**34. Электродный потенциал. Его возникновение и измерение в гальваническом элементе. Электроды сравнения. Водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов.**

Для ОВР обязательно присутствие окис. И восст. Но реакция не всегда самопроизвольна. Медь с йодом реагирует, а с бромом нет. Из термодинамики известно, что самопроизвольность определяется энергией Гиббса. Для ОВР величину полезной работы модно определить экспериментально, если провести реакцию так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно отделены, а перенос электронов от окислителя к восстановителю осуществлялся по внешнему проводнику. Это можно сделать в специальном устройстве- гальваническом элементе. Гальванический элемент- 2 сосуда, в 1 восстановитель во 2 окислитель. Пускают металл пластинки соединённые проволкой и ещё трубкой с хлоридом калия - солевой мостик. В 1 идёт окисление, электроны по проволке идут в 2, где восстановление идёт. Итак, в гальваническом элементе за счёт энергии хим. Реакции совершается электрическая работа А, величина которой рассчитывается по формуле: А= nFдельта Е. где n- число электронов, переходящих от окислителя к восстановителю, F- число Фарадея. 96486 Кл, равное по модулю заряду одного моля электронов, дельта Е- разность электрических потенциалов вольт, возникающая между металлическими пластинами 1 и 2при пространственном разделении процессов окисления и восстановления. Так как при постоянной температуре и давлении работа, совершаемая хим. Системой, равна энергии Гиббса реакции дельта rG, взятой с обратным знаком, можно записать что дельта Е= -дельтаrG\nF. Отсюда видно, что самопроизвольное протекание ОВР определяется положительной разностью электродных потенциалов. В принципе, разность электродных потенциалов любой ОВР можно измерить. Но есть много комбинаций ОВ пар, поэтому экспериментальное определение всех величин требует огромных трудозатрат. Уникалная возможность пространственного разделения процессов Ои В позволяет представить разность электрических потенциалов реакции в виде разности собственных характеристик полуреакций, составляющих ОВР- их электрическим или электродным потенциалом. Как возникает этот потенциал и как можно его измерить, поясним на примере ОВ системы, состоящей из пластинки Ме(Ме – восстановленная форма), опущено в раствор его соли. Такая ОВ система- металлический электрод. При соприкосновении твёрдой и жидкой фаз через поверхность их раздела могут проходить ионы Ме. Если они переходят из кристаллической решетки Ме в раствор, то поверхность Ме, на которой остается избыток ионов, заряжается отрицательно. Наоборот, если, то Ме заряжается положительно. В обоих случаях накопление электрического заряда на пластинке Ме затрудняет переход ионов Ме в раствор и обратно. Поэтому на границ 2 фаз кстанавливаетс равновесие. М+nе---М. это равновесие характеризуется определёнными зарядами поверхностных слоев Ме и раствора, а значит определенным электрическим потенциалом металлической пластинки по отношению к раствору. Величина возникающего потенциала зависит от природы Ме, температуры и концентрации ионов Ме в растворе. Абсолютную величину потенциала, возникающего на гране Ме- раствор, измерить невозможно, поэтому его определяют относительно другого электрода- электрод сравнения. Для получения сопоставимых значений электродные потенциалы различных Ме электродов измерены относительно одного и того же электрода сравнения, в качестве которого был выбран стандартный водородный электрод. В основе его работы лежит реакция 2Н++2е---н2. Платиновая пластинка, покрытая слоем мелких частиц платины погружена в сосуд с раствором серной или соляной кислоты, активность ионов водорода в которой 1. Через раствор кислоты пропускается водород под давлением 1 атм, который адсорбируется на поверхности платины и находится в равновесии с ионами Н+. потенциал стандартного водородного электрода принимается равным 0 при любой температуре. Электродный потенциал Ме электрода- Е- разность потенциалов гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электродов. Если измерения производится при стандартной температуре и условии, что в металлическом электроде активность ионов Ме 1, электродный потенциал является стандартным и обозначается Е0. Значения в таблицах.

