превышающей 13 % и сходном строении электронных орбиталей атомы способны образовать твердые растворы замещения).

В последние десятилетия XX века химикам удалось показать, что при экстремальных давлениях протекают многие реакции, неосуществимые в обычных условиях. Так, при 4500 атм и 800 °С синтез аммиака в присутствии CO и H_2S идет с выходом 97 %, что существенно превышает выход аммиака в настоящее время действующих производствах ($\leq 15\%$). При 13000 атм и 800 °С был осуществлен прямой синтез нитрата кальция из N_2 , O_2 и CaO: $\text{CaO} + \text{N}_2 + 3\text{O}_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

При давлениях выше 8900 атм обычно хорошо растворимый в кислотах цинк неожиданно становится устойчивым к действию серной кислоты.

Почти аналогичная ситуация наблюдается для SiO_2 . При 300 °С и 35000 атм (или 1200 °С и 16000 атм) образуется модифицированная форма SiO_2 , которая устойчива к действию плавиковой кислоты.

Обычная вода при высоких давлениях становится химически очень активной, а растворимость солей в ней повышается в 3-4 раза по сравнению с атмосферными условиями. Сверхвысокие давления, возникающие под действием направленного взрыва, на несколько порядков ускоряют химические реакции, например, вулканизация каучука проходит за доли секунды.

То, что элементы при высоких давлениях могут проявлять совершенно уникальные, ни на что не похожие свойства, является нарушением фундаментального закона химии - периодического. В этом плане можно говорить о новой области химической науки - химии сверхвысоких давлений.

Подобные исследования имеют большую ценность, как для науки, так и для практики. Они позволяют понять, что происходит с веществами в центре Земли и центрах других планет, имеющих другое строение и другой химический состав, где также создаются условия сверхвысоких давлений.

Однако не существует термодинамики сверхвысоких давлений и отсутствует сколь-нибудь строгая теория, объясняющая изменение химических и физических свойств веществ при сверхвысоких давлениях.

Начало практического использования результатов исследований – это искусственно синтезированные из графита и нитрида бора алмазы и боразон – превосходные материалы для режущих и шлифовальных инструментов.

Низкие и сверхнизкие температуры. Известно, что широты Арктики и Антарктики являются экстремальными не только для людей, но и для различных материалов. При низких температурах ($-50 \div -80$ °C) обычные стали, резина и другие материалы становятся хрупкими и менее эластичными.

Явление хладоломкости, т.е. хрупкого разрушения, связанного с действием низких температур, впервые стало предметом широкого обсуждения в связи со строительством Транссиба в конце XIX века. Было отмечено, что рельсы, изготовленные из литого металла, внезапно разрушались при понижении температуры ниже -40 °C. Уже тогда была признана актуальной проблема хладоломкости металлов и необходимость изучения ее природы и выработки мероприятий по ее устранению.

Аварийность работы оборудования и транспорта в зимнее время в арктических районах резко возрастает: в зимнее время срок службы автомобилей по сравнению с зоной умеренного климата сокращается в два раза, а число поломок горных экскаваторов и бульдозеров в Сибири в зимние месяцы возрастает в 2,7–7,0 раз. Это связано с тем, что с понижением температуры большинство материалов становится более прочными и износостойкими, но при этом резко возрастает хрупкость (ломкость) материалов.

Известно, что при 77 К предел прочности большинства металлов в 2-5 раз больше, чем при комнатной температуре; прочность некоторых пластмасс увеличивается в 8 раз, стекла - в 12 раз. При 4,2 К предел прочности меди в 2 раза больше, чем при комнатной температуре, прессованного алюминия - в 6 раз, а сталей - в 2,5-3,0 раза.

Увеличение прочности и хладоломкости обусловлено следующим. Для большинства сталей в зависимости от температуры наблюдается переход от хрупкого состояния к вязкому (рис. 12.1). На этом рисунке на оси ординат отложены допустимые напряжения материала на изгиб. При приложении усилий выше допустимых появляются трещины и металл начинает разрушаться.

Из рис. 12.1 видно, что в некотором интервале температур происходит переход от хрупкого состояния к вязкому (способному деформироваться). Это обусловлено двумя причинами: 1) при температурах эксплуатации $T_{\text{экспл}} < T_{\text{хр}}$ связи между соседними атомами становятся более короткими и более прочными, но при этом не выдерживают изгибающих нагрузок (быстро уменьшается площадь перекрытия АО взаимодействующих атомов). В этих условиях резко снижается сопротивление металла к возникновению и распространению трещин; 2) температура наступления хрупкости $T_{\text{хр}}$ резко снижается при снижении количества примесей внедрения в этих металлах.

Так, например, хром, титан, цирконий и гафний, являющиеся непластичными в обычных условиях, после очистки с помощью вакуумной дуговой и электронно-лучевой плавках, становятся пластичными. Все тугоплавкие металлы VA и VIA групп пластичны при низкой температуре, если содержание примесей и, особенно кислорода, не превышает предела растворимости в твердом состоянии. Так, ванадий, ниобий, тантал, молибден, хром и вольфрам высокой чистоты обладают пластичностью при температурах жидкого азота, а чистое железо пластично вплоть до 4 К [50].

Причиной того, что примеси увеличивают $T_{\text{хр}}$, связано с тем, что примеси искажают регулярность кристаллической решетки и способствуют появлению локальных напряжений в металле, что также способствует распространению трещин.

Чистота является не единственным фактором, определяющим пластичность поликристаллических металлов. Большую роль играют также такие факторы, как характер межкристаллитных (межзеренных) границ. При прочих равных условиях монокристаллы металлов VIA группы, не содержащие границ зерен, имеют всегда более низкую, по сравнению с поликристаллами, температуру перехода в хрупкое состояние.

