

3. МНОГОАТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Эти силы – исполины, перед ними, милый друг,
Словно нити паутины, всё, что видишь ты вокруг.
Их работа из алмазов жизнь земную создала,
Ими сотканы из газов наши гибкие тела...

Н. А. Морозов. В химической лаборатории

Если нуклоны благодаря ядерным силам образуют атомные ядра, ядра и электроны вследствие электромагнитных сил – атомы, то следующий уровень структурирования материи более разнообразен – это молекулы, полимеры, кристаллы, жидкости. **Молекулы состоят из атомов, при этом энергия понижается по сравнению с энергией изолированных невзаимодействующих атомов.** Величина этого понижения в расчете на пару связанных атомов составляет ~ 1 эВ или ~ 100 кДж/моль (сравните с типичными энергиями электрона в атоме, с одной стороны, и энергией связи нуклонов в ядре – с другой).

Взаимодействия, скрепляющие в единое целое молекулы, полимеры (а часто – кристаллы и жидкости, но об этом будет сказано в разд. 4), принято называть **химической связью**. Её природа – электромагнитная, разновидности – **ковалентная, ионная и металлическая связь**. Взаимодействия, приводящие к образованию связей между частицами, разделяют на два класса – **ковалентные** и **нековалентные**.

Наше изложение ограничится небольшими молекулами, состоящими буквально из нескольких атомов (включая заряженные молекулы, или молекулярные ионы). Начнем с рассмотрения ковалентной связи.

3.1. Обменный механизм образования ковалентной связи.

Структурные и электронные формулы

Ковалентные химические связи обычно образуются при обобществлении принадлежащих первоначально разным атомам неспаренных электронов с различными спинами: $A\uparrow + B\downarrow = A\uparrow\downarrow B$ или $A\cdot + \cdot B = A\cdot B$, или $A\cdot + \cdot B = A-B$. Вступающие в связь атомы как бы обмениваются электронами – такой механизм образования ковалентной связи называется **обменным**.

Для образования такой связи требуется сближение атомов на достаточно близкое расстояние, $\sim 1 \text{ \AA}$.

На рис. 14 схематически изображено изменение распределения электронной плотности при образовании молекулы H-F ($\text{H} \cdot \ddot{\text{F}} \cdot$) из атомов $\text{H} \cdot$ и $\text{F} \cdot$. Неспаренные $1s$ -электрон атома H и $2p_x$ -электрон F образуют обобществленную, принадлежащую в молекуле обоим атомам пару электронов. Электронное облако этой пары, связывающей атомы в молекуле, представляет собой линейную комбинацию исходных электронных облаков. Спаренные $2p_y$ - и $2p_z$ -электроны F (и тем более внутренние электроны) остаются в молекуле в неизменном состоянии и по-прежнему принадлежат только фтору.

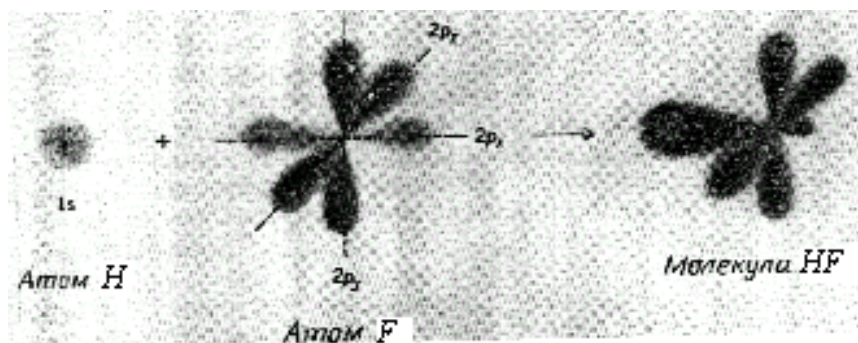


Рис. 14. Электронные облака HF :

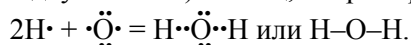
атом H , $1s$ -АО. Светлое облако означает, что на АО находится один электрон; атом F , $2p$ -орбитали. Светлое облако соответствует одному электрону на АО, более тёмные – двум. Принимающая участие в образовании связи $2p_x$ -АО под действием положительно заряженного ядра H перестаёт быть симметричной гантелью, расширяется в его сторону и сужается с противоположной стороны. Тёмные облака в молекуле HF соответствуют двум электронам на каждой АО; $2s$ -АО F не показана

В возникшей молекуле AB состояние обоих электронов меняется: они утрачивают свою принадлежность к A или B и принадлежат в равной степени обоим атомам – **обобществляются** (используется еще термин «перекрывание электронных облаков») и с большей вероятностью локализуются в пространстве **между A и B** , взаимно притягивая таким образом друг к другу положительно заряженные ядра атомов.

Участвующие в образовании связи обобществлённые пары электронов называют *связывающими (СП)*, не участвующие, принадлежащие и в образовавшейся молекуле по-прежнему собственным атомам – *неподелёнными (НП)*.

Таким образом, объединение атомов в молекулу происходит за счет электрического притяжения разноименных зарядов; но вот тот факт, что для такого притяжения нужна именно пара электронов (да ещё с разными спинами) и выполнение некоторых других важных условий (в частности, волновые функции перекрывающихся АО должны иметь одинаковый знак), связан исключительно с двойственной, волновой природой электрона и может быть объяснён только в рамках квантовой механики. Ограничимся здесь замечанием о том, что обобществленные электроны, образующие ковалентную связь, описываются уже не атомными, а так называемыми молекулярными орбиталями, МО (впрочем, принципы Паули, наименьшей энергии и правило Гунда применимы и к заселению электронами МО; так же существуют основное и возбужденные электронные состояния и соответствующие энергетические уровни, возможны переходы электронов между этими уровнями).

Аналогично происходит и образование многоатомных (состоящих более чем из двух атомов) частиц, например молекулы воды:



Важно отметить, что спаривание электронов в двух- или многоатомной частице всегда приводит к понижению энергии. Поэтому молекулы с четным числом электронов в основном состоянии почти всегда имеют все электроны в спаренном состоянии, в виде СП или НП, и не имеют неспаренных электронов. **Частицы с неспаренными электронами называются радикалами**; как правило, они весьма реакционноспособны, т. е. стремятся вступить в химические реакции между собой или с другими частицами, чтобы спарить неспаренные электроны и уменьшить этим энергию системы. Примеры радикалов: $\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$ и т. п. Стабильные радикалы редки, из неорганических отметим $\cdot\text{NO}$ и $\cdot\text{NO}_2$.

Выше использована *электронная формула* $\text{A}\cdot\cdot\text{B}$ (обобществлённые электронные пары, т. е. ковалентные связи, обозначаются парой точек « $\cdot\cdot$ »), расположенной **между** связанными атомами, а не-

поделённые электронные пары – парой точек **около** соответствующего атома). В **структурных формулах** (A–B, H–O–H) каждая ковалентная связь (т. е. СП) обозначается черточкой, направление которой не несёт смысловой нагрузки и выбирается из удобства изображения (рис. 15). Таким образом, структурные формулы отражают и **химический состав** молекулы (**количество атомов каждого элемента**), и ее **строение** (**взаимное расположение атомов и то, как они связаны друг с другом**).

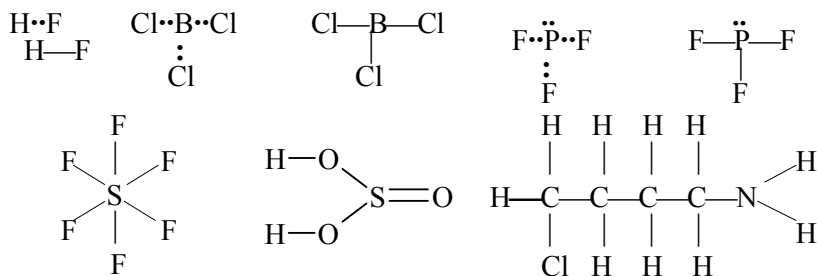


Рис. 15. Электронные и структурные формулы HF, BCl₃, PF₃, и структурные SF₆, H₂SO₃, C₄H₁₀NCl

Неподелённые пары в структурных формулах указываются не всегда (здесь – указаны только для атома фосфора в PF₃), а только в тех случаях, когда их наличие по каким-то причинам существенно.

Важнейшие характеристики ковалентной связи – ее **длина и энергия**. **Длина связи** – расстояние между центрами (т. е. ядрами) связанных атомов. **Энергия связи** (для двухатомной частицы) – разность энергии между бесконечно удаленными невзаимодействующими атомами A и B, с одной стороны, и частицей AB – с другой. В процессе A + B = AB энергия выделяется, следовательно, энергия связи – величина по смыслу отрицательная, но обычно величины энергий связи приводятся без указания знака. Соответственно процесс разрыва связи (диссоциации) требует затраты энергии; E_{связи} = –E_{дисс.}. Из закона сохранения энергии следует, что при диссоциации многоатомной молекулы на атомы энергия этого процесса не зависит от порядка отрыва атомов.

В **стехиометрических формулах**, называемых также валовыми или брутто-формулами (HCl, BCl₃, H₂O, H₂S₂, SO₃²⁻ и т. п.), указан

только состав частицы (молекулы или иона – здесь имеющий заряд минус 2 ед. СГСЕ сульфит-ион SO_3^{2-}) или *химического соединения*.

Количество атомов данного элемента в частице (относительное количество в соединении) указывается в правом нижнем индексе символа элемента; электрический заряд (в ед. СГСЕ) – в правом верхнем индексе. Если заряд указывается в конце формулы, по умолчанию подразумевается, что он относится ко всей частице.

Химическое соединение – **вещество, состоящее из разных элементов в определенных соотношениях**, т. е. имеющее **определённый химический состав**, сохраняющийся без изменений при постоянстве внешних условий некоторое время в некотором объеме. **Вещества, состоящие из атомов одного элемента**, называют **простыми веществами** (например, двухатомный кислород O_2 , озон O_3 ; алмаз, графит, карбин, фуллерены – различные модификации углерода, С).

Часто атомы в молекулах имеют восемь валентных электронов, включая как связывающие, так и неподелённые электронные пары (*правило октета*); водород – два электрона. Например, одна СП и три НП у хлора в HCl и F в PF_3 , три СП и одна НП у фосфора в PF_3 , четыре СП у углерода в органических молекулах дают электронный октет (см. рис. 15). Однако существуют и другие устойчивые электронные конфигурации атомов в молекулах, например: шесть (3 СП у бора в BCl_3), десять (4 СП и 1 НП у серы в H_2SO_3), двенадцать (6 СП у серы в SF_6), четырнадцать (7 СП у иода в IF_7), шестнадцать электронов (8 СП у ксенона в XeO_4).