**35. Электродный потенциал. Зависимость от реальных условий.**

Электродный потенциал Ме электрода- Е- разность потенциалов гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электродов. Если измерения производится при стандартной температуре и условии, что в металлическом электроде активность ионов Ме 1, электродный потенциал является стандартным и обозначается Е0. Значения в таблицах. Стандартные электродные потенциалы, которые приводятся в таблицах , соответствуют активностям всех участников полуреакции, равным 1. При изменении активности электродные потенциалы так же меняются. Выражение, задающее зависимость Е от активностей оксленной и восстановленной форм полуреакции называется уравнением Нернста и записывается: Е=Е0+ RT\nF\*lnПа окисленная форма\ па восстановленная форма. Если в эту формулу подставить численные значения постоянных величин F и n, перейти от натуральных логарифмов к десятичным и учесть, что на практике вместо активностей пользуются концентрациями, то пери стандартной температуре получим форму записи уравнения Нернста которой чаще всего пользуются: Е=Е0+0,059\n \*lgПСокисл\Псвосст. Число электронов, участвующих в реакции. ПСокисл- произведение концентраций всех участников полуреакции, в лево части в степенях равных их стихеометр. Коэфф. ПС восст- произведение концентраций всех участников в правой части. Не включается в уравнение концентрации твёрдых в-в и растворителя т.к. они вступают в реакцию в своём стандартном состоянии. Зависимость электродного потенциала восстановления от рН большая.

**36. Направление протекания ОВР. Вычисление дельта Е0 и Е на примере. Константа равновесия ОВР.**

Значение электродных потенциалов полуреакций используются для расчёта разностей потенциалов дельта Е и определение направления протекания ОВР. При положительном значении дельта Е самопроизвольным является протекание прямой реакции, при отрицательном- в обратном. Рассчитаем разность электродных потенциалов ОВР на примере реакции взаимодействия дихромата калия с сульфатом железа в кислой среде. Cr2O7(2-)+14H++6e=2Cr+ 7H2O lдельта Е= 1,32В Fe(3+)+e=Fe(2+) lдельта Е=0,77В. Полное уравнение реакции получаем путем вычитания из1 2, умноженной на 6, а разность электродных потенциалов – вычитанием из потенциала окислителя 1, потенциал восстановителя2. Дельта Е= Е0окисл.- Е0 восст. Обратим внимание, что разность электродных потенциалов характеризует энергию, которую приобретает отдельный электрон при переносе от восстановителя к окислителю. Поэтому для оценки возможности самопроизвольного прохождения этого процесса, т.е ОВР, из электродного потенциала окислителя достаточно вычесть электродный потенциал восстановителя, число же переносимых электронов при этом учитывать не надо. Положительное значение дельта Е позволяет сделать вывод, что при стандартных активностях всех участников в реакции частиц взаимодействие дихромата калия с сульфатом железа 2. В кислой среде протекает самопроизвольно. В стандартном состоянии дихромат- ион является более сильным окислителем, чем ион железа 3+ поэтому реакция самопроизвольно идёт слева направо. Если состояния участников отличаются от стандартных, то электродной потенциалы должны вычисляться по уравнению Нернста. Например, предыдущая реакция проходит при рН 5 и следующих концентрациях: CFe3+=0,1M, CFe2+=0,01 M, CCr2O7 2-=0,01M, CCr 3+= 0,1 M. E окисл= 0,63В, Е восст= 0,83В. Дельта Е= 0,63- 0, 83= -0,20 В, отрицательное значение электродных потенциалов означает, что исходное предположение о возможности окисления железа 2 дихроматом калия оказалась неверным. Самопроизвольной при указанных концентрациях реагентов является обратная реакция, в которой ионы железа 3 окисляют хром 3 до хрома 4. Константа равновесия ОВР. Для ОВР модно рассчитать константу равновесия. При температуре Т она вычисляется по стандартной энергии Гиббса процесса: lnK=-дельтаG\RTили lnK=nFдельтаG\RT. При стандартной температуре и после подстановки постоянных значений получим lgK=nдельтаE0\0,059, где дельта Е0- разность стандартных электродных потенциалов ОВР, а n- полное число электронов приобретаемых окислителем или приобретаемых восстановителем. Для реакции это будет lgK=6\*0,55\0,-59= 55.93, К= 8,5\* 10 в 55. Константа равновесия указывает только на смещение равновесия. Но не направление протекания реакции при заданных концентрациях реагирующих веществ.