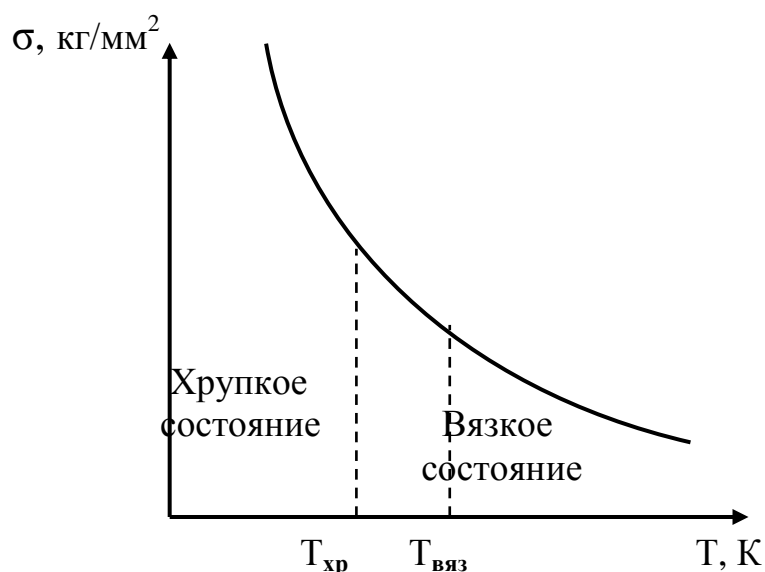


Рис. 12.1. Допустимые напряжения стали в зависимости от температуры

С ростом температуры при $T > T_{\text{вяз}}$ амплитуда колебаний атомов в решетке становится значительной, связи удлиняются и слабеют. В этих условиях металлы легче деформируются при ковке, штамповке или волочении. При высоких температурах практически все вещества пластичны.

Электрические свойства материалов при сверхнизких температурах.

Согласно классической теории, удельное электрическое сопротивление металлов должно монотонно уменьшаться при охлаждении, оставаясь конечным при всех температурах. Это объясняется тем, что с понижением температуры амплитуда колебаний атомов в узлах кристаллической решетки уменьшается и, движущиеся под действием электрического поля электроны, испытывают меньшее количество столкновений.

При более низких температурах порядка нескольких градусов Кельвина удельное электрическое сопротивление многих металлов, например, Cu и Ag,



перестает зависеть от температуры и достигает некоторого предельного значения (рис.12.2, кривая *а*). Наибольший практический и теоретический интерес представляет явление сверхпроводимости, открытое датским физиком Х. Каммерлинг-Оннесом в 1911 году.

При некоторой определенной температуре $T_{\text{кр}}$, различной для разных веществ (Hg - 4,1 К; Al - 1,2 К; Sn - 3,7 К), удельное сопротивление скачком уменьшается до нуля Каммерлинг-Оннес (рис.12.2, кривая *б*). Сверхпроводимость наблюдается у многих химических соединений и сплавов. Сверхпроводники способны длительное время (многие годы) поддерживать без затухания электрический ток, возбужденный в сверхпроводящей цепи.

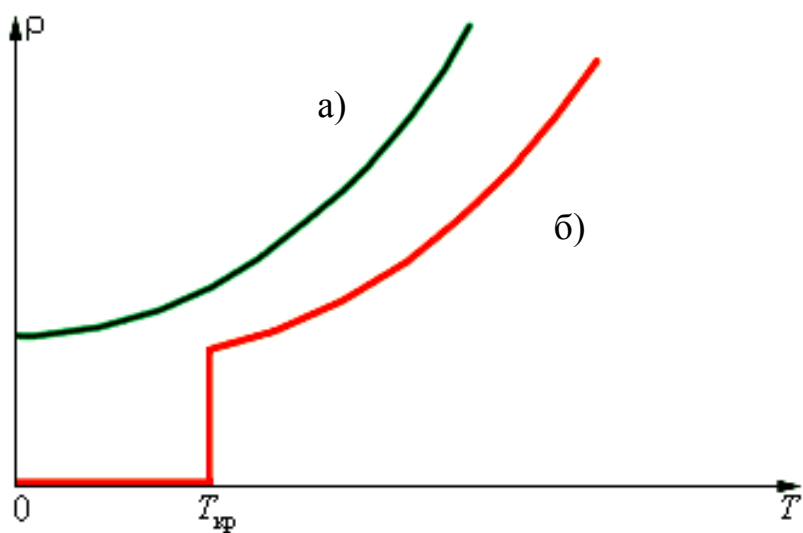


Рис. 12.2. Зависимость удельного сопротивления ρ от абсолютной температуры T при низких температурах:
а – нормальный металл; *б* – сверхпроводник

К настоящему времени получено достаточно много «высокотемпературных» сверхпроводников - соединений, которые переходят в сверхпроводящее состояние уже при температурах 35 К и выше. Все соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью имеют сложную молекулярную структуру и они, как правило, содержат оксиды меди в разной степени окисления, например, $\text{La}_{1,35}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ ($T_{\text{кр}} = 35 \text{ К}$); $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_{\text{кр}} = 90 \text{ К}$).

В XXI веке сверхпроводникам предстоит сыграть ту же роль в развитии техники, технологии и науки, которую сыграли полупроводники во второй половине XX столетия. Прогноз развития применения сверхпроводящей продукции (медицинские томографы, сепараторы для тонкой очистки, накопители энергии, приборы и установки индустриальной физики, не имеющие альтернативы без применения сверхпроводников) предполагает рост объема рынка сильноточного приборостроения на основе сверхпроводников от 10 млрд долларов в 2000 году до 150–200 млрд в 2020 году.

В настоящее время уже создана керамика, обладающая сверхпроводимостью при температуре выше температуры кипения азота ($-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$), что стимулировало лавину работ по созданию еще более высокотемпературных сверхпроводников. Это открывает перспективы для создания сверхмощных двигателей и электрогенераторов, транспорта на магнитной подушке, для разработки сверхмощных магнитных ускорителей, транспорта для вывода полезных грузов в космос и т.п.

С помощью сверхпроводников созданы сверхмощные магниты, которые удерживают высокотемпературную плазму (10 - 100 млн. $^\circ\text{C}$) в виде шнура в тороидальных камерах «Токомаков», в которых ученые пытаются создать устойчивые термоядерные реакции.

Глава 13. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сырье, добываемое современными техническими средствами, более или менее исчерпывается. Так, в США уже 1/3 потребностей в Mn, Cr, Co, Sn, Pb, Zn, W и 90 % потребностей в алюминиевом сырье удовлетворяется за счет импорта. Постоянно увеличивается зависимость от иностранных железных руд, нефти и газа. В странах Европы и Японии зависимость промышленности от ввозимого сырья еще больше. Ресурсы Земли хотя и велики, но ограничены, поэтому человеческое общество не сможет долго развиваться на основе существующих методов добычи сырья. И здесь химия может сыграть ключевую роль.

Элементы, находящиеся в природе, как бы интенсивно они не эксплуатировались, не уничтожаются, а только переходят в другие соединения. Таким образом, резервы элементов на Земле остаются постоянными и уменьшаются быстрыми темпами не природные ресурсы вообще, а только та их часть, которая вводится в промышленный оборот на современном уровне развития.