Вопросы для самопроверки

1. Какие силы удерживают атомы в молекуле?
2. Сравните порядки энергий связи между нуклонами в ядре и между атомами в молекуле.
3. Что необходимо для образования ковалентной связи по обменному механизму: наличие неспаренного электрона у одного атома; у обоих атомов; разный спин обобществляемых электронов; что-то другое?
4. Попробуйте схематично изобразить электронные облака для атома Н и молекулы H_2 .

5. Изобразите электронные и структурные формулы H_2 , F_2 , HF , H_2O , OH^- , SF_4 , включая все неподеленные электронные пары. Какие из них подчиняются правилу октета?
6. Какие из перечисленных в предыдущем вопросе частиц относятся к простым веществам?
7. Какие из перечисленных частиц являются радикалами: F , HF , F^- , F^+ , OH , OH^- , CF_3 , C_5H_{11} ?

3.2. Ковалентность

Падают листья. Кружится синева,
О теории Бутлерова повествуя.
Атомы в молекулах – не буквы в словах –
С определённой валентностью существуют...
Наталья Непомнящих. Школьное. 1990

В зависимости от их электронной конфигурации, атомы способны образовывать разное количество ковалентных связей. Это количество называют в школе **валентностью**; валентность – очень широкий термин, и мы будем использовать более строгий термин **ковалентность**: количество образованных данным атомом ковалентных связей.

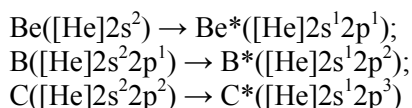
Именно ковалентность атомов, однозначно определяемая их электронной конфигурацией, диктует строгую стехиометрию всех молекулярных, т. е. состоящих из молекул, соединений и является причиной основного закона химии – **закона эквивалентов**.

Например, при ковалентности водорода и серы, равных соответственно 1 и 2, можно образовать только их соединения со строго определённым атомным соотношением: 2 : 1 – H_2S , H-S-H ; 2 : 2 = 1 : 1 – H-S-S-H , H_2S_2 ; 2 : 3 – H-S-S-S-H , H_2S_3 и т. д., например, 2 : 37, но в любом случае атомное соотношение $\text{H} : \text{S}$ будет строго определённым и может быть выражено целыми числами. В предельных углеводородах $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ при сколь угодно большом n в молекуле содержатся строго определённые количества атомов C и H . Так что любые **молекулярные** соединения – **стехиометрические**, или **дальтони́ды** (в честь Дж. Дальтона; о нестехиометрических соединениях – в разд. 4).

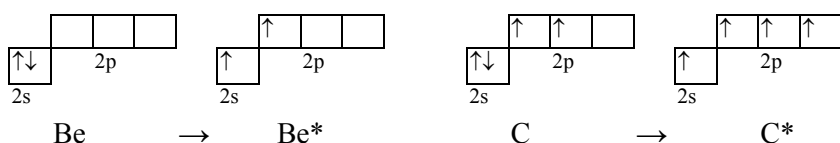
Для рассмотренного выше обменного механизма образования связи ковалентность атома в молекуле (полимере, кристалле) равна

количеству неспаренных электронов в исходном атоме. Иногда говорят ещё о *насыщаемости* ковалентной связи, подразумевая, что атомы определённых элементов могут образовать определённое количество ковалентных связей: С – не более 4, Р – не более 5 и т. д.

Как видно из табл. 4 (с. 47), количество неспаренных электронов для основного состояния равно валентности элементов для Н (1), Li (1), N (3), О (2) и F (1), но не соответствует характерной валентности Be (2), В (3), С (4). Для атомов этих элементов реализуется увеличение количества способных к образованию ковалентных связей электронов путем возбуждения (*промотирования*) валентных электронов:



с двумя, тремя или четырьмя неспаренными электронами соответственно; для Be и С схема заполнения квантовых ячеек показана ниже.

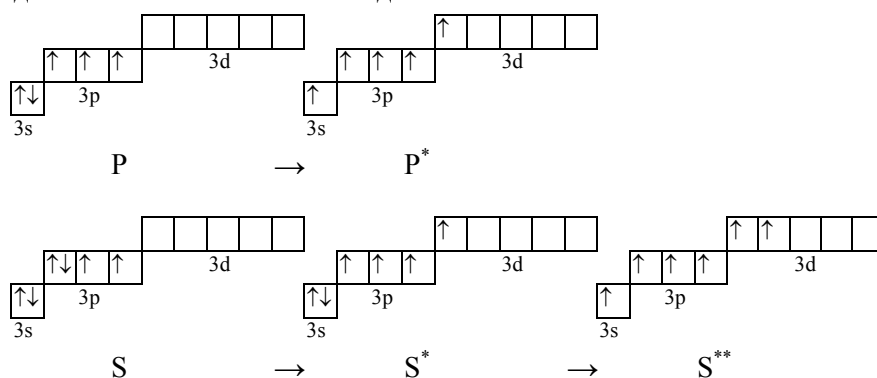


Знаком «*» отмечены атомы в возбужденном состоянии (напомним, что правило Гунда для них неприменимо). Затрачиваемая на возбуждение электронов энергия (относительно небольшая, так как переход электронов происходит без изменения n , внутри слоя) компенсируется за счет энергии образования атомом дополнительных ковалентных связей. Приведенные выше уравнения представляют собой только схему, а не механизм образования ковалентной связи; атомы *в молекуле* вовсе не находятся в возбужденном состоянии; состояния *свободного* атома и образовавшего связь – *разные!*

Именно значения ковалентности объясняют стехиометрию любых химических соединений с ковалентными связями (молекулярных соединений). Исходя из этих значений, можно предсказать, что соединения элементов разных главных подгрупп ПС с водородом должны иметь стехиометрию ЭН (Э–Н, IA), ЭН₂ (Н–Э–Н, IIA), ЭН₃ для IIIA и ЭН₄ для IVA (что соответствует действительности).

Ковалентность атомов подгруппы IA не может отличаться от 1, IIА от 2*. Для подгруппы IIIА в принципе возможны два значения – 1 или 3, но 1 встречается очень редко – образование трех связей обычно энергетически выгоднее, чем одной. Для элементов IVА также возможны два значения ковалентности – 2 и 4 (опять-таки преобладает последняя; хорошо известно, что углерод образует с водородом метан CH_4 , соединение CH_2 неизвестно, но существуют другие устойчивые соединения углерода и других элементов IVА, в которых они имеют ковалентность, равную 2).

Для некоторых элементов 3-го и последующих периодов аналогично достигается увеличение ковалентности от трех до пяти у Р, As, Sb, Bi ($ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^3nd^1$), от двух до четырех или шести для S, Se, Te, Po ($ns^2np^4 \rightarrow ns^2np^3nd^1 \rightarrow ns^1np^3nd^2$), от единицы до трех, пяти и даже семи для Cl, Br, I. Промотирование валентных электронов для Р и S показано ниже в виде схемы квантовых ячеек.



Как уже обсуждалось в п. 2.3.2, здесь не происходит нарушения принципа наименьшей энергии. Взаимное расположение 3d- и 4s-уровней не является раз и навсегда определенным для любых состояний атома и меняется при возбуждении (см. рис. 10, с. 36), но главное, что именно такие электронные конфигурации наиболее выгодны для образования как можно большего числа ковалентных связей и соответственно выигрыша наибольшего количества энергии.

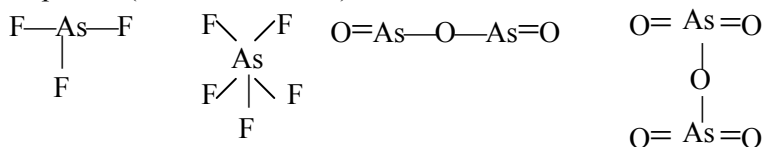
* Строго говоря, почти все соединения подгрупп IA и IIА – ионные, а не ковалентные, но об этом в подразд. 4.2.

Исходя из максимально возможных значений ковалентности атомов (табл. 6), можно предсказать стехиометрию любых веществ с ковалентными связями (молекулярных соединений).

Таблица 6
Стехиометрия соединений с H, F и O

Под-группа	Элементы	Валентные электроны	Возможные значения ковалентности	Стехиометрия соединений		
				с H	с F	с O
IA	(H); Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	ns^1	1	ЭH	ЭF	Э ₂ O
IIA	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	ns^2	2	ЭH ₂	ЭF ₂	ЭO
IIIA	B, Al, Ga, In, Tl	ns^2np^1	(1); 3	ЭH ₃	ЭF ₃	Э ₂ O ₃
IVA	C, Si, Ge, Sn, Pb	ns^2np^2	2	–	–	ЭO
		ns^1np^3	4	ЭH ₄	ЭF ₄	ЭO ₂
VA	P, As, Sb, Bi	ns^2np^3	3	ЭH ₃	ЭF ₃	Э ₂ O ₃ , Э ₂ O ₅
		$ns^1np^3nd^1$	5	–	ЭF ₅	Э ₂ O ₅
VIA	S, Se, Te, Po	ns^2np^4	2	ЭH ₂	–	–
		$ns^2np^3nd^1$	4	–	ЭF ₄	ЭO ₂
		$ns^1np^3nd^2$	6	–	ЭF ₆	ЭO ₃
VIIA	Cl, Br, I	от ns^2np^5 до $ns^1np^3nd^3$	1; 3; 5; 7	ЭH	до ЭF ₇	до Э ₂ O ₇
VIIIA	Kr, Xe, Rn	ns^2np^6 и т. д.	2; 4; 6; 8	–	до ЭF ₈ *	до ЭO ₄

Например, для соединений мышьяка (ковалентность 3 или 5) с фтором (ковалентность 1) возможны соединения AsF₃ и AsF₅; с кислородом (ковалентность 2) – As₂O₃ и As₂O₅:



Можно сказать, что молекулы собираются из атомов, но не так, как слова из букв, а наподобие детского конструктора, и число шипов или пазов у каждого атома своё (ковалентность).

* Пока ЭF₈ не получены, известен только ХеF₆.