**37. Электролиз и тд.**

Электролизом называются окислительно-восстановительные процессы, происходящие при прохождении через электролит электрического тока. В отличие от гальванического элемента, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрический ток, при электролизе, напротив, электрическая энергия превращается в химическую. Электролиз проводят в электролизерах; схема электролизера показана на рис. 6.5. Электроды в электролизере могут быть как металлическими, так и неметаллическими, например, графитовыми. Один из электродов подключается к положи¬тельному полюсу внешнего источника тока (анод), второй к отрицательному (катод).

К аноду двигаются отрицательно заряженные ионы, где они отдают свои электроны, т. е. окисляются. На катоде положительно заряженные частицы принимают электроны, т. е. восстанавливаются. Катодное пространство отделяют в электролизере от анодного с помощью диафрагм, т. е. пористых перегородок, проницаемых для ионов. С их помощью достигается разделение жидких и газообразных продуктов, выделяющихся на электродах или образующихся в объеме раствора. Напряжение, прилагаемое к электродам в электролизере, в идеальном случае должно быть равно разности электродных потенциалов протекающих на катоде и аноде

при раздельном протекании процессов окисления и восстановления энергия ОВР может быть превращена в электрическую работу. На практике такое преобразование осуществляется в химических источниках электрического тока - гальванических и топливных элементах и аккумуляторах. В химических источниках тока может использоваться лишь небольшое число реакций, удовлетворяющих определенным требованиям. Во-первых, это должны быть реакции, имеющие достаточно большую и не изменяющуюся во время работы разность электродных потенциалов. Во-вторых, реагирующие вещества не должны взаимодействовать друг с другом слишком быстро, так как источник тока предназначен для продолжительной работы. В-третьих, должны быть сведены к минимуму различные побочные химические реакции. И, наконец, последнее требование - удобство выбранной реакции для технической реализации, то есть отсутствие среди ее участников взрывоопасных и ядовитых веществ, газов и т. д.

**38. квантовое описание строения атома. Атомные орбитали и кантовые числа. Графическое представление атомных орбиталей. порядок заполнения атомных орбиталей в многоэлектронных атомах.**

На настоящий момент накоплено очень много экспериментальных данных, подтверждающих, что атом состоит из электронов и ядра, в состав которого входят протоны и нейтроны. Между атомным ядром и электроном и между электронами действуют электростатические силы. Они намного больше сил гравитационного и магнитного взаимодействия ядра и электронов, поэтому при опиании поведения электронов в атомах достаточно учитывать только их. Размеры атомов и сотавляющих их частиц очень малы. Поскольку размеры дра и электронов пренебрежимо малы по сравнению с расстоянием между ними, эти частицы можно рассматривать как материальные точки. Масса электрона намного меньше массы отомных ядер. Поэтому считают, что массивное ядро в центре неподвижно, а электроны движутся вокруг него. Для описания поведения электронов в атомах используется квантовая меаника, основные отличия которой от классической физики заключается в следующем:

1. Материальное тело или систем а тел, описываемая законами классическо физики, может плавно, т.е. непрерывно, изменять свою энергию. В противоположность этому, электрон в мискросистеммме (атоме) должен находиться в одном из так называемых стационарных состоий, каждое их которых характеризуется строго определенной энергией Е. стацинарное остояние с наименьшей вожмоной энергией называется основным, все остальные – возбужденными. При переоде электрона из одного стационарного состояния в другое его энергия изменятся скачкообразно. Т.е. порциями определенной величины, которые назваются квантами.