Когда в начале XVIII века французские леса, служившие в то время калиевым сырьем для производства стекла, были вырублены, заговорили о надвигающемся непреодолимом кризисе. Ничего подобного не произошло, так как был изобретен содовый способ производства стекла (1789 г.). Если какой-то процесс в будущем окажется в подобной ситуации, то кризис ему не грозит, может повыситься только стоимость решения проблемы, ибо «валютой», которой оплачиваются подобные дефициты, становится энергия. Тем не менее, этот путь извлечения для большинства элементов оказывается мало перспективным из-за его дороговизны.

Изменения укладов жизни человечества всегда были связаны с открытием и освоением производства новых материалов (каменный, бронзовый, железный века). Материалы – это ступени цивилизации, а новые материалы – это трамплин для прыжка в будущее, меняющий облик нашего бытия. По экспертным оценкам в ближайшие 20 - 30 лет 90% материалов будут заменены принципиально новыми, что приведет к революции в различных областях техники.

О перспективности работ по новым материалам свидетельствует тот факт, что почти 22% мировых патентов выдаются на изобретения в этой области. Об этом же говорит и динамика роста мировых рынков основных видов новых материалов. Наиболее высок уровень разработок по композиционным, полимерным, сверхтвердым и керамическим материалам.

Основные тенденции в развитии материалов:

1. Постоянно возрастающее смещение центра тяжести с природных на искусственные материалы; 2. Растущие предложения на материалы со специальными свойствами и более высокими эксплуатационными свойствами; 3. Широкое применение и разработка новых композиционных материалов.

Целесообразно рассмотреть требования XXI века к технологиям получения материалов.

В ближайший период с 2020 и до 2030 перед химией будут стоять задачи – обеспечить спрос на новые высокотехнологичные материалы со стороны авиакосмической и атомной промышленности, машиностроения, судостроения, медицины и энергетического машиностроения. Для разработок в космическом, авиационном и ядерно - энергетическом секторах уже требуются композитные, герметизирующие, звуко – и электроизолирующие материалы и различные виды покрытий.

Ожидается бурный рост оптоволоконной техники, нанотехнологий и микромашин, что потребует принципиально новых материалов, рынок которых в обозримом будущем будет только расти.

Уже сейчас повышаются и без того высокие требования к техническим свойствам материалов: требуется высокая прочность, устойчивость к воздействию излучения, к коррозии, к высокотемпературному и низкотемпературному воздействию, а также устойчивость к старению материалов.

В двигателях современных и будущих самолетов и ракет, в системах управления вектором тяги авиакосмических систем, наконечниках и кромках крыльев требуются материалы с рабочей температурой 2000 - 4000 °С, прочностью до 250 МПа, плотностью не более 2 г/см³ и временем эксплуатации в окислительной атмосфере не менее 1000 ч.

Это исключает использование, разработанных к настоящему времени жаропрочных металлических сплавов, которые не имеют такого сочетания свойств. К перспективным материалам для этого вида техники следует отнести материалы на основе керамики, композиционные материалы, жаропрочные сплавы с монокристаллической структурой и др.

Известно, что 98,6 % массы физически доступного слоя Земли составляют всего восемь химических элементов: 47 % - кислород, 28 % - кремний, 9 % - алюминий, 5 % - железо, 4 % - кальций, 3 % - натрий, 3 % - калий, 2 % - магний. Однако эти ресурсы используются неравномерно. Например, железа содержится в Земле в два раза меньше, чем алюминия, но более 95 % металлических изделий: конструкций, разнообразных машин и механизмов, транспортных путей производится из железорудного сырья.

Распространенность кремния (97 % массы земной коры составляют силикаты) дает основание утверждать, что силикаты в обозримом будущем могут стать основным сырьем для производства изготовления керамики с заранее заданными специальными свойствами – огнеупорную, термостойкую, химически стойкую, высокотвердую, а также керамику с набором заданных электрофизических свойств, способную конкурировать с металлами.

Большие перспективы стоят и перед стеклокристаллическими материалами (ситаллами), обладающими высокой прочностью и основной составляющей которых является кремний. Высокие химическая стойкость, прочность, сопротивление к истирающему воздействию, декоративные, оптические и другие ценные физико-химические свойства делают эти материалы незаменимыми во многих отраслях промышленности.

Керметы. Керметы (керамико-металлические материалы) – искусственные материалы, получаемые спеканием металлических и керамических порошков. Металлы в керметах являются связующим веществом В качестве металлических компонентов используют — Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr и сплавы на их основе. Керметы обладают высокой твердостью, коррозионной стойкостью и жаропрочностью. Керметы сочетают ценные свойства керамики и металлов.

Свойства керметов зависят от свойств наполнителя и матрицы, а также объемного соотношения и адгезии между ними. Содержание керамической фазы в керметах колеблется от 15 до 85% (по объему). Металлическая матрица в керметах объединяет твердые частицы в единый композиционный материал, обеспечивая изделиям необходимую прочность и пластичность.

По природе керамической составляющей керметы делят: на оксидные (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2); карбидные (SiC , Cr_3C_2 , TiC); нитридные (TiN); боридные (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2), а также на основе силицидов ($MoSi$) и других тугоплавких соединений.

Микроструктура керметов может представлять собой: керамическую матрицу, внутри которой расположены металлические включения; металлическую матрицу с изолированными между собой керамическими частицами; два равноправных каркаса из металла и керамики; выбор той или иной структуры диктуется назначением материала и технологией его получения [80].

Углеродсодержащие материалы. Для развития техники высоких температур необходимы композиционные материалы на основе углеродных волокон и карбидо-углеродных матриц.

В настоящее время уже разработана технология, позволяющая получать нанотрубки и нановолокна с очень высокой удельной поверхностью (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$), что позволяет использовать их в качестве накопителей водорода, а также позволяют решить проблему безопасности его хранения. Объем, абсорбированного водорода на единицу объема углеродных наноструктур может достигать 18000, что в 20 раз больше, чем в палладиевом накопителе, являющемся наиболее эффективным в настоящее время. Развитие технологий изготовления подобных накопителей водорода может стать одним из ключевых направлений в модернизации водородного транспорта и водородной энергетики в последующие годы.

Как показала практика, применение имплантатов из биоинертных углеродных материалов (имплантаты для замены костей свода черепа, для замещения межпозвоночного промежутка и элементов коленного сустава и др.) сокращает в 2,0 - 2,5 раза сроки послеоперационной реабилитации и исключает повторные операции.

В настоящее время ведутся интенсивные работы по созданию третьего поколения искусственного клапана сердца из углеситалла, механические характеристики которого обеспечат его работоспособность в организме человека в течение 80 лет.