Приведенные в табл. 6 брутто-формулы – это разрешенные, возможные значения ковалентности, не всегда реализованные (особенно для благородных газов, подгруппа VIIIA; так, соединения ЭF_8 пока не получены). Пропуски означают, что соединение данного состава нетипично или не реализуется для большинства элементов подгруппы, хотя электронное строение атомов в принципе его допускает. Прочерки отмечают принципиальную нереализуемость соединений данного состава.

Оставим пока без комментариев вопрос о том, почему для элементов подгрупп VA, VIA и VIIA не существует соединений с водородом ЭH_5 , ЭH_6 и ЭH_7 соответственно, в отличие от соответствующих фторидов; отметим, что вопрос это очень важный, и мы к нему еще вернемся в подразд. 3.7.

Не случайно в табл. 6 не фигурируют N, O и F. Для элементов второго периода возбуждение электронов должно происходить из второго слоя в третий, для чего требуется такое количество энергии, которое не компенсируется возможным образованием дополнительных ковалентных связей. Поэтому атом N образует не более трех ковалентных связей по обменному механизму, существуют соединения NF_3 , NCl_3 , но не существует пentaфторида и пентахлорида азота, в отличие от характерных для фосфора PF_5 и PCl_5 . В соединениях типа HNO_3 четыре ковалентных связи приписывают иону N^+ , для которого 4 является его характерной ковалентностью.

Аналогично атом O может образовать не более двух ковалентных связей, F – не более одной.

Вопросы для самопроверки

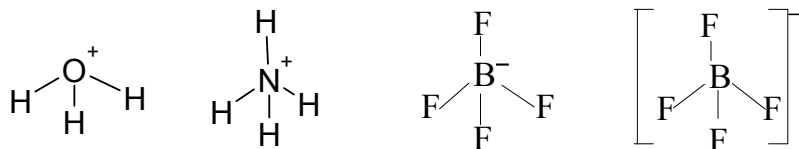
1. Дайте определение понятию *ковалентность*.
2. Определите возможные значения ковалентности B, Si, Se, запишите их соответствующие электронные конфигурации. Какие из них относятся к возбужденным?
3. Сравните возможные значения ковалентности атомов O и S.
4. Сравните возможные значения ковалентности атома O и ионов, O^+ и O^- .
5. Для каких из приведенных частиц возможна ковалентность, равная 5: N; N^+ ; As; As^+ ; Sn^- ; Cl?

6. Исходя из возможных значений ковалентности, приведите все гипотетически возможные соединения иода с фтором и кислородом, напишите их структурные формулы.
7. Почему He, Ne и Ar не образуют химических соединений?

3.3. Донорно-акцепторный механизм образования связи

Возможен другой механизм образования ковалентной связи, когда **один из пары образующих связь атомов предоставляет пару электронов (донор), а другой принимает ее (акцептирует), предоставляя для этого вакантную АО:** $A\uparrow\downarrow + B = A\uparrow\downarrow B$ или $A: + B = A \cdot B$ (пустой квадратик символизирует вакантную АО атома B). Это **донорно-акцепторный механизм** образования ковалентной связи.

По этому механизму образуются ионы гидроксония H_3O^+ , аммония NH_4^+ и множество координационных (комплексных) соединений, таких, как $[BF_4]^-$. Например, кислород имеет ковалентность 2 в молекуле воды и ещё 2 неподделенные электронные пары; одна из них используется для образования донорно-акцепторной связи с H^+ , предоставляющим для образования связи вакантную 1s-орбиталь.



Важно, что все три связи O–H в H_3O^+ ковалентные и совершенно одинаковые, все три водорода полностью эквивалентны, электрический заряд распределен по всем четырем атомам (в большей степени локализован на водородах и в значительно меньшей – на кислороде), так что нельзя говорить, что какая-то одна из этих связей «особая», не такая, как две другие. Необычную ковалентность O, равную трем в ионе гидроксония, можно трактовать по-разному: либо отнести здесь кислород к центральному атому в комплексных соединениях, для которых характерна необычная, более высокая ковалентность; либо (именно такой трактовки мы будем придерживаться далее) формально считать, что три – это ковалентность O^+ (электронная конфигурация O^+ , как и у изоэлектронного атома N –

$[\text{He}]2s^22p^3$), образующего три обычных, не донорно-акцепторных, связи с тремя атомами Н. В самом деле, почему свойства частицы H_3O^+ должны зависеть от пути её получения: из $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ или из $\text{O}^+ + 3\text{H}$?

Аналогично атом N в ионе аммония использует как донор свою неподелённую пару для образования связи с акцептором H^+ , а донор электронной пары F^- использует для образования связи вакантную 2p-АО атома В, являющегося в ионе $[\text{BF}_4]^-$ акцептором. Соответственно ковалентность 4 относится к N^+ и B^- (нейтральные атомы имеют ковалентность 3). Изображение заряда на каком-то выделенном атоме (O^+ , N^+ , B^-) или за скобками ($[\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{BF}_4]^-$) достаточно условно. О реальном распределении заряда в многоатомных частицах речь пойдет ниже.

Существует огромное количество комплексных (координационных) соединений, в которых имеются частицы с донорно-акцепторными связями между акцепторами – катионами (часто d-элементов) и такими донорами НП, как H_2O , NH_3 , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и т. п.: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и многие другие, более сложного строения.

Атомы, имеющие на внешнем уровне только s- и p-АО и не имеющие d-АО (С, N, O, F и др.), могут быть либо донорами, либо акцепторами электронов. Атомы, внешняя оболочка которых включает и d-АО, могут выступать одновременно как доноры и как акцепторы электронов. Такой механизм возникновения ковалентного связывания получил название *дативного*. Его простейший пример – взаимодействие двух атомов хлора, $[\text{Ne}]3s^23p^5$, в молекуле Cl_2 . На первый взгляд ковалентные связи в молекулах F_2 и Cl_2 одинаковы, разве что обобществляются по обменному механизму 2p-электроны в первом и 3p – во втором случае. Однако энергия связи для Cl_2 больше. Почему? Дело в том, что для хлора один из атомов передает часть электронной плотности неподеленных 3p-электронов на вакантную 3d-АО другого атома, а второй атом – точно так же часть своей электронной плотности неподеленных пар на 3d-АО первого. В результате между атомами хлора возникает дополнительная электронная плотность (по сравнению с F_2), т. е. дополнительное связывание, кроме σ -связи.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите примеры тех атомов, которые могут служить донорами, и тех, которые могут быть акцепторами электронных пар.
2. Является ли донорно-акцепторная связь ковалентной?
3. Укажите донорные и акцепторные атомы в частицах PH_4^+ и SiF_6^{2-} . Напишите их структурные и электронные формулы.

3.4. Геометрия молекул: гибридизация атомных орбиталей

Геометрическое (пространственное) строение – это взаимное расположение атомов в многоатомной частице, характеризуемое длинами связей (понятие определено в подразд. 3.1) и **валентными углами** – углами между отрезками, соединяющими центры трех ближайших атомов, один из которых – общий (иначе – угол между двумя связями).

Геометрическое строение молекул важно не только само по себе, оно влияет на протекание многих реакций. Почему молекула CO_2 линейна, тогда как SO_2 и H_2O – угловые, почему молекула SO_3 плоская, а NH_3 – пирамидальная? Ответы на эти вопросы вы скоро узнаете, но начнем с более простых примеров.

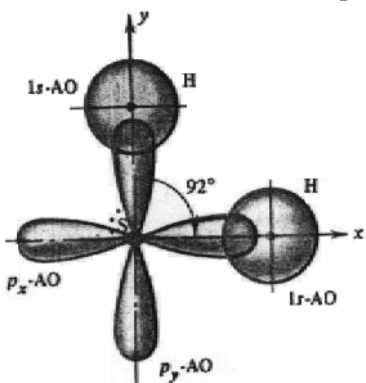


Рис. 16. Геометрия молекулы H_2S

Трёхатомные молекулы могут быть либо линейны (ядра всех трёх атомов располагаются на одной линии), либо образовывать угол. Легко объяснить угловую форму H_2S , H_2Se , H_2Te . Халькоген имеет два неспаренных p-электрона, каждый водород – по одному s-электрону. При образовании связей происходит перекрывание p-облаков центрального атома молекулы (S, Se, Te) с s-облаком H (рис. 16). Как известно, угол между p-АО равен 90° , примерно таков же

и валентный угол H–Э–H в рассмотренных молекулах.

Однако в молекуле воды валентный угол составляет не 90° , а 105° , примерно такие же валентные углы в пирамидальной молекуле

NH_3 . Близки к этой величине и углы в тетраэдрической молекуле $\text{CH}_4 - 109^\circ$.

Причина состоит в том, что для образования максимально возможного числа ковалентных связей и минимизации отталкивания между отрицательно заряженными электронными парами (как образующими связи – связывающими, так и неподеленными) происходит «перемешивание» близких по энергии АО и соответствующих электронных облаков, называемое **гибридизацией атомных орбиталей (ГАО)**.

Рассмотрим образование молекулы BeCl_2 . Бериллий в основном состоянии не может образовать связи по обменному механизму – для конфигурации $[\text{He}]2s^2$ нет неспаренных электронов. В возбужденном состоянии, $[\text{He}]2s^1 2p^1$, есть необходимые два неспаренных электрона для образования двух связей с неспаренными р-электронами хлора. Но 2s-облако находится в основном внутри 2р-облака и связь не может образоваться. Для образования двух ковалентных связей используется линейная комбинация (смешивание)

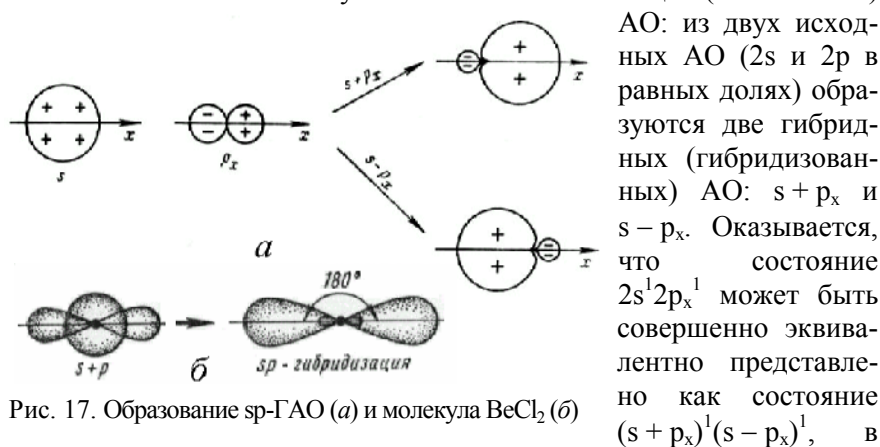
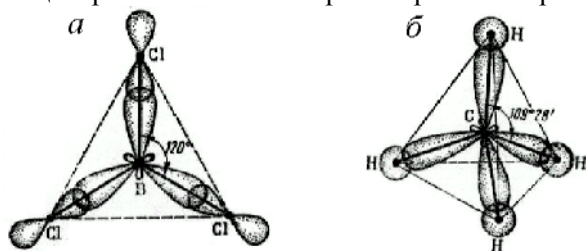


Рис. 17. Образование sp-ГАО (а) и молекула BeCl_2 (б)

котором неспаренные электроны располагаются на орбиталях, направленных под углом 180° . Таким образом, молекула BeCl_2 линейна (рис. 17). Затраты энергии на возбуждение s-электрона на p-орбиталь окупаются за счёт образования двух ковалентных связей.