2. В классической физике для ююбой макрочастицы со сколь угодно высокой точностью могут бь одновременни определены любые характеристики, например координата, скорость, энергия, импульс. В квантовой механике одновременне точное измерение всех характеристик микрочастицы, в частности, электрона, принципиально невозможно: чем точнее заданы одни, тем с меньшей точностью можно установить другие. Это свойство выражается в виде так называемых отношений неопределенности.

3. В окружающем нас мире все материальные тела движутся по определенным траекториям с определенными скоростями. Переход же электрона из одной точки пространства в другую происходит так, как будто он вижетс не по одному а одновременно по всем возможным путям. Поэтому используют вероятностное описание поведения электрона, т.е. определяют, где вероятность его обнаржения больше, а где меньше. Эту вероятность можно рассчитать, зная волновую функцию электрона, которую в совю очередь находят, решив одно из так называемых волновых уравнений, простейшм из которх является уравнение шредингера. Для каждого стационарного состояния решение уравнения дает соответствующие ему волновую фнкцию и энергию. При этом несколько состояний, описываемых различными волновыыи функиями, могут иметь одинаковую энергию. Зная волновую функцию электрона, можо вычислить вероятность w его нахождения в заданной области пространства объемом дельта v. По формуле можно определить плотноть нахождении электрона. Чем больше квадрат модуля волновой функции в какой-либо точке, тем выше вероятность присутствия электрона вблизи нее.

Точное, т.е. аналитичекое, решение уравнения шредингера возожно получить только для атома водорода. В этом случае мы получаем математические функции, которые называются атомными орбиталями. По традиции говорят что электрон занимает эту атомную орбиталь, или находится на ней. АО обозначают с помощью трех индексов, называемых главным, орбитальным и магнитным квантовыми ислами. Эти индексы имеют строго целочисленне значения. Главное квантовое чило n принимает значения от 1 до бесконечности и входит в выражение для расчета энергии электрона в атоме водорода. Поэтому все АО с одинаковыми значениями n и различными другими квантовыми числами имеют одинаковую энергию.совокупность АО с одинаковым n называют энергетическим уровнем. Орбитальное квантовое число (l) определяет тип пространственного располодения олновой функции. На каждом энергетиеском уровне оно может иметь значения от 0 до (n-1). Так при n=2 оно может быть равно 0 и 1. Численные знаения заменяются буквенными: 0 – s, 1 – p, 2 – d, 3 – f, 4 – g. Магнитное квантовое число (m с нижним индексом l) принимает значения от –l до +l. При l=1 возможны значения -1, 0. +1. Поэтому существет 3 p-орбитали.

Как и многие математические функции, атомные орбитали могут изменть знак. Например, из выражения для 2px орбитали видно, что функция принимает отрицательные значения при х < 0, и положительные при x > 0. Сам по себе знак функции физического смысла не имеет, так как при вычислении электронной плотности волновые функции возводятся в квадрат.

Графическое представление АО водорода.

Для наглядности волновые функции, описывающие состояние электрона в атоме водорода, полезно представить графически. Чтобы создать представление о пространственном распределении электронной плотности , используют так называемы граничные поверхности. для их построения берут совокупность точек, в которых функция принимает некоторое выбранное значение. Соединив все эти точки получают замкнутую поверхность. Обычно их строят так, чтобы вероятность обнаружения электрона внутри них составляла 90 или 95 процентов. Граничная поверхность s-орбитали представляет собой сферу. 2p-орбитали напоминают по форме гантели, вытянутые вдоль координатной оси. В плоскости перпендикулярной этой оси квадрат функции принимает нулевое значение, поэтому две часть гантели не соприкасаются друг с другом. 4 из 5 d-орбиталей одинаковы по форме, но по-разному ориентированы. Четыре области АО 3d x^2-y^2 расположены на координатных осях, а АО 3d xy, xz и yz на диагоналях координатных плоскостей. Граничная поверхность 3dz^2 внешне выглядит иначе, она состоит из «гантели» вытянутой вдоль ои z и кольца, расположенного в плоскости xy.