Лантаноиды. С лантаноидами связано одно из самых значительных событий последних десятилетий в чёрной металлургии, объёмы производства которой исчисляются многими миллионами тонн в год. Высокопрочный чугун обычно получали, модифицируя его магнием, который переводит, содержащийся в чугуне 2,0 - 4,5 % чешуйчатый графит, придающий чугуну главный его недостаток – хрупкость, в более равномерно распределяющуюся по объёму металла шаровидную или глобулярную форму графита. В результате значительно улучшается структура и механические свойства чугуна. Легирование чугуна магнием требует значительных затрат: реакция идёт очень бурно, расплавленный металл брызжет во все стороны, в связи с чем приходилось сооружать для этого процесса специальные дорогие камеры.

Лантаноиды действуют на металл более мягко: "убирают" оксидные примеси, серу и, параллельно, способствуют переходу графита в шаровидную форму, а сама реакция протекает спокойно. Такой чугун можно использовать вместо стали, стойкость на истирание которого оказалась в 2 – 3 раза выше, чем у стальных изделий.

Известно, что хромоникелевые стали трудно прокатывать. Всего 0,03% добавок лантаноидов, введённых в такую сталь, намного увеличивает её пластичность. Это облегчает обработку металла резанием и изготовление поковок.

Лантаноиды вводят и в состав легких сплавов на основе алюминия и магния. Добавки лантана, церия, неодима и празеодима позволили в три с лишним раза поднять температуру размягчения магниевых сплавов и одновременно повысили их коррозионную стойкость. После этого сплавы магния с редкоземельными элементами стали использовать для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов, оболочек искусственных спутников Земли и управляемых ракет.

Редкоземельные добавки улучшают свойства и других важных металлов – меди, хрома, ванадия, титана и других и поэтому неудивительно, что металлурги год от года всё шире используют лантаноиды.

Интерметаллиды на основе лантаноидов являются превосходными материалами для создания мощных постоянных магнитов: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{16,5}\text{B}_5\text{Cu}_{1,5}$ и SmCo_5 .

В промышленности широко применяются иттрий-лантановые нагреватели, способные работать при температурах до 1800 °С.

Вторая не менее важная область применения лантаноидов – атомная энергетика. Гадолиний и самарий имеют большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов - около 44000 и 6500 барн соответственно (барн – единица площади для выражения эффективности захвата тепловых нейтронов; 1 барн = 10^{-24} см²). Это больше, чем у традиционных материалов стержней-замедлителей атомных реакторов - бора и кадмия, регулирующих скорость цепной реакции в реакторе. Большое сечение захвата гадолиния и самария дает возможность применять их при управлении цепной ядерной реакцией и для защиты материалов и персонала от нейтронов.

Прометий – 147 используют в миниатюрных (размером с канцелярскую кнопку) атомных батарейках. Они способны давать энергию в течение нескольких лет. На одну батарейку расходуется всего 5 мг прометия-147. Такие батарейки используют как источники энергии в космических кораблях, радиоустройствах, слуховых аппаратах, часах. Особенность прометия-147 в том, что он дает лишь мягкое β - излучение, задерживаемое тонким слоем корпуса батареи, что делает ее безопасной.

Радиоактивный тулий-170 излучает сравнительно мягкие γ – лучи. На основе этого изотопа были созданы компактные рентгенопросвечивающие установки, имеющие массу преимуществ перед обычными рентгеновскими аппаратами. Эти установки могут быть мобильными, не нуждаются в электропитании, намного компактнее, легче и проще по конструкции.

Оптическая промышленность является большим потребителем лантаноидов и их соединений. Добавление оксида лантана в стёкла повышает их показатель преломления и даёт возможность уменьшить размеры фотообъективов при той же светосиле и намного улучшить качество цветной съёмки.

Содержащие примеси церия (CeO_2) стёкла не тускнеют под действием радиации, отсюда его широкое применение в атомной и космической технике. Оксид ниодима (Nd_2O_3) используется, как материал твердотельных лазеров.

Керамика с добавками церия и иттрия жаропрочна и тугоплавка. На ее основе изготавливают иллюминаторы космических кораблей и спускаемых аппаратов. Керамические материалы, в которые входит окись самария, стали использовать в качестве защитных материалов в реакторостроении.

Через некоторое время область применения лантаноидов намного расширится, поскольку они обладают широким набором уникальных свойств.

Карбиды, нитриды, бориды и силициды d – металлов. В этих соединениях доминирующей является металлическая связь. Они тугоплавки и обладают высокой твердостью. Например, карбиды титана и циркония по твердости приближаются к алмазу. Добавки боридов и силицидов титана стабилизируют жаропрочные сплавы, сохраняющие высокие механические свойства при температурах 1000 – 1200 °С. Для металлов и сплавов рабочая температура зависит от температуры плавления и ориентировочно, на основе опыта, принимается равной $T_{\text{раб.}} = (0,4 \div 0,6) T_{\text{пл}}$.

Таблица 13.1

Температуры плавления карбидов, нитридов, боридов и силицидов d – металлов

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
VC	2810	ZrN	2980
TiN	3205	ZrB ₂	3040
TiC	3147	ZrSi	2150
TiB ₂	2980	HfC	3890
Ti ₅ Si ₆	2120	TaC	3880
ZrC	3530	TaN	3087
W ₂ C	2730	NbC	3480

Карбиды вольфрама и кобальта служат материалами для изготовления аппаратуры, которая в течение нескольких часов может выдерживать очень высокие температуры и давления (100000 атм и 2000 °С) [80, 81].

Сплавы HfC (20 %) с TiC (80 %) или HfC (20 %) с TaC (80 %) – самые тугоплавкие; их температуры плавления 4000 и 4215 °С соответственно. Для сравнения температура на поверхности солнца ~ 6500 °С.

В настоящее время при обычном давлении был получен достаточно дешевый и «сверхтвердый» диборид рения (ReB_2), способный царапать алмаз.

Причину высокой твердости диборида рения объясняют высокой плотностью электронов и коротких ковалентных связей. Введение атомов бора в кристаллическую решетку приводит к 5 % - ному ее расширению. В результате образуется очень плотно упакованная структура, характеризующаяся самыми короткими связями металл-металл среди известных диборидов металлов.