Аналогично бор образует плоскую молекулу BCl_3 с валентными углами 120° : $\text{B} [\text{He}]2s^2 2p^1 \rightarrow \text{B} [\text{He}]2s^1 2p^2 = \text{B} [\text{He}](sp^2\text{-ГАО})^3$, где, как (sp^2 -ГАО), условно обозначены три гибридные орбитали, обра-

зующиеся из одной s- и двух p-АО и направленные под углами 120° от центрального атома бора к вершинам правильного треугольника,



в которых располагаются концевые атомы хлора (рис. 18, а). Вклад каждой из АО бора в ГАО – 1/3, так что ГАО имеют смешанный характер – на 1/3 s и на 2/3 – p.

Рис. 18. Образование sp^2 - и sp^3 -ГАО и молекул BCl_3 и CH_4

Также углерод в sp^3 -гибридном состоянии образует четыре ГАО, направленных к вершинам правильного тетраэдра (число ГАО обязательно равно числу исходных, смешиваемых АО) (см. рис. 18, б). Поэтому метан, CCl_4 и подобные соединения углерода имеют тетраэдрическую форму (центральный атом С в центре, концевые атомы – по вершинам тетраэдра). При этом вовсе не обязательно заместители должны быть одинаковыми. Например, CCl_2F_2 – тоже тетраэдрический, хотя валентные углы FCF, FCCl, ClCCl незначительно (всего на несколько градусов) отличаются от идеальных тетраэдрических значений, так как величины отталкивания связывающих электронных пар C–Cl и C–F несколько различны.

Таблица 7

Свойства гибридных атомных орбиталей

Гибри-дизация	АО, участвующие в гибридизации	Количество ГАО	Геометрия расположения ГАО	Валентные углы, (в градусах)
sp	$s+p_x$ (или $s+p_y, s+p_z$)	2	Линейная	180
sp^2	$s+p_x+p_y$ (s и любые две p)	3	Треугольник	120
sp^3	$s+p_x+p_y+p_z$	4	Тетраэдр	109
dsp^2	$s+p_x+p_y+dx^2-y^2$	4	Квадрат	90
dsp^3	$s+p_x+p_y+p_z+dz^2$	5	Тригональная бипирамида	90; 120; 180
d^2sp^3	$s+p_x+p_y+p_z+dx^2-y^2+dz^2$	6	Октаэдр	90

В табл. 7 приведены наиболее характерные примеры геометрии молекул и соответствующей гибридизации центрального атома. Взаимная ориентация ГАО приведена на рис. 19.

Гибридоваться могут не все орбитали, а только близкие по энергии (в пределах одного электронного слоя или с участием предвнешних d-АО), и электронные облака должны размещаться в пространстве достаточно близко и компактно. Реально этим условиям удовлетворяют небольшие по размеру атомы 2-го периода (В, С, N, О), и метод ГАО получил особую популярность в органической химии. Для атомов 3-го и последующих периодов гибридизации фактически нет: валентные углы в H_2S ,

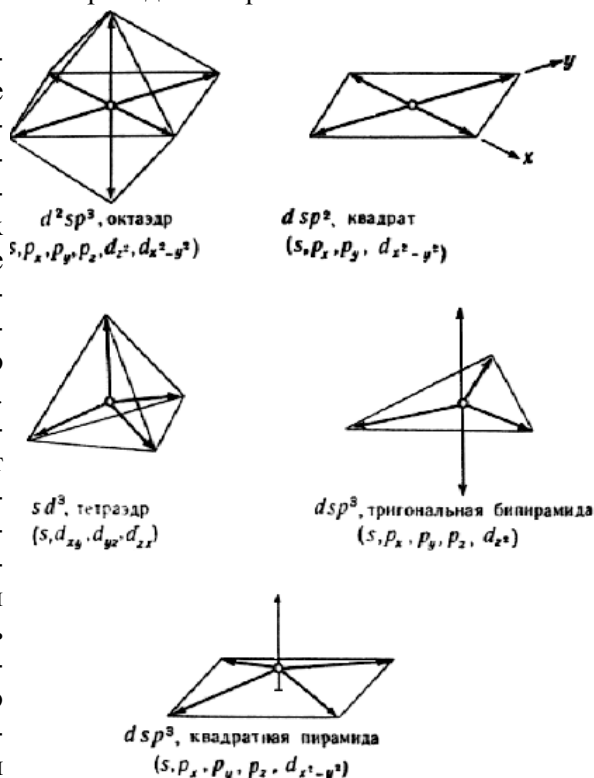


Рис. 19. Ориентация ГАО

H_2Te , PH_3 близки к 90° , а не к тетраэдрическому углу 109° , что указывает на перекрывание 1-s АО водорода с не гибридизованными p-АО S, Te, P и т. п.

Чтобы уяснить подход к описанию геометрии молекул через ГАО, следует обратить пристальное внимание на вторую колонку табл. 7 и вспомнить ориентацию электронных облаков для различных АО (см. рис. 6, с. 31). При комбинации s-, двух p- и одной d-АО вовсе не обязательно образуются направленные к вершинам квадрата четыре ГАО, а только при смещении указанных в таблице АО. То

же относится и к октаэдрической геометрии и вообще к любым ГАО с участием d-АО ввиду их различной пространственной ориентации. Поэтому применение ГАО скорее может объяснить известную геометрию, чем предсказывать ее, и для неорганической химии предпочтительнее другой подход, основанный на минимизации отталкивания электронных пар, изложенный ниже в подразд. 3.6.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое валентный угол?
2. Предскажите геометрию молекулы PH_3 , если считать, что гибридизации АО фосфора не происходит.
3. Приведите примеры частиц, в которых в состоянии sp^3 находится: углерод; азот?
4. Какую гибридизацию можно ожидать для центрального атома в частицах: AsF_5 ; SF_6 ; SiF_4 ; SiF_6^{2-} ; XeF_4 ?

3.5. Ориентация связывающих пар: σ - и π -связи. Сопряжение

До сих пор мы рассматривали только частицы с *одинарными связями*, с перекрыванием s-s, s-p, s-(sp), s-(sp²), s-(sp³), (sp)-p, (sp²)-p, (sp³)-p, для которых максимум перекрывания находится на линии, соединяющей ядра связываемых атомов. Такие связи называют σ -связями (сигма-), в отличие от бокового p-p перекрывания – π -связей (пи-).

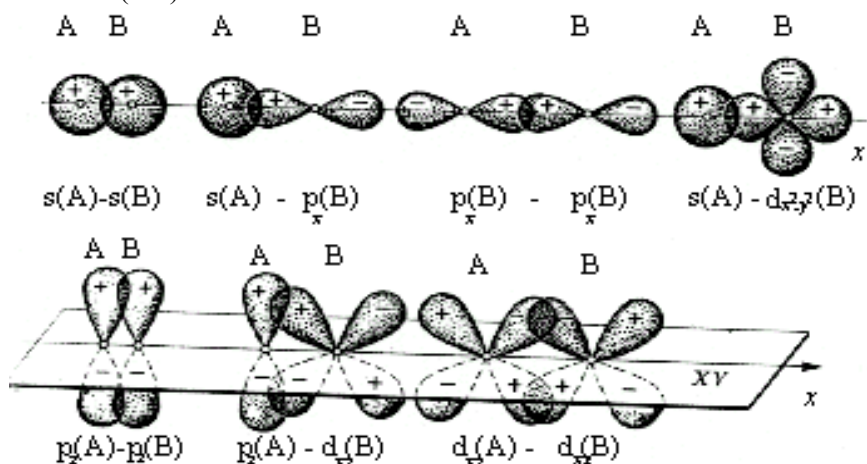


Рис. 20. σ -Перекрывание (вверху) и π -перекрывание (внизу)

На рис. 20 показаны случаи σ - (s-s, s-p, p-p и d-s) и π -перекрывания (p-p, d-p и d-d). Ось симметрии для σ -связей проходит по линии связи, в отличие от π -связей. Названия типа связей и АО не случайно начинаются на одну букву (сигма-связи и эс-АО; пи-связи и пэ-АО) и помогают запомнить, что π -связи образуются p-орбиталями. s-АО в принципе не могут участвовать в образовании π -связей (но p- и d-АО могут участвовать в образовании как σ -, так и π -связей).

Из расположения трех взаимно перпендикулярных «лепестков» p-АО вытекает, что пара атомов может образовать без участия d-АО не более трех ковалентных связей: одну σ -связь (например, перекрыванием пары принадлежащих этим атомам p_x -АО) и две π -связи (боковым перекрыванием пар p_z -АО и p_y -АО). Перекрывание электронных облаков для молекулы N_2 показано на рис. 21. Число ковалентных связей, приходящееся на пару образующих связь атомов, называется **кратностью (порядком связи)**. В молекуле азота кратность связи равна 3.

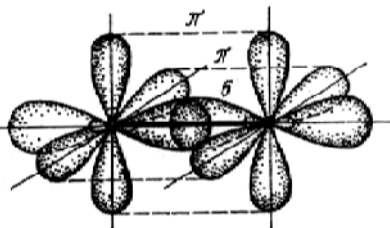


Рис. 21. Молекула N_2

Чем больше кратность связи, тем больше её энергия и тем меньше длина (разумеется, для связей между одинаковыми парами атомов). Энергия C–C-связи 360 (длина 1,54), C=C 600 (1,34), C≡C 810 кДж/моль (1,20 Å) – двойная связь уступает по прочности двум одинарным, так как при боковом перекрывании p-АО связывающие электроны в основном локализованы не на прямой, соединяющей атомы, в отличие от σ -перекрывания. Энергия наиболее прочной тройной связи в N_2 и CO составляет примерно 1000 кДж/моль.