Порядок заполнения АО в многоэлектронных атомах.

В атомах, содержащих два и более электронов, необходимо учитывать их взаимодействие между собой. Это усложняет уравнение шредингера и его точное решение становится невозможным. Поэтому чаще сего используют одноэлектронное приближение, когда состояние каждого элактронного задается отдельной функцией.

В отличие от атома водорода, энергия АО многоэлектронного атома зависит не только от главного квантового числа. Но и от орбитального. Поэтому начиная со второго уровни распадаются на подуровни. Их энергия возрастает в ряду E(s) < E(p) < E(d) <E(f). Распределение электронов по АО представляют с помощью энергетических диаграмм, в более краткой форме это записывают в виде электронных конфигураций. За нуль отсчета энергии АО принимают энергию свободного электрона, т.е. электрона, находящегося на бесконечном удалении от ядра. Чем сильнее электрон связан с ядром, тем более отрицательное значение принимает его энергия, и тем ближе он находится к ядру. Электроны, которые занимают уровни с наибольшей энергией, называются внешними. Принцип наименьшей энергии: атомы распред. По АО таким образом, чтобы энергия атома была минимально возможной. Часто этот минимум достигается при заполнении орбиталей с наиболее низкой энергией. Принцип паули: в атоме не может быть более двух элетронов, состоянии которых описывается одной и той же волновой функции, или, что тоже самое, имеющих три одинаковых квантовых числа. При этом эти два электрона должны отличаться спином. Правило хунда: электроны расплагаются на орбиталях, близких по энергии так, чтобы суммарный спин был максимальным.

**39. Диаграммы атомов свойства.**

ИЮПАК рекомендует использовать длиннопериодную форму периодической системы. Она содержит семь периодов, в каждом из которых начинается заполнение нового энергетиеского уровня, главное квантовое число которого равно номеру периода. Заканчивается каждый приод инертным газом у которого полностью заполнены ns и np – орбитали (у гелия только 1s орбиталь).

Первый период содержит 2 элемента: водород и гелй. Это согласуется с существоваием на первом энергетическом уровне только одной орбитали 1s? на которой не может нахоиться больше двух электронов. Так как заряд атома гелия в два раза больше чем водорода, его электроны гораздо сильнее притягиваются к ядру. Поэтому электроны в атомах гелия находятся гораздо ближе к ядру чем в атомах водорода. Таким образом при увеличении заряда 1s-орбитль как бы «сжимается». Эта закономерность справедлива и для ругих обитале. Во второ периоде происходит заполнение второго энергетического уровня, на котором имеется одна s-орбиталь и три p-орбитали. Соответственно на нем нахоятся 8 элементов. Первы – литий. Его атом содержит три электрона, два и которых занимают 1s-орбиталь и ретий 2s-орбиталь. У берилли на 2s орбитали 2 электрона противоположными спинами. С атома бора до неона идет заполнение p-орбиталей. Оно происходит в соответствии с правилом Хунда: сначала на каждю орбиталь поступает по одному электрону, а затем образуются их пары. По мере роста заряда атомного дра притяжение электронов к нему усиливается и как4 следствие, энергии орбиталей уменьшаютс. Соответственно в этих атомах 1s-электроны всегда находятся вблизи ядер. А в образовании хим. Связей участвуют только электроны со второго уровня, которые называаются валентными.