В настоящее время одним из сдерживающих факторов быстрого распространения новых материалов является их относительно высокая цена. Важнейшим (если не единственным) способом снижения цены новых материалов является совершенствование существующих и разработка новых экономичных, экологически чистых, ресурсосберегающих технологий их производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Становление химии как науки. Всеобщая история химии / под. ред. Ю.И. Соловьева. - М.: Наука, 1983. - 464 с.
2. **Rutherford, E.** The scattering of alfa and beta particles by matter and structure of the atom // *Phil.Mag.* 1911. V. 21. P. 669-688.
3. **Bohr, N.** On the constitution of Atoms and Molecules: Part I // *Phil.Mag.* 1913. V. 26. P.476-502.
4. **Герцберг, Г.** Атомные спектры и строение атомов / Г. Герцберг. - М.: 1948. - 280 с.
5. **De Broglie.** Recherche sur la theorie des quarda // *L. Ann. Phys.* 1925. Bd.3. S. 22-28.
6. **Heisenberg, W.** Uber den anschaulichen Inhalt der quanten teoriteschhen // *Z. Phys.* 1927. Bd. 43. S. 172-198.
7. **Шредингер, Э.** Избранные труды по квантовой механике / Э. Шредингер. - М.: Наука, 1976. - 145 с.
8. **Ахметов, Н.С.** Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. - М.: Высш. шк. 1988. - 640 с.
9. **Вихман, Э.** Квантовая физика / Э. Вихман. - М.: Наука, 1974. - 416.
10. **Uhlenbec, G.** Spinning electrons and the structure of spectra / G. Uhlenbeck, S. Goudsmit // *Naturwiss.* 1926. Vol. 117. P. 264-265.
11. **Браун, Т.** Химия - в центре наук / Т. Браун, Г.Ю. Лемей. - М.: Мир. 1983. Т. 1. - 448 с. Т. 2. - 520 с.
12. **Дей, К.** Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. - М.: Химия. 1976. - 568 с.
13. **Грей, Г.** Электроны и химическая связь / Г. Грей. - М.: Мир, 1967. - 234 с.
14. **Кембел, Дж.** Современная общая химия / Дж. Кембел. - М.: Мир, 1975. - 780 с.
15. **Коттон, Ф.** Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир, 1969. Ч. 1. - 223 с.
16. **Лебедев, В.И.** Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии / В.И. Лебедев. - Л.: ЛГУ. 1969. - 162 с.
17. **Общая и неорганическая химия** / под. ред. А.Ф. Воробьева. - М.: ИКЦ Академкнига, 2007. Т. 2. - 544 с.
18. **Clementi, E, Raimondi D.L.** Atomic screening constants from SCF functions/ E. Clementi, D.L. Raimondi // *J.Chem.Phys.* 1963. V.38. P.2686-2689.
19. **Барнард, А.** Теоретические основы неорганической химии/А. Барнард; под ред. И.В.Тананаева.-М.:Мир,1968.-362 с.
20. **Слейбо, У.** Общая химия / У. Слейбо, Т. Персонс. - М.: Мир, 1979. - 550 с.
21. **Полинг, Л.** Общая химия / Л. Полинг. - М.: Мир, 1974. - 846 с.
22. **Allred, A.L.** A scale of electronegativity based on electrostatic force/ A.L. Allred, E.G. Rochow // *J. Inorg.Nucl.Chem.* 1958. V. 5. P. 264-268.

23. **Sanderson, R.T.** An interpretation of bond lengths and classification of bond/ R.T. Sanderson // Science. 1951. V. 114. P. 670-672.
24. **Эрдей-Груз, Т.** Основы строения материи / Т. Эрдей-Груз. - М.: Мир, 1976. - 488 с
25. Chemical bonding information from photoelectron spectroscopy /B.C. Fadley, A.Greig, M.J.Rendeg// Scince/1967.V.157.P.1571.
26. **Hatemeister, G.** Debye-waller factor and second-order doppler shift/ G. Hatemeister, DePasquali, H. de Waard.//Phys.Rew.1964.V.135B. P.1089-1098.
27. **Ливанов, Д.В.** Физика металлов/Д.В. Ливанов.- М.:МИСИС, 2006.-81с.
28. Inorganic stereochemistry/ P. Gillespie, R.S. Nyholm // Quart. Rev. 1957. V. 9. P. 339-380.
29. **Гиллеспи, Р.** Геометрия молекул/ Р.М. Гиллеспи– М.: Мир,1975.-278 с.
30. **Гиллеспи, Р., Харгиттай И.** Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул/ Р. Гиллеспи, Харгиттай И. – М.:Мир,1992.-296 с.
31. **Картмелл, Э.** Валентность и строение молекул/Э.Картмелл, Г.В.А. Фоулс.– М.:Высш.шк.1979.-360 с.
32. **Шусторович, Е.М.** Химическая связь / Е.М. Шусторович. - М.: Наука, 1973. - 231 с.
33. **Слейбо, У.** Общая химия / У. Слейбо, Т. Персонс. - М.: Мир, 1979. - 550 с.
34. **Волков, А.И.** Метод молекулярных орбиталей / А.И. Волков. - М.: Новое знание, 2006. - 133 с.
35. **Карапетьянц, М.Х.** Строение вещества / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Высш. шк. 1978. - 304 с.
36. **Пиментал, Дж.,** Водородная связь/ Дж. Пиментал, Д. Мак-Киллан - М.:Мир,1964.- 462с.
37. **Эпштейн, Л.М.** Многоликая водородная связь/ Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина// Природа. 2003. № 6.- с. 40-45.
38. **Гринберг, А.А.** Введение в химию комплексных соединений/ А.А. Гринберг. - Л.: Химия, 1971. - 632 с.
39. **Берсукер, И.Б.** Строение и свойства координационных соединений/ И.Б. Берсукер. - Л.: Химия, 1971. - 247 с.
40. **Басоло, Ф.** Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р.Джонсон; под ред. К.В.Астахова.-М.:Мир,1966.-196 с.
41. **Скорик, Н.А., Кумок, В.Н.** Химия координационных соединений/ Н.А. Скорик, В.Н. Кумок.- М.:Мир,1975.-208 с.
42. **Кендлин, Дж.** Реакции координационных соединений переходных металлов/ Дж.Кендлин, К. Тейлор, Д.Томпсон.-М.:Мир,1970.- 392 с.
43. **Лэндфорд, К.** Процессы замещения лигандов/ К.Лэндфорд, Г.Грей. -М.:Мир, 1969.- 159 с.