Отметим, что s-АО не могут образовывать π -связей. Например, при перекрывании 1s-АО и направленной перпендикулярно линии связи 2p-АО связь не может образоваться, так как имеющая положительный знак 1s-АО (ψ_{100}) должна перекрываться одновременно с двумя «лепестками» 2p-АО, имеющими разные знаки, а ранее упоминалось, что эффективное перекрывание возможно только для имеющих одинаковые знаки АО. Это условие выполняется только

тогда, когда р-АО ориентирована параллельно линии связи, т. е. когда между s-АО и р-АО образуется σ -связь. Кратность связи – не обязательно целое число. На с. 60 уже говорилось о сложностях при трактовке ковалентности азота в его кислородных соединениях. Рассмотрим модель азотной кислоты, основанную на реальном пространственном строении молекулы HNO_3 (рис. 22). Структурные формулы кислоты и нитрат-иона изображены на схеме (рис. 23).

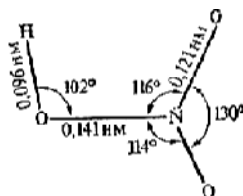


Рис. 22. Молекула HNO_3

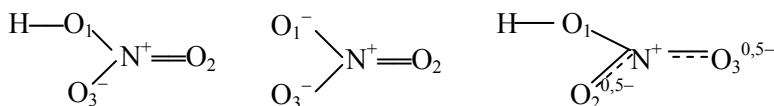


Рис. 23. Структурные формулы HNO_3 и NO_3^-

Реально расстояния между N и двумя не связанными с H (концевыми) кислородами O_2 и O_3 одинаковы и равны $1,21 \text{ \AA}$, что естественно – состояния этих двух атомов кислорода одинаково, они эквивалентны, в отличие от связанного одновременно с N и H кислорода O_1 (мостикового). Однако, как сказано выше, атом N способен образовать только три ковалентных связи по обменному механизму и не более четырёх – по донорно-акцепторному. Чтобы объяснить в рамках излагаемых представлений строение HNO_3 , придется прибегать к различным допущениям. Первое из них – предположение о передаче одного из электронов азота концевому кислороду. Тогда центральный ион N^+ , имеющий, в отличие от нейтрального атома, ковалентность 4, может образовать четыре ковалентные связи: три σ -связи и одну π -связь (левая формула на схеме). Но из этой формулы следует, что кислород O_2 связан с азотом двойной связью, а O_3 – одинарной, что не согласуется с экспериментом (см. рис. 22). Это противоречие устраняется понятием *резонанса* – принимается, что реальная молекула представляет собой среднее состояние между отображаемым двумя структурными формулами – изображенной на схеме слева и такой же, где двойная связь располагается между N и O_3 , а одинарная – между N и O_2 . Таким образом, связи второго и третьего кислорода с азотом имеют промежуточную кратность – $3/2$.

Это отражено в правой формуле на схеме: указанные связи показаны пунктирными линиями.

В центре схемы показана структурная формула иона NO_3^- . Ясно, что реально все три атома О эквивалентны – из эксперимента известно, что валентные углы O-N-O по 120° , все длины связей N-O равны, причем они больше, чем для двойной, но меньше, чем для одинарной N-O -связи. Такое строение иона отражается, кроме приведенной формулы, еще двумя резонансными структурами, в которых двойные связи с N образуют атомы O_1 или O_3 . Кратность каждой N-O -связи в нитрат-ионе равна $4/3$ (на три пары образующих связи атомов N и O приходится четыре связи – три σ - и одна π -), т. е. они действительно должны быть короче, чем N-O_1 в кислоте (кратность 1), но длиннее, чем N-O_2 и N-O_3 (кратность $3/2$).

Такое **выравнивание кратности связей** называют *сопряжением*. Почему оно происходит? Электронные облака АО, участвующие в образовании сопряженных связей, образуют единое электронное облако вместо нескольких локализованных, это приводит к выравниванию электронной плотности и уменьшению межэлектронного отталкивания и в итоге к уменьшению энергии частицы.

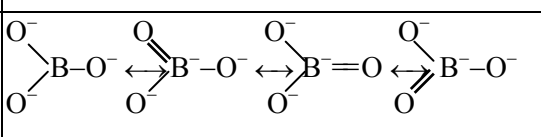
Мы рассмотрели на примере NO_3^- p - π -сопряжение, возникающее тогда, когда чередуются π -связи и параллельно ориентированные им в пространстве неподеленные p -электронные пары. Широко известен пример π - π -сопряжения в бензоле и других ароматических углеводородах – при чередовании σ - и π -связей. Эффективное сопряжение происходит в таком случае, когда каждая π -связь располагается через одну σ -связь. Если π -связи следуют через большее количество σ -связей, то сопряжением можно пренебречь. Ещё раз подчеркнем, что сопряженная система связей может образоваться только тогда, когда σ - и π -связи (или π -связи и p -НП) ориентированы определенным образом в пространстве.

Если левая и центральная формулы (см. рис. 23) не передают правильного строения частиц, то зачем вообще их приводить и так подробно обсуждать? Дело в том, что они позволяют сохранить наглядность, свойственную структурным формулам, и центральное в излагаемом подходе (называемом *теория или метод валентных схем – ВС*) понятие ковалентности. Более поздняя концепция *моле-*

кулярных орбиталей (МО) точнее отражает электронное строение частиц, позволяет удобнее производить различные расчеты, но совершенно не обладает наглядностью (по крайней мере, для многоатомных молекул). Поэтому всё изложение электронного строения молекул дано здесь по методу ВС, основанному на образовании связей между двумя атомами путем обобществления пары электронов. Если дополнить этот подход представлением о сопряжении как резонансе нескольких структур, то можно достаточно адекватно (и вместе с тем наглядно!) изложить строение большинства неорганических соединений. Некоторые примеры приведены в табл. 8.

Таблица 8

Сопряжение в частицах CO_2 , N_2O , BO_3^{3-} на основе резонанса

CO_2	$\text{O}=\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{O}^--\text{C}\equiv\text{O}^+ \leftrightarrow \text{O}^+\equiv\text{C}-\text{O}^-$	$\text{O}^{\dots}\text{C}^{\dots}\text{O}$
N_2O	$\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{O}^- \leftrightarrow \text{N}^-=\text{N}^+=\text{O}$	$\text{N}\equiv\text{N}^{\dots}\text{O}$
BO_3^{3-}		$\left[\text{O} \dots \text{B} \dots \text{O} \right]^{3-}$

Нельзя не упомянуть и о существовании пусть немногих, но исключений. Среди них такая распространенная и, казалось бы, простая молекула, как кислород – O_2 . Наличие у него двух неспаренных электронов при кратности связи 2 нельзя объяснить в рамках метода ВС и можно понять только из метода МО.

Графически при изображении структурных формул с сопряженными связями такие связи показывают пунктиром (как на схеме выше) или дугами, а для ароматических соединений – кружками.

Изложение теории МО можно найти почти в любом курсе общей химии, в том числе в перечисленных в библиографическом списке в конце пособия. Здесь ограничимся ее главным постулатом – в теории МО считается, что обобществляются все валентные электроны всех образующих молекулу атомов и делокализованы они (в той или иной мере) между всеми атомами.

Вопросы для самопроверки

1. Напишите структурные формулы частиц OF_2 , CO_2 , SO_2 , SO_3 , определите количество σ - и π -связей в них.
2. Приведите примеры содержащих С и N частиц с тройной связью.
3. Что такое *сопряжение*?
4. В каких из приведенных частиц имеется сопряжение: H_2S , SO_2 , SO_3^{2-} , C_2H_2 , $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$?
5. Изобразите структурные формулы H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} (при необходимости используйте резонансные структуры). В каких из этих частиц имеется сопряжение? В какой из них будет наименьшая длина связи С–О?
6. Изобразите структурные формулы HNO_3 и N_2O_5 .

3.6. Геометрия молекул: отталкивание электронных пар

В подразд. 3.4 уже начато рассмотрение геометрии многоатомных частиц – на основе концепции гибридизации атомных орбиталей. Однако не случайно там рассмотрены только довольно простые примеры – частицы без кратных связей. Метод ГАО часто (особенно для частиц с кратными связями) позволяет лишь объяснить геометрию, если она заранее известна, но не предсказать ее. Поэтому более подробно рассмотрим другой подход, предложенный Гиллеспи (1953).

В основе лежит простая, естественная идея – одноименно заряженные электронные облака в многоатомных частицах должны отталкиваться. Энергия отталкивания должна стремиться к минимуму. Такой минимум достигается при максимальном удалении электронных облаков в пространстве друг от друга. Осталось вспомнить, что в рамках метода ВС электроны в молекулах попарно относятся либо к неподеленным, принадлежащим конкретному атому (НП), либо к связывающим (СП), осуществляющим ковалентные связи между двумя атомами (естественно, речь идет о валентных электронах; внутренние располагаются настолько близко к своим ядрам и настолько прочно связаны с ними, что при рассмотрении геометрии можно их не учитывать). И это всё!