Третий период. Как и второй, содерит восемь элементов. Хотя на энергетическом уровне с n=3 имеется три подуровня, у его элементв заполяются только s и p орбитали. Орбитли 3d-типа имеют более высокую энергию, поэтому электроны поступают туда только в четвертом периоде. При записи электронных конфигураций элементов третьего и последующих периодов вместо полностью занятых электронами внутренних подуровней приодят заключенный в квадратные скобки символ инертного газа, имеющего такое же число заполненных АО. Например, у неона 1s2 2s2 2p6, поэтому электр. Конфигурацию натрия можно записать: [Ne]3s1.

У калия и кальция, открывающих четвертый период, электроны поступают на 4s, а не на 3d. причиной такого невыгодного на первый взгляд размещения электронов являются силы межэлектронного отталкивания. Электроны, находящиеся на одном и том же энергетическом уровне. Отталкиваются дрг от друга намного сильнее, чем на разных. Поэтому полная энергия атома оказываетс меньше при заполнении 4s. далее, ачиная со скандия и до цинка, происходит заполнение свободных АО 3d-типа. В некоторых случаях при увеличении заряда ядра на единицу у атома появляется не один а сразу два d-электрона. Это связано с тем, что электронные конфигурции d5 и d10 обладают высокой устойчивостью и формируются, например, у хрома [Ar]3d5 4s1 и у меди [Ar]3d10 4s1 за счет того, что один из внешних s-электронов «проваливается на 3d-подровень. После аполнения 3d электоры поступают на 4p. это начинается у галлия и заканчивается криптоном.

Заполнение орбиталей пятого периода происхоит аналогичным образом. Несмотря на то, что на четвертом уровне свободны 4d и 4f подуровни, электроны занимают сначала 5s орбиталь, потом 4d и 5p.

Шестой приод начиается с заполнения 6s АО, затем у атома лантана одинэлектрон поступает на 5d подуровень. Но далее с церия заполняютс орбитали 4f-подуровня. Семейство элементвов, начинающееся церием и оканчивающимя лютецием называется лантаноидами. После заполнения 4f электроны последовательно занимают 5d и 6p – орбитали.

Седьмо период, завершенный после сравнительно недавнего синтеза элемента номер 118 аналогичен по строению шстому. В нем электроны последовательно заполняют 7s, 5f, 6d и 7p-подуровни. Однако этот порядок часто нарушается из-за «провалов» электронов. Эти нарушения практически невозможно предсказать. По строению внешних электронных подуровней все элементыы делят на s, p, d и f элементы.

Свойства атомов:

Размеры и атомные рдиусы. Строго определить азмеры невозможно. Так как нет физически обусловленных границ. Поэтому использую эмпириески определенные величины, например, ковалентные радиусы атомов. Которые равны половине длины одинарной ковалентной связи между одинаковыми атомами в простых веществах или молекулах. При сопоставлении радиусов наблюдаетс я ряд закономерностей. При движении по периодам слева направо радиус уменьшается, потому что заряд ядра растет, а число уровней остается неизменным. В итоге возрастает сила притяжения внешних электронов к ядру. При движении по группе сверх вниз радиус увеличивается, так как увеличивается число энергетич. Уровней. У d-элементов более сложная зависимость: при переходе от 4 к 5 периоду возрастает, а от 5 к 6 или очень мало, или даже умеьшается. Это эффект лантаноидого сжатия. Он состоит в том, что в семействе латаноидов заряд ядра увеличивается на 14 единиц, а число энергетич. Уровней не меняется, из-за чего при переходе от 5 к 6 периоду рот заряда ядра оказыывается более важным фактром, чем увеличение чсила эн. Уровней.