44. Справочник химика. - М.-Л.: Химия, 1964. Т. 3. - 1005 с.
45. **Елицкий, А.В.** Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елицкий, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук, 1995. Т. 165. № 9. - С. 977-1009.
46. **Surovtsev, N.V.** Low-frequency Raman scattering in orientationally disordered phase of a C_{60} cristall / N.V. Surovtsev, A.E. Batalov, V.I. Kyakov, R.K. Nikolaev // Phys.Rev. 2002. V. 66. P. 205.
47. **Малиновский, В.К.** Низкочастотное комбинационное рассеяние света в ориентационно неупорядоченной фазе кристалла C_{60} / В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев, А.П. Шебанин // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. № 2. С. 88-93.
48. **Юм-Розери, В.** Введение в физическое металловедение / В. Юм-Розери. - М.: Металлургия, 1965. - 203 с.
49. **Ермаков, С.С.** Физика металлов/С.С.Ермаков.– Л.:ЛГУ.1975.-176 с.
50. **Зиненко, В.И.** Основы физики твердого тела/В.И.Зиненко, Б.П.Сорокин, П.П.Турчин.-М.:Изд. Физ.-мат.дидературы,2001.-336 с.
51. **Губин, С.П.** Химия кластеров.Основы классификации и строение/С.П.Губин.-М.: Наука,1987.-263 с.
52. **Lauher, J.W.** Iron complexes of terdentate nitrogen ligands/ J.W.Lauher, J.A.A. Ibers// Inorg.Chem.1975. V.16. P.348-352.
53. **Phillips, J. C.** Resonating-bond theory of tetrahedrally coordinated crystals // Phys. Rev. Letts, 1969. V. 23. № 10. P. 482-484.
54. **Денисов, Н.Т.** Восстановление молекулярного азота в протонной среде с участием Fe-S и Mo-Fe-S кластеров/ Н.Т.Денисов, Н.И. Шувалова, А.Е.Шилов//Кинетика и катализ.1993.Т.34. №5.С.858-859.
55. **Шапник, М.С.** Металлокластеры//Соровский образовательный журнал.1999.№5.С.54-59.
56. **Крылов, О.В.** Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах/О.В.Крылов,В.Ф.Киселев.–М.:Мир,1981.-288 с.
57. **De Heer, W.A.** The physics of simple metalclusters// Rev.Mod.Phes. 1993. V.65. P.611-676.
58. **Brack, M.** The physics of simple metood clusters:self-cosistent jellium model and semi-classical approach// Rev.Mod.Phes.1993.V.65.№3. P.677-692.
59. **Иванов, В.К.** Оптимизированная модель «желе» для металлических кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием/ В.К.Иванов, А.Н.Ипатов, В.А.Харченко// ЖЭТФ.1996.Т.109 С.902.
60. **Mason, M.G** Cluster growth of Cu on graphite XPS/ M.G.Mason, R.C.Baertzold// J.Chem.Phys. 1976.V.64.P.271-276.
61. **Baertzold, R.C.** Molecular orbital description of catalysis by metal clusters//J.Catalysis.1973.V.29.P.129-133.
62. Физика металлов. 1. Электроны /под. ред. Дж. Займана. - М.: Мир, 1972. - 464 с.

63. Аноорганикум / под. ред. Л. Кольдиц. - М.: Мир. 1984. Т. 1. - 668 с.
64. **Кунц, Ф.** Кластерная теория хемосорбции//Теория хемосорбции/под.ред. Дж.Смита.–М.:Мир,1983.-336 с.
65. **Зайцев, О.С.** Общая химия. Состояние веществ и химические реакции/ О.С. Зайцев. - М.: Химия, 1990. - 352 с.
66. **Фистуль, В.И.** Введение в физику полупроводников / В.И. Фистуль. М.: Высш. шк., 1957. - 296 с.
67. **Bond, G.C.** Potential probes of metal cluster oxide quantum levers// Surface Sci.1969.V.18.P.11-17.
68. **Готтштайн, Г.** Физико-химические основы металловедения/ Г.Готтштайн.– М.:Бином,2009.-310 с.
69. **Карапетьянц, М.Х.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ/ М.Х.Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц.– М.:Химия,1968.-470 с.
70. **Карапетьянц М.Х.** Введение в общую химию/ М.Х.Карапетьянц, Г.П.Лучинский, В.С. Мастрюков, Н.Е.Хомутов/под. ред. Г.П.Лучинского.–М.:Высш.шк.,1980.-256 с.
71. **Пирсон, У.** Кристаллохимия и физика металлов и сплавов/ У.Пирсон. – М.:Мир,1977. Т.1.-197 с.
72. **Некрасов, Б.В.** Основы общей химии/ Б.В. Некрасов. - М.: Химия, 1973. Т.2. - 688 с.
73. **Campbell, J.A.** The structure of liquid mercury/J.A Campbell, J.H.Hildebrand//J.Chem.Phys.1943.V.2.P.330-333.
74. **Паулинг, Л.** Природа химической связи / Л. Паулинг. – М.-Л.: Госхимиздат,. 1947. - 440 с.
75. **Крестов, Г.А.** Теоретические основы неорганической химии/ Г.А.Крестов. М.:Высш.шк.,1982.-295 с.
76. **Гуденаф, Д.** Магнетизм и химическая связь/под ред. Б.Б.Левина. –М.: Металлургия.1968.- 328 с.
77. **Сережкин, В.И.** Координационные числа атомов и структура металлов/ В.И.Сережкин, В.А.Блатов// Сорровский образовательный журнал.1999.№8.-С.35-39.
78. **Фиалков, Я.А.** Межгаллоидные соединения/ Я.А. Фиалков.– Киев: Изд-во АН УССР, 1958.-394 с.
79. **Фролов, В.В.** Химия/ В.В.Фролов.– М.:Высш.шк.,1979.-559 с.
80. Керметы/под. ред. Дж. Тинккло, У.Б.Крэндалла. –М.: Изд-во И.Л., 1962.-245 с.
81. **Айзенкольб, Ф.** Успехи порошковой металлургии/ Ф. Айзенкольб; под ред. В.П.Елютина.–М.: Металлургия,1969.-540 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица III