Далее элементарная геометрия и чуть-чуть терминологии. Все атомы в многоатомной частице разделим на *центральные*

(связанные более чем с одним атомом) и *концевые*, или *заместители* (связанные только с одним атомом). Например, в рассмотренной выше молекуле BeCl_2 центральный атом (ЦА) – Be, $[\text{He}]2s^2$, два валентных электрона; заместители – два Cl. В молекуле две σ -связи, общее количество электронных пар (ЭП) у ЦА равно двум, обе пары связывающие (СП): Cl—Be—Cl . Естественно, что для минимизации отталкивания они должны располагаться на максимальном удалении друг от друга, т. е. под углом 180° ! Все три

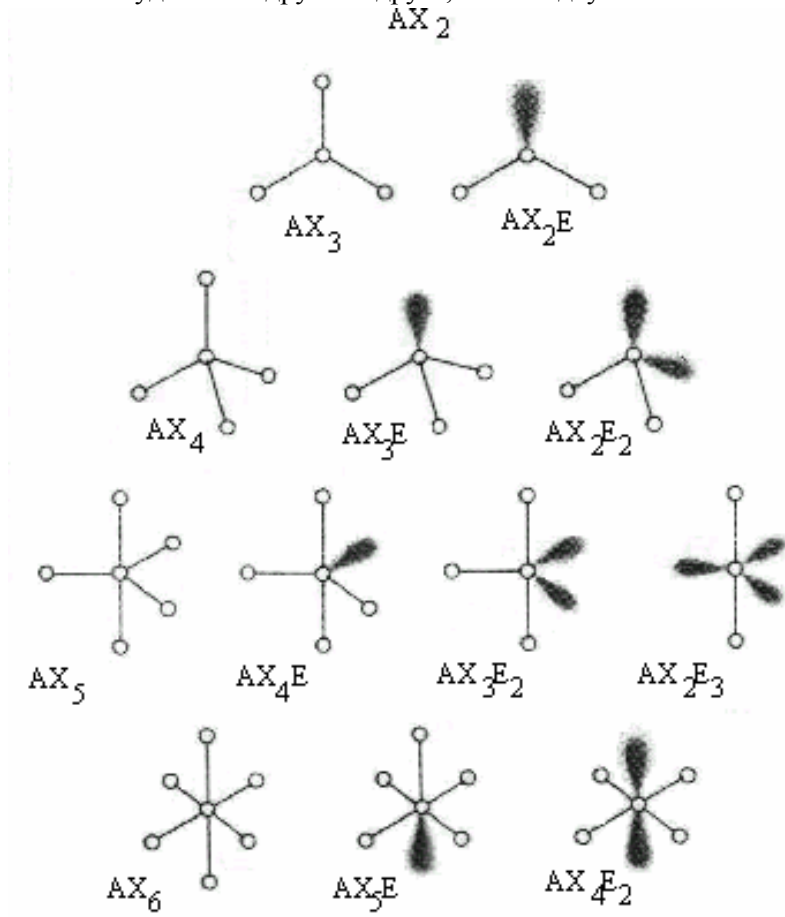


Рис. 24. Расположение электронных пар ЦА по Гиллеспи

атома (точнее, их центры) располагаются на одной линии – это пример *линейной* трехатомной молекулы.

Для молекулы SnCl_2 электронная конфигурация ЦА $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, четыре валентных электрона, и только два из них участвуют в образовании σ -связей: $\text{Cl}-\ddot{\text{Sn}}-\text{Cl}$. Остающиеся два валентных электрона олова остаются неподеленными, т. е. у ЦА, кроме двух СП, имеется еще и одна НП, а общее количество ЭП равно трем. Естественно, для минимизации отталкивания три электронные пары располагаются в пространстве не так, как две, а под углом 120° , в вершине которого находится ЦА. Такие молекулы называют *угловыми*.

Для удобства далее будем обозначать ЦА как А, заместители – Х, неподеленные ЭП – Е (ограничимся пока молекулами с одним ЦА). Полезно ввести понятие *стерического числа (СЧ)*, равного сумме количества заместителей и неподелённых пар.

Количество ближайших к выделенному атому соседних атомов (ближайших соседей) называют *координационным числом (КЧ)*. Для частиц с ковалентными связями КЧ равно числу σ -связей.

Иначе для многоатомной частицы типа AX_nE_m $\text{СЧ} = n + m$ или равно сумме координационного числа и числа неподеленных пар центрального атома. Для рассмотренных примеров $\text{СЧ} = 2 + 0 = 2$ для BeCl_2 и $3 = 2 + 1$ для SnCl_2 . Достаточно очевидно, что если в центр многогранника поместить центральный атом А, то для значений СЧ, равного 4, ЭП должны располагаться по вершинам тетраэдра; для $\text{СЧ} = 5$ – по вершинам тригональной бипирамиды; для $\text{СЧ} = 6$ – по вершинам октаэдра.

Геометрия расположения ЭП и частиц по Гиллеспи приведена на рис. 24 и в табл. 9.

При $\text{СЧ} \geq 5$ возникает возможность различного взаиморасположения заместителей и НП, т. е. возникает возможность появления *пространственных изомеров* – соединений одинакового состава, отличающихся геометрией (пространственным строением). Метод Гиллеспи позволяет предсказывать, какие из этих изомеров окажутся наиболее устойчивыми, если ввести одно уточнение: **отталкивание между ЭП увеличивается в ряду СП-СП – СП-НП – НП-НП** (связывающие электронные пары притягиваются сразу к двум яд-

рам, поэтому их облака расположены в пространстве более компактно, чем НП, и отталкивание между ними меньше).

Таблица 9

Геометрия частиц по Гиллеспи

СЧ	Тип	Расположение ЭП	Геометрия частицы	Идеальные валентные углы	Примеры
2	AX_2E_0	Линейное	Линейная	180°	BeF_2, CO_2
3	AX_3E_0	Треугольное	Треугольная	120°	BF_3, SO_3
	AX_2E_1	угловое	Угловая	120°	$SnCl_2, SO_2$
4	AX_4E_0	Тетраэдрическое	Тетраэдрическая	109°	CH_4, SO_4^{2-}
	AX_3E_1		Пирамидальная	109°	H_3O^+, SO_3^{2-}
	AX_2E_2		Угловая	109°	H_2O, ClO_2^{2-}
5	AX_5E_0	По ТБП	ТБП	$90^\circ (6)^*, 120^\circ (3), 180^\circ (1)$	PF_5, SiF_5^-
	AX_4E_1		Искажённая тетраэдрич. («ходули»)	$90^\circ (3), 120^\circ (1), 180^\circ (1)$	$SF_4, IOCl_3$
	AX_3E_2		«Т»-образная	$90^\circ(2), 180^\circ(1)$	$ClF_3, XeOF_2$
	AX_2E_3		Линейная	180°	ICl_2^-, XeF_2
6	AX_6E_0	Октаэдрическое	Октаэдрическая	90°	SF_6, PCl_6^-
	AX_5E_1		Квадратная пирамида	90°	$ClF_5, TeCl_5^-$
	AX_4E_2		Квадрат	90°	ICl_4^-, XeF_4

Поэтому для СЧ = 5, когда ЦА находится в центре тригональной бипирамиды (ТБП), по вершинам которой располагаются ЭП, отталкивание будет минимальным тогда, когда неподелённые пары будут максимально «разведены» в пространстве. Для ТБП имеется два неэквивалентных положения заместителей: экваториальное (в плоскости правильного треугольного основания) и аксиальное – в противоположных взаимно перпендикулярных вершинах и три различных значения валентных углов: $\angle X_3AX_3 = 120^\circ$ в плоскости основания

* В скобках указано количество таких углов в частице.

(три угла), $\angle X_3AX_a = 90^\circ$ (шесть углов) и один угол $\angle X_aAX_a = 180^\circ$. Соответственно возможно три типа отталкивания между ЭП: максимальное отталкивание будет при наименьшем угле между ЭП. В соответствии с приведенным выше рядом отталкивания в зависимости от типа ЭП (НП или СП) неподелённые пары стремятся располагаться в экваториальном положении. Поэтому, как правило, приведенная в табл. 9 и на рис. 24 геометрия молекул типа AH_4E_1 («искаженный тетраэдр» или жаргонное наименование «ходули») более устойчива, чем тригональная пирамида, в которой ЦА находится в центре треугольного основания, а в вершинах заместители X.

По тем же причинам молекулы типа AH_3E_2 – «Т-образные», а не плоские треугольные; AH_2E_3 – линейные; AH_4E_2 – квадратные.

Не следует смешивать разные понятия: геометрию расположения ЭП (т. е. A, X и E), целиком и однозначно задаваемую СЧ (линейная, треугольная, тетраэдрическая, ТБП, октаэдрическая), и геометрию самой частицы, т. е. взаимное расположение **атомов (A и всех X) в частице**. Неподелённые пары – неотъемлемая часть центрального атома A, и их взаимное расположение имеет только вспомогательное значение для определения геометрии частицы AH_n .



Рис. 25. Модели молекул $HgCl_2$, SO_2 , BF_3 , CH_4 , XeF_4 и SF_6

На рис. 25 приведены модели некоторых молекул, отражающие их строение в реальном масштабе. При этом следует помнить (см. разд. 2), что электронные облака, как и в изолированных атомах, не имеют четко очерченных границ.

Алгоритм определения геометрии частицы по методу Гиллеспи следующий (рассмотрим на примере SO_2):

1. Исходя из электронных конфигураций атомов (S $[Ne]3s^23p^4$, O $[He]2s^22p^4$) определить их ковалентность: 2, 4 или 6 для S и 2 для O.

2. Из значений ковалентностей построить структурную формулу, т. е. определить строение частицы: число и расположение σ - и π -связей. В данном случае при ковалентности O, равной только

двум, возможен единственный вариант: сера является центральным атомом, кислорода – концевые, связанные с S двойными σ - и π -связями: $O=S=O$.

3. Определить число неподеленных пар центрального атома (число НП заместителей на геометрию не влияет). Всего валентных электронов у S 6, из них 4 участвуют в четырех связях, остается 2 – одна НП. Молекула типа AX_2E_1 .

4. Найти стericское число ($СЧ = 2 + 1 = 3$) и задаваемое им расположение ЭП: по вершинам правильного треугольника, под $\angle 120^\circ$.

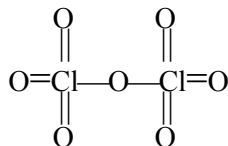
5. Расположить НП так, чтобы отталкивание НП-НП и НП-СП было минимальным, и определить таким образом геометрию частицы. В данном случае имеется единственный вариант, так как все вершины правильного треугольника (как и тетраэдра и октаэдра) эквивалентны. Следовательно, молекула SO_2 – угловая, валентный $\angle OSO = 120^\circ$.

Заметим, что реально $\angle OSO$ несколько меньше 120° , так как отталкивание между НП и заместителями больше, чем между двумя заместителями.

Изложенный подход применим и к более сложным ситуациям: когда заместители у ЦА разные (например, $PClF_2$), или центральных атомов несколько (Cl_2O_7), или ЦА – ион.

Для $PClF_2$ ЦА – P, тип AX_3E_1 (точнее, $AX_2X'E_1$ но важно, что заместителей 3, не важно, что они неэквивалентны), $СЧ = 3 + 1 = 4$, следовательно, ЭП расположены по вершинам тетраэдра, а сама молекула пирамидальная (и фосфор, и заместители находятся в вершинах тригональной пирамиды; валентные углы близки к тетраэдрическому углу 109° , но несколько меньше из-за более сильного отталкивания НП. Естественно, что, в отличие от правильных PF_3 и PCl_3 , молекула $PClF_2$ будет иметь несколько искаженную форму.