Энергия ионизации (I) – энергия необходимая для отрыва электрронов от атома. Если удаляется наиболее слабо удрживаемый элктрон, то соответствующая энергия называетя первым потенциалом ионизации. На отрыв второго всегда нужно болше энергии, для третьего – еще больше. Отрыв элетктронов с орбиталей d-элементов происходит в порядке, обратом их заполнению: сначала теряются s-электроны, потом d. потенциал ионизации в группах s и p элементов при движении сверху вниз за редким исключением убывает, а у d-элементов как правило возрастает, хот и немонотонно. Эти изменения, как и изменение радиуса атома происходят в результате увеличения заряда ядра и номера внемнего энергетич. Уровня. Существует тенденция к увеличению энергии ионизации при движении по периодам слева направо, но немонотонно.объянить эту немонотонность можно вспомнив поряок заполнения орбиталей. Например, во втором периоде у лития и бериллия электроны последовательно занимают 2s-АО и потенциал растет, у бора начинается заполнение 2p, электрон на котором связан с атомом слабее и легче отрывается. Поэтому потенциал умеьшается. Далее он опять возрастает. У кислорода на одной из АО появлятся второй электрон, что приводит к усилению межэлектронного расталкивания, поэтому энергия опять уменьшается. Далее опять увеличение.

Сродством к электрону (А) называется энергия, которая выделяется или поглощается при присодинении электрона к атому, т.е. при превращении его в анион. Если выделяется – то сродство положительно, если поглощается – отрицательно. В группах сверху вниз сродство уменьшается, но немонотонно. Например, при переходе от фтора к хлору – увеличивается, а потом последовательо уменьшается. Это можно объясить тем, что в образующемся при присоединении электрона к атому фтора фторид-ионе, вследствие его малого размера, очень велики силы взаимного отталкивания электронов. Закономерности изменения сродства к электрону во втором и третьем периодах, так же как и потенциала ионизации, объясняются порядком заполнения электроны оболочек соответствующих атомов. Например, 2s-электрон атома лития слабо связан с ядром, поэтому сродство к электрону этого атома имеет хотя и положительную, но очень малую величину. Электрон, присоединяющийся к атому бериллия должен попасть на 2p-подуровень, заселение которого еще не началось, поэтом его сродство отрицательно. Также отрицательными являются сродство к электрону азота (присоединяемый электрон оказывается вторым на уже занятой АО) и неона ( присоединяемый электрон попадет на третий эн.уровень). от бериллия до углерода и от азота до фтора сродтво к электрону понотонно увеличивается.

Электроотрицательность (Х) является суммарной характеристикой, которая определяет способность атома сохранять свои электроны и присоединять чужие. Простейший способ определения- среднее арифметическое мжду потенциалом ионизации и сродством к электрону. Чаще всего используется условная шкала Поллинга. Среди s, p элементов электроотрицательность возрастает при движении по группам снизу вверх, а по периодам слева направо. Самые электроотрицательные – типичные неметаллы, а наименее электроотриц. – тяжелее щелочные металлы. Закономерности изменения Х среди d-элементов носят более сложный характер.

\\\\Химическая связь между атомами обусловлена взаимным притяжением электронов и атомных ядер, т.е. имеет электростатическую природу. Однако в раз¬ных веществах у нее есть свои особенности, поэтому химики обычно выделяют три типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую связь.

Ковалентная связь образуется за счёт обобществления валентных электронов различных атомов. Если эти электроны в равной мере принадлежат соединившимся атомам, то такая связь называется неполярной. Смешение валентных электронов в сторону одного из атомов приводит к образованию полярной ковалентной связи.

Между атомами элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности, возникает ионная связь. При этом валентные электроны практически полностью переходят от одного атома к другому, в результате чего образуется положительно заряженный катион и отрицательно заряженный анион.

При образовании металлической связи валентные электроны принадлежат уже не каким-либо конкретным атомам, а всему кристаллу, и приобретают подвижность, придающую металлам электропроводящие свойства. Металлическая связь может существовать только в веществах, но не в отдельных молекулах.