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

		группы										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII	
Периоды	1	H 1 1,00794 ВОДОРОД							H 1 1,00794 ВОДОРОД	He 2 4,00260 ГЕЛИЙ		
	2	Li 3 6,941 ЛИТИЙ	Be 4 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	B 5 10,811 БОР	C 6 12,011 УГЛЕРОД	N 7 14,0067 АЗОТ	O 8 15,9994 КИСЛОРОД	F 9 18,9984 ФТОР	Ne 10 20,179 НЕОН			
	3	Na 11 22,9897 НАТРИЙ	Mg 12 24,305 МАГНИЙ	Al 13 26,9815 АЛЮМИНИЙ	Si 14 28,0855 КРЕМНИЙ	P 15 30,9737 ФОСФОР	S 16 32,066 СЕРА	Cl 17 35,453 ХЛОР	Ar 18 39,948 АРГОН			
	4	K 19 39,0983 КАЛИЙ	Ca 20 40,078 КАЛЬЦИЙ	Sc 21 44,9559 СКАНДИЙ	Ti 22 47,88 ТИТАН	V 23 50,9415 ВАНАДИЙ	Cr 24 51,9961 ХРОМ	Mn 25 54,9380 МАРГАНЕЦ	Fe 26 55,847 ЖЕЛЕЗО	Co 27 58,9332 КОБАЛЬТ	Ni 28 58,69 НИКЕЛЬ	
		Cu 29 63,546 МЕДЬ	Zn 30 65,39 ЦИНК	Ga 31 69,723 ГАЛЛИЙ	Ge 32 72,59 ГЕРМАНИЙ	As 33 74,9216 МЫШЬЯК	Se 34 78,96 СЕЛЕН	Br 35 79,904 БРОМ	Kr 36 83,80 КРИПТОН			
	5	Rb 37 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 38 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 39 88,9059 ИТТРИЙ	Zr 40 91,224 ЦИРКОНИЙ	Nb 41 92,9064 НИОБИЙ	Mo 42 95,94 МОЛИБДЕН	Tc 43 97,9072 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 44 101,07 РУТЕНИЙ	Rh 45 102,905 РОДИЙ	Pd 46 106,42 ПАЛЛАДИЙ	
		Ag 47 107,868 СЕРЕБРО	Cd 48 112,41 КАДМИЙ	In 49 114,82 ИНДИЙ	Sn 50 118,710 ОЛОВО	Sb 51 121,75 СУРЬМА	Te 52 127,60 ТЕЛЛУР	I 53 126,904 ИОД	Xe 54 131,29 КСЕНОН			
6	Cs 55 132,905 ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,33 БАРИЙ	La* 57 138,905 ЛАНТАН	Hf 72 178,49 ГАФИЙ	Ta 73 180,947 ТАНТАЛ	W 74 183,85 ВОЛЬФРАМ	Re 75 186,207 РЕНИЙ	Os 76 190,2 ОСМИЙ	Ir 77 192,22 ИРИДИЙ	Pt 78 195,08 ПЛАТИНА		
	Au 79 196,966 ЗОЛОТО	Hg 80 200,59 РТУТЬ	Tl 81 204,383 ТАЛЛИЙ	Pb 82 207,2 СВИНЕЦ	Bi 83 208,980 ВИСМУТ	Po 84 208,982 ПОЛОНИЙ	At 85 209,987 АСТАТ	Rn 86 222,01 РАДОН				
7	Fr 87 223,019 ФРАНЦИЙ	Ra 88 226,025 РАДИЙ	Ac** 89 227,027 АКТИНИЙ	Rf 104 [261] РЕЗЕРФОРДИЙ	Db 105 [262] ДУБНИЙ	Sg 106 [263] СИБОРГОВИЙ	Bh 107 [262] БОРИЙ	Hs 108 [265] ХАССИЙ	Mt 109 [266] МЕЙТНЕРИЙ	Ds 110 [271] ДАРМШТАДИЙ		

Ce 58 140,12 ЦЕРИЙ	Pr 59 140,90 ПРАЗЕОДИМ	Nd 60 144,24 НЕОДИМ	Pm 61 [147] ПРОМЕТИЙ	Sm 62 150,35 САМАРИЙ	Eu 63 151,96 ЕВРОПИЙ	Gd 64 157,25 ГАДОЛИНИЙ	Tb 65 158,92 ТЕРБИЙ	Dy 66 162,5 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,93 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,26 ЭРБИЙ	Tm 69 168,93 ТУЛИЙ	Yb 70 173,04 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174,97 ЛЮТЕЦИЙ
Th 90 232,03 ТОРИЙ	Pa 91 231,03 ПРОТАКТИНИЙ	U 92 238,02 УРАН	Np 93 237,04 НЕПТУНИЙ	Pu 94 244,06 ПЛУТОНИЙ	Am 95 243,06 АМЕРИЦИЙ	Cm 96 247,07 КЮРИЙ	Bk 97 247,07 БЕРКЛИЙ	Cf 98 251,07 КАЛИФОРНИЙ	Es 99 252,08 ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 257,09 ФЕРМИЙ	Md 101 258,09 МЕНДЕЛЕВИЙ	No 102 259,10 НОБЕЛИЙ	Lr 103 260,10 ЛОУРЕНСИЙ

Таблица П2

Энергии спаривания (P) и параметры расщепления (Δ) в октаэдрических комплексах

Конфигурация	Ион	P , кДж/моль	Лиганд	Δ , кДж/моль
d^4	Cr^{2+}	281,6	H_2O	166,3
	Mn^{3+}	335,2	H_2O	251,4
d^5	Mn^{2+}	305,0	H_2O	93,4
	Fe^{3+}	246,0	H_2O	163,8
			CN^-	419,0
d^6	Fe^{2+}	210,8	H_2O	124,4
			CN^-	382,5
	Co^{3+}	251,4	H_2O	217,9
			F^-	155,4
			NH_3	275,7
			CN^-	419,0
d^7	Co^{2+}	269,4	H_2O	111,5
			NH_3	120,7

Таблица П3

Длины волн спектра и соответствующие им окраски

Интервалы длин волн поглощаемого света, λ , нм	Цвет поглощаемого излучения	Наблюдаемый цвет раствора
400-435	фиолетовый	желто-зеленый
435-480	синий	желтый
480-490	зеленовато-синий	оранжевый
490-500	сине-зеленый	красный
500-560	зеленый	пурпурный
560-580	желто-зеленый	фиолетовый
580-595	желтый	синий
595-605	оранжевый	зеленовато-синий
605-730	красный	сине-зеленый
730-760	пурпурный	зеленый

Энергия сродства к электрону атомов

Химический символ	E , кДж/моль	Химический символ	E , кДж/моль
H	72,8	Rb	46,9
He	0,0	Sr	-146
Li	59,6	Y	29,6
Be	-18	Zr	41,1
B	26,7	Nb	86,2
C	121,9	Mo	72,0
N	-7	Tc	96
O	141	Ru	101
F	328	Rh	109,7
Na	52,9	Pd	53,7
Mg	-21	Ag	125,7
Al	44	Cd	-26
Si	133,6	In	30
P	72,0	Sn	116
S	200,4	Sb	101
Cl	349,0	Te	190,2
Ar	(-35)	I	259,2
K	48,4	Cs	45,5
Ca	-186	Ba	-46
Sc	18,1	La	50
Ti	7,6	Hf	0
V	50,7	Ta	14
Cr	64,3	W	78,6
Mn	<0	Re	14
Fe	15,7	Os	106
Co	63,8	Ir	151
Ni	156	Pt	205,3
Cu	118,5	Au	222,8
Zn	9	Hg	-18
Ga	30	Tl	20
Ge	116	Pb	35,1
As	78	Bi	91,3
Se	195,0	Br	324,7