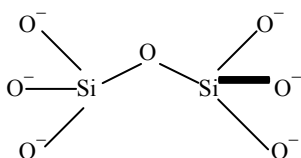
Для Cl_2O_7 определяем, что такая частица может быть построена (ковалентность O – 2) только при ковалентности хлора 7, оба хлора центральные, каждый связан двойными связями с тремя концевыми O и еще одним центральным, мостиковым, кислородом – одинарной связью, НП у ато-



мов хлора не остается. Следовательно, $СЧ(Cl) = 4$ (каждый хлор, рассматриваемый как ЦА частицы ClO_4 , типа AX_4E_0), атомы хлора расположены в центре, а кислороды в вершинах двух тетраэдров, причем тетраэдры имеют одну общую вершину – мостиковый кислород. Для этого кислорода $СЧ(O) = 2 + 2 = 4$ и заместители – атомы хлора – располагаются относительно него в вершинах тетраэдра (в двух других вершинах – две НП мостикового O). Величины всех валентных углов ($OClO$, $ClOCl$) – тетраэдрические, близки к 109° .

Подход применим не только к нейтральным молекулам, но и к ионам. Например, для определения геометрии H_3O^+ будем формально рассматривать в качестве центрального ион O^+ , который имеет пять валентных электронов, одну неподеленную ЭП, ковалентность, равную 3, и $СЧ(O^+) = 3 + 1 = 4$. Следовательно, ЭП располагаются относительно кислорода по вершинам тетраэдра, все валентные углы близки к 109° , частица – пирамидальная. Обратите внимание на то, что здесь одна из связей – донорно-акцепторная, но это никак не мешает применить метод Гиллеспи.

Рассмотрим ещё один пример – частицу с сопряженными связями, нитрат-ион. Для определения геометрии NO_3^- удобно рассмотреть резонансную структуру, изображенную на рис. 23, с. 73. Центральным атомом здесь формально служит ион N^+ ; $СЧ(N^+) = 3 + 0 = 3$, следовательно, нитрат-ион – плоский, атом N расположен в центре правильного треугольника, три атома O – в его вершинах. Этот пример ещё раз показывает полезность метода ВС и резонансных структур. Здесь все три возможных резонансных структуры дают одинаковую геометрию, но возможны более сложные случаи, когда из них может быть предсказана различная геометрия частицы.



Здесь все три возможных резонансных структуры дают одинаковую геометрию, но возможны более сложные случаи, когда из них может быть предсказана различная геометрия частицы.

Очень важные для геологии объекты – силикаты. Изолированный ортосиликат-ион SiO_4^{4-} – тетраэдрический ($СЧ_{Si} = 4$). Диортосиликат $Si_2O_7^{6-}$, как показано выше на схеме, представляет собой два кремнекислородных тетраэдра, связанных через мостиковый кислород, т. е. с общей вершиной. Аналогичным образом можно построить триортосиликат, объединив кремнекислородные тетраэдры в

цепочку, $[\text{O}_3\text{SiO}(\text{SiO}_2)\text{OSiO}_3]^{8-}$, состав $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$. Но в природе встречаются трисиликаты иного строения, циклического – кольцо $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, как в бенитоите $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. Кольца из шести тетраэдров $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ встречаются в берилле. Из кремнекислородных тетраэдров можно составить бесконечные цепи, ленты, слои и т. п. Строение некоторых силикатов показано на рис. 26. Важно усвоить, что значения ковалентности кремния и кислорода и направленность ковалентной связи полностью обуславливает и строение многочисленных разновидностей силикат-анионов, включая полимерные. Их основная структурная единица – кремнекислородные тетраэдры, которые могут соединяться только через мостиковые атомы О, т. е. общими вершинами, но не ребрами или гранями.

Теперь можно вернуться к тонкостям геометрического строения молекул и объяснить, почему в H_2S и PH_3 валентный угол близок к 90° , а в H_2O и NH_3 – к тетраэдрическому.

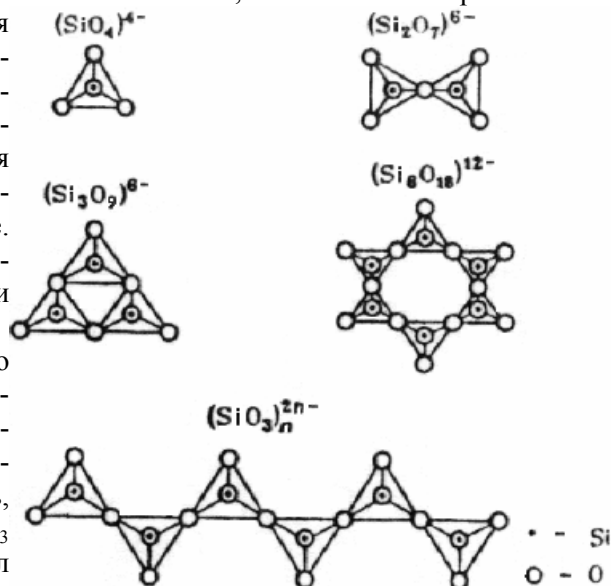


Рис. 26. Строение некоторых силикат-анионов

Метод отталкивания ЭП предсказывает для всех перечисленных частиц тетраэдрические валентные углы, так как везде $\text{СЧ} = 4$ ($2 + 2$ или $3 + 1$). Отталкивание НП-СП больше, чем СП-СП, поэтому все валентные углы должны быть несколько меньше тетраэдрического (а $\angle\text{ХАЕ}$ несколько больше). Метод Гиллеспи – скорее качественный, чем количественный, и не может предсказать, насколько отклонится от идеального тетраэдрического значения валентный угол вследствие отталкивания связывающих пар неподе-

ленными. В данном случае атомы S и P существенно больше, чем O и N, поэтому и отталкивание НП-СП для них больше, и отклонение от тетраэдрического угла для них больше, достигая $\sim 15^\circ$, тогда как для меньших O и N оно не превышает 5° . Впрочем, это объяснение не претендует на единственность, да и такие тонкости не столь существенны. Важно, что метод отталкивания ЭП позволяет уверенно предсказывать, будет ли данная частица линейной или угловой (здесь и H_2O и H_2S – угловые), треугольной или пирамидальной (NH_3 и PH_3 – пирамидальные), а отличия валентных углов на десяток градусов не слишком существенны.

В обоих изложенных подходах к геометрии молекул лежит одна идея – минимизация отталкивания всех ЭП ЦА, но в концепции Гиллеспи, в отличие от подхода гибридизации атомных орбиталей (см. подразд. 3.4), она выражена явно, и именно этот подход позволяет очень просто предсказывать геометрию частиц.

Вопросы для самопроверки

1. Какое предположение лежит в основе метода отталкивания ЭП?
2. Что такое *стерическое число*, *координационное число*?
3. Может ли ковалентность более чем в два раза превышать стерическое число?
4. Определите для BF_3 и NF_3 стерическое число, расположение ЭП и геометрию. Почему геометрия этих молекул разная?
5. Для BO_3^{3-} , BF_4^- и SO_3^{2-} напишите структурные формулы, определите СЧ, расположение ЭП, геометрию и валентные углы.
6. Какие положения занимают неподеленные пары при СЧ = 5?
7. Сравните геометрию SiF_4 и SF_4 , PF_5 и ClF_5 .
8. Объясните геометрию C_2H_2 и C_2H_4 , используя метод Гиллеспи.
9. Приведите примеры пирамидальных, тетраэдрических и октаэдрических частиц.
10. Приведите примеры линейных частиц разных типов AX_2E_m .
11. Анион NO_3^- – плоский. Приведите пример плоского двухзарядного аниона.
12. Какова геометрия циклического гексасиликата $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$? Какой состав и геометрия будут у линейного гексасиликата?

3.7. Электроотрицательность. Полярность связи

Если **ковалентная связь образована двумя одинаковыми атомами** (хлор в молекуле Cl_2 , углерод в кристалле алмаза), то обобществленные электроны в равной степени принадлежат обоим атомам: $\text{Cl}\cdot\text{Cl}$ или $\text{Cl}-\text{Cl}$, электронное облако равноудалено от них. Это **неполярная** ковалентная связь. Если атомы разные (или неэквивалентные), то электронное облако смещено в сторону одного из них и на нем возникает частичный отрицательный заряд δ^- , на другом положительный δ^+ , где $\delta < 1$, молекула становится **полярной** (дипольной), оставаясь, естественно, в целом электрически нейтральной, например $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ или в других обозначениях $\text{H}\rightarrow\text{Cl}$; направление прямой стрелки указывает направление смещения электронной плотности. Наличие зарядов в атомах приводит к увеличению энергии связи по сравнению с такой же (гипотетической) неполярной связью; можно условно разделять вклады чисто ковалентной (неполярной) связи и электростатический, за счет взаимного притяжения частично заряженных атомов.

Свойство атомов оттягивать на себя электронную плотность при образовании ковалентной связи называют **электроотрицательностью**. Электроотрицательность (ЭО) зависит от заряда ядра (чем больше Z , тем прочнее удерживаются электроны ядром), размера атома (чем дальше электрон от ядра, тем он при прочих равных условиях легче может быть смещен в сторону более электроотрицательного атома) и степени незавершенности внешнего электронного слоя до октета (поэтому галогены имеют большую ЭО).

Существует несколько количественных шкал ЭО. Электроотрицательность связана с энергией отрыва и присоединения электрона. По Малликену, для атома А $\text{ЭО}_A = (I_A + E_A)/2$, где I_A и E_A потенциал ионизации и сродство к электрону атома соответственно. Иначе мерой ЭО может служить упрочнение связи за счет электростатического вклада: $\Delta = D_{AB} - (1/2)(D_{A_2} + D_{B_2})$, где D_{AB} , D_{A_2} и D_{B_2} – энергии связи молекул АВ, A_2 и B_2 соответственно. Наибольшее распространение в химии получила шкала Л. Полинга, основанная на втором подходе.

Именно соотношение ЭО атомов определяет такое полезное понятие, как **степень окисления** – условный заряд атома в соедине-

нии, если считать все связи полностью ионными (иногда используют термин *окислительное число*). С использованием степени окисления записывается последовательность элементов в химических формулах, названия соединений, уравниваются окислительно-восстановительные реакции.