Энергия разрыва и длина химических связей двухатомных молекул

Вещество	E , кДж/моль	$d_{св}$, пм
Ag ₂	160,3 ± 3,4	268
Al ₂	133 ± 6 (168)	246,6
At ₂	- 80	-
As ₂	382,0 ± 10,5	210,26
Au ₂	226,2 ± 0,5	247,19
B ₂	297,0 ± 21	159,0
Bi ₂	200,4 ± 7,5	255,96
Be ₂	59 (30)	223
Br ₂	197,8	228,11
C ₂	610 ± 2,0	124,25
Ca ₂	-17	
Cd ₂	7,76	298
Ce ₂	245,2	306
Cl ₂	242,58 ± 0,004	198,78
Co ₂	167 ± 25	251
Cr ₂	142,9 ± 5,5	234
Cs ₂	43,92 ± 0,01	447
Cu ₂	176,52 ± 2,38	221,97
Eu ₂	33,5 ± 17	
F ₂	158,78	141,19
Fe ₂	75 ± 17	248
Ga ₂	112,1 ± 7	
Ge ₂	263,6 ± 7,1	244
H ₂	435,99	74,14
He ₂	3,8	
Hg ₂	8 ± 2	
Hg ₂ ⁺	87	
Ho ₂	84 ± 17	304
I ₂	151,088	266,63
In ₂	100 ± 8	
K ₂	54,63 ± 0,02	390,51
La ₂	247 ± 21	
Li ₂	102 (110)	267,29
Lu ₂	142 ± 33	
Mg ₂	8,552 ± 0,004 (7,6)	
Mo ₂	406 ± 21	
Mn ₂	25,9	
N ₂	945,33	109,77
Na ₂	73,08 (72)	307,89
Nb ₂	510 ± 10	286
Ne ₂	3,93	313
Ni ₂	200,7 ± 0,2	249
O ₂	498,36 ± 0,17	120,74
P ₂	489,5 ± 10,5	189,31
Pb ₂	86,6 ± 0,8	308
Pd ₂	100 ± 15	257

Окончание табл. П5

Вещество	E , кДж/моль	$d_{\text{св}}$, пм
Pt ₂	307 ± 2	278
Rb ₂	48,89	410
Rh ₂	285,3	269
S ₂	425,3	
Sb ₂	299,2 ± 6,3	221
Sc ₂	162,8 ± 21	
Se ₂	332,6 ± 0,4	216,6
Si ₂	325 ± 7	224,6
Sn ₂	187,1 ± 0,3	
Tb ₂	131,4 ± 25,1	306
Te ₂	257,6 ± 4,1	256,74
Th ₂	289	330
Ti ₂	144,4 ± 21	265
Tl ₂	64,4 ± 17	
V ₂	269,3 ± 0,1	245
Xe ₂	6,138	
Y ₂	159 ± 21	
Yb ₂	20,5 ± 17	
Zn ₂	29	267
Zr ₂	298,2 ± 0,1	318

Таблица П6

Спектральные методы исследования

Энергии, кДж/моль	Физическое явление	Спектральный метод	Область применения
10 ⁶	Электронные переходы, внутренние электроны	Рентгеновская спектроскопия	Определение энергии молекулярных и атомных орбиталей
10 ³	Валентные электроны	УФ-спектроскопия	Определение энергии внешних энергетических уровней и энергии связи.
10 ²	$d-d$ и $f-f$ - переходы	Спектроскопия видимого излучения	Используется для определения структуры комплексных соединений
1	Колебания молекул	ИК-спектроскопия	Используется для определения длин связи и геометрического строения молекул
10 ⁻¹	Вращение молекул	Микроволновая спектроскопия	
10 ⁻³	Переориентация электронных спинов	ЭПР-спектроскопия	Дает информацию о степени окисления в ближайшем окружении атома
10 ⁻⁵	Переориентация ядерных спинов	ЯМР-спектроскопия	Определение взаимного расположения атомов в молекуле (структурных групп)

Энергии ионизации, температуры плавления, энтальпии плавления, температуры кипения и энтальпии парообразования некоторых элементов

Элемент	Энергия ионизации, эВ	$T_{пл}$, °С	Энтальпия плавления кДж/моль	$T_{кип}$, °С	Энтальпия парообразования кДж/моль
Na	5.1	97	2.6	882	90
Al	5.9	660	10.7	2467	291
Si	8.1	1414	-	2335	170
K	4.3	63	2.4	774	77
Sc	6.5	1539	16.1	2727	305
Ti	6.8	1657	18.6	3260	397
V	6.7	1890	17.5	3000	456
Cr	6.7	1890	14.6	2482	349
Cu	7.7	1084	13.3	2595	305
Ga	6	30	5.6	2403	267
Ge	9.7	958	-	2700	333
As	9.8	817	32	613	139
Se	9.7	220	5.2	684	14
Rb	4.17	39	2.2	688	75
Y	6.4	1495	17	2927	393
Zr	6.8	1852	5	3578	141
Nb	6.9	2468	26	3300	695
Mo	7.0	2610	27	5560	600
Te	7.3	2200	23	5000	500
Rh	7.5	1693	22	3700	500
Pd	8.3	1550	16	3200	360
Ag	7.6	960	11	220	254
In	5.8	156	3.3	2000	226
Sn	7.3	232	7	2270	290
Te	9.0	449	17	1390	85
Cs	3.9	28	2	690	70
Nd	6.3	1024	-	3027	-
Eu	5.7	820	-	1440	-
Gd	-	1300	-	3000	-
W	-	3387	35	5900	799
Re	-	3180	38	5627	707

Основные физические постоянные

Постоянная Авогадро	N_A	$6,0220 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	$96484 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6727 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Элементарный заряд	e	$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Радиус Бора	r_0	$0,5292 \cdot 10^{-10} \text{ м}$



«Неловко вспоминать, сколько студентов мы провалили по химии за незнание того, что, как мы позже выяснили, оказалось неправдой...»

Роберт Л. Уэбер, "Наука с улыбкой" (1992)

**Наумов Владимир Иванович
Паничева Галина Александровна
Четырбок Людмила Николаевна
Мацулевич Жанна Владимировна**

АТОМ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Редактор Е.В. Комарова
Компьютерный набор и верстка **В.И. Наумов**

Подписано в печать 25.04.2012. Формат 60 x 84^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,5.
Уч.-изд. л. . Тираж 300 экз. Заказ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева.

Типография НГТУ.

Адрес университета и полиграфического предприятия:
603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.