Для коротких периодов (2-го и 3-го) ПС с ростом заряда ядра Z при одинаковом числе электронных слоев потенциал ионизации растет, увеличивается и электроотрицательность.

Сверху вниз, по подгруппам ПС, увеличивается число электронных слоёв, и этот эффект сильнее, чем рост Z . В итоге от Li к Cs, от Be к Ra, от F к At потенциал ионизации уменьшается. Аналогичным образом меняется и электроотрицательность (табл. 10).

Таблица 10

Электроотрицательность атомов элементов по Полингу

Второй период	Li	Be	B	C	N	O	F
ЭО	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Третий период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
ЭО	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0

Наиболее электроотрицательный элемент – фтор. Атом F – самый маленький (меньше только H и не образующие соединений He и Ne) и ему не хватает до завершения октета только одного электрона. Следующий по электроотрицательности элемент – O, за ним N и Cl. У атомов почти всех металлов ЭО меньше 1,9; ЭО_H = 2,1.

В подразд. 3.2, с. 64, говорилось о стехиометрии соединений различных элементов с водородом: HЭ для подгруппы VIIA, H₂Э для VIA, H₃Э для VA, хотя для них имеются фториды ЭF₇, ЭF₆ и ЭF₅ соответственно. Фтор – самый электроотрицательный элемент, и во всех фторидах электронная плотность смещена в его сторону. Степень окисления элементов +7, +6 и +5 соответственно (обозначается так: I(VII), S(VI), P(V), F(-I) или I⁺⁷, S⁺⁶, P⁺⁵, F⁻¹). Значения степени окисления и ковалентности здесь совпадают. Каким образом атомы I, S, P достигают ковалентностей 7, 6, 5, подробно обсуждено в подразд. 3.2 – путем возбуждения валентных электронов на d-подуровень. Если считать связи в рассматриваемых молекулах полностью ионными (I⁷⁺F¹⁻ и т. п.), то все 7 (6, 5) валентных электронов

Э отдаются соответственно семи (шести, пяти) атомам фтора. Таким образом, и подход, основанный на ковалентности, и гипотетические ионные соединения должны обладать одинаковой стехиометрией.

Водород, наоборот, чаще имеет ЭО меньше, чем Э, его степень окисления H^{+1} . Степень окисления элементов в соединениях с водородом F^{-1} , S^{-2} , P^{-3} , им не хватает до октета 1, 2 или 3 электрона. В HI, H_2S , PH_3 атом H отдает свой электрон атомам Э, которые не могут принять на свои АО более, чем 1, 2 или 3 электрона соответственно.

Электроотрицательность – относительная величина, но именно разность ЭО участвующих в связи атомов определяет ее полярность. При малой разнице (менее 0,5) связь можно считать практически неполярной, таковы важнейшие C—H-связи в органических молекулах. А вот связи O—H ($\Delta ЭО = 1,4$), C—O ($\Delta ЭО = 1,0$), N—O ($\Delta ЭО = 0,9$) – полярные, что существенно проявляется в свойствах органических соединений. Если разность ЭО равна или больше 2, смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому настолько велико, что можно говорить о практически полностью ионной связи (примеры – галогениды щелочных металлов).

Количественная мера полярности молекул – **дипольный момент**. Для двухатомных молекул его величина тем больше, чем больше величина реального электрического заряда на атомах q и чем больше длина связи l : $p_e = ql$. Дипольный момент имеет направление – принято, что он направлен от отрицательного заряда к положительному. В молекулах HF, HCl, HBr, HI с уменьшением $\Delta ЭО$ величина заряда на атомах уменьшается, что должно приводить к уменьшению p_e , но одновременное увеличение длины связи оказывает противоположное влияние, и априорно нельзя предсказать, будет ли в этом ряду увеличиваться дипольный момент. Экспериментальные измерения показали, что увеличение полярности преобладает над удлинением связи: изменение p_e составляет от 1,91 (HF) до 0,42 D* (HI). Молекула с полярными связями не обязательно сама будет полярной. Для многоатомных молекул дипольные моменты всех связей (а это векторы) суммируются по правилам сложения векторов:

* D (или Д) – дебай, единица измерения p_e ; $1 D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

$(p_e)_\Sigma = \sum q_i r_i$, где $(p_e)_\Sigma$ – дипольный момент молекулы, q_i и r_i – соответственно заряды и расстояния до начала координат (независимо от его выбора) для всех атомов молекулы, от $i = 1$ до n . Кроме этого, в суммарный дипольный момент вносят вклад неподеленные пары электронов ЦА (дипольный момент НП направлен от НП к атому).

Естественно, что перераспределение электронной плотности при сопряжении связей влияет и на дипольный момент.

Так, связи С–О в молекуле CO_2 полярные, но из-за линейности молекулы ($\text{СЧ}_\text{С} = 2 + 0 = 2$) дипольные моменты связей направлены противоположно, равные по величине $p_e(\text{CO})$ компенсируются (вычитаются) и

$(p_e)_\Sigma (\text{CO}_2) = 0$. Напротив, для угловой молекулы SO_2 , направленные под углом 120° ($\text{СЧ}_\text{С} = 2 + 1 = 3$) складываются

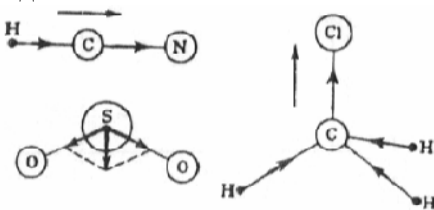


Рис. 27. Векторное сложение дипольных моментов связей для HCN , SO_2 и CHCl_3 (стрелки указывают смещение электронов и направлены в сторону, обратную p_e)

по правилу параллелограмма (рис. 27). Молекула имеет дипольный момент, численно равный $(p_e)_\Sigma (\text{SO}_2) = p_e(\text{SO})$ и направленный по биссектрисе валентного угла от атомов кислорода к сере. Линейная молекула HCN ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{СЧ}_\text{С} = 2$) имеет дипольный момент, равный разности дипольных моментов связей, направленный от азота к водороду. В тетраэдрической молекуле хлороформа CH_3Cl результирующий дипольный момент трёх связей С–Н складывается с направленным параллельно дипольным моментом связи С–Cl.

Распределение заряда внутри ионов обычно несущественно, так как для них важнее сам факт наличия электрического заряда.

Наличие и величина дипольного момента очень важны для понимания нековалентных взаимодействий (связей), строения жидкостей, растворов, кристаллов, и многих химических процессов.

Вопросы для самопроверки

1. Какие связи в приведенных молекулах полярные, какие нет: O_2 , CO , H_2O , H_2SO_4 , C_2H_6 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$?
2. Что такое *электроотрицательность*?

3. Расположите в порядке убывания ЭО: а) As, Br, Ca, Ga, Ge, K, Se; б) As, Bi, N, P, Sb.
4. Определите степени окисления атомов в соединениях: NaH, H₂S, H₂S₂, H₂SO₃, H₂SO₄. Сравните их с ковалентностью.
5. Почему не существует соединение H₆S, хотя ковалентность 6 характерна для серы (приведите примеры)?
6. Что такое *дипольный момент*?
7. Бывают ли молекулы с полярными связями, но без дипольного момента; с неполярными связями, но с дипольным моментом?
8. Какие из приведенных молекул имеют дипольный момент: O₂, CO, H₂O, BeCl₂, BeClBr, CF₄, PF₃, PF₅?
9. Приведите примеры молекул типа AX₃ без дипольного момента.
10. Есть ли дипольный момент у молекулы CH₂Cl₂? Возможны ли для неё изомеры?
11. Предложите структуру молекулы SeF₄Cl₂, если известно, что она не имеет дипольного момента. Возможны ли для неё изомеры?

3.8. Молекулы: заключение

Итак, молекулы – это объединённые ковалентными связями атомы. Внутренние электроны локализованы вблизи ядер своих атомов и для химии не важны. Некоторые (иногда все) валентные электроны участвуют в образовании ковалентных связей между атомами, некоторые не участвуют и остаются локализованными у своих атомов (неподелённые электронные пары). Очень часто каждый атом в молекуле имеет восемь валентных электронов, включая обобществлённые и неподелённые (правило октета).

Основных механизмов обобществления электронов при образовании ковалентной связи два – обменный, когда каждый из атомов предоставляет для связи по одному электрону, и донорно-акцепторный, когда оба электрона первоначально принадлежат донору. Свойства связи не зависят от механизма её образования.

При образовании молекулы из атомов выделяется энергия, равная сумме энергий связей, для разрыва молекулы на атомы (атомизации) требуется затратить такую же энергию. Величина энергии одной ковалентной связи ~ 1 эВ или несколько сотен кДж/моль.

Поскольку образование ковалентной связи приводит к значительному выигрышу энергии, почти все радикалы (частицы с неспаренными электронами) нестабильны.

Боковое перекрывание p- и d-АО позволяет образовать дополнительные π -связи. Чередование σ - и π -связей (или π -связей и неподелённых или вакантных p-АО) приводит к сопряжению – выравниванию электронной плотности и кратности соседних связей. Расстояния между атомами в молекулах сопоставимы с размерами атома – около 1 Å и уменьшаются с увеличением кратности связей.

Определённая ковалентность атомов различных элементов приводит к строго стехиометрическим соотношениям между элементами в молекулах. Направленность ковалентной связи обусловлена определённой формой электронных облаков для разных АО и задаёт геометрию молекул. При неполярной связи электронная плотность поровну распределена между атомами, при полярной – смещена в сторону более электроотрицательного. Количественной мерой полярности связей служит дипольный момент.

Вопросы для самопроверки

1. Приведите примеры молекул, ионов, радикалов.
2. Приведите примеры частиц с донорно-акцепторными связями, запишите их структурные формулы.
3. Приведите примеры частиц: с сопряжёнными связями и с кратными связями, но без сопряжения.
4. Приведите примеры полярных молекул, имеющих и не имеющих дипольный момент.
5. Какие частицы (одноатомные и двухатомные) можно в принципе построить из следующего набора элементарных частиц: два протона, два нейтрона и два электрона? Какие прогнозы можно дать относительно их устойчивости?
6. Какие молекулярные частицы можно построить из водорода и кислорода? Какие из них будут устойчивы?
7. Приведите примеры частиц, в которых сера имеет разную ковалентность (включая 3). Возможна ли ковалентность серы, равная 3, без неспаренных электронов для нейтральных частиц; для ионов? Предложите такой ион.