Теория химическом связи, так же как и теория строения атома, основана на законах квантовой механики. Развитие квантовой механики продолжается уже более восьмидесяти лет и за это время были созданы различные методы описания химической связи, различающиеся как по исходным положениям, так и по своим возможностям предсказывать состав, строение и свойства химических веществ, основные из них – метод электронных пар и метод молекулярных орбиталей.

**40. Образование химической связи.** Причина образования ковалентной химической связи

Химическая связь образуется тогда, когда энергия вещества, получающего в результате соединения атомов, оказывается ниже, чем суммарная энергия же числа атомов в свободном состоянии. Какие же именно взаимодействия ведут, этому понижению энергии? Постараемся объяснить это на простейшем примере образования молекулы водорода Н2 из атомов. При сближении двух атомов водорода образуется единая квантовомеханическая система из двух протонов и двух электронов. Как и любая другая микросистема, она может быть описана уравнением Щредингера, решение которого даст распределение электронной плотности в молекуле Н2. Напомним еще раз, что получить решение уравнения Шредингера для молекулы в виде аналитических функций невозможно. Однако для таких простых молекул, как молекула водорода, удается вычислить практически точные значения волновых функций электронов и, соответственно, их квадратов, в различных областях пространства. На рис 8. 1 рассчитанное распределение электронной плотности в молекуле Н2 показано с помощью сгущения точек (рис. 8.1,а) и с помощью изолиний электронной плотности (рив, 8.1,6). Оба рисунка наглядно свидетельствуют о том, что вблизи линии, соединяющей атомные ядра (линии связи), электронная плотность значительно больше, чем на таком же расстоянии от атомных ядер в других направлениях. В этой области электроны притягиваются одновременно к обоим ядрам, поэтому энергия молекулы Н2 оказывается меньше, чем энергия отдельных атомов водорода, из которых она образуется. Таким образом9 причиной образования химической связи является усиление электростатического притяжения электронов к атомным ядрам из-за перераспределения электронной плотности.

Если рассчитать и представить графически энергию молекулы водорода как функцию расстояния между атомами, получается кривая, представленная на рис8.2. За нуль отсчета принимается энергия двух свободных атомов водорода, т.е разнесенных на бесконечно большое расстояние. По мере сближения атомов и появления в межъядерном пространстве области повышенной электронной плотности полная энергия системы понижается и при определенном расстоянии между атомами достигает минимума. При очень малых межатомных расстояниях силы межэлектронного и межъядерного отталкивания приводят к повышению энергии системы, Энергия и расстояние между атомами водорода, соответствующие минимуму полной энергии (рис. 8.2), представляют собой энергию и длину связи в

Другими словами, энергия химической связи — это энергия, выделяющаяся при образовании молекулы из отдельных атомов ИЛИ, что то же самое, затрачиваемая при расщеплении их на атомы. В таблицах она обычно приводится в расчете 1 Моль вещества и выражается в кДж/моль.

Длина химической связи — расстояние между ядрами соединившихся друг с другом атомов, соответствующее наименьшей энергии молекулы. Энергии и длины химических связей в некоторых двухатомных гомо- и гете-ядерных молекулах, т.е. молекулах, образованных одинаковыми или разными атомами приведены в табл. 8.1. из этих данных видно, что энергии связей находятся в пределах от 100 до 1000 кДж/моль и зависят от природы соединяющихся атомов и от того, является ли связь одинарной. двойной или тройной.

Типичные значения длин связей находятся в пределах от 100 до 250 пм; только некоторые связи с участием атомов водорода оказываются короче 100 пм.

Наряду с энергией И длиной, важной характеристикой связи является ее полярность, с которой связан дипольный момент молекулы. Напомним, что в физике дипольный момент (мю) системы, состоящей из одинаковых по абсолютной величине положительного и отрицательного точечных нарядов (±q), находящихся на расстоянии r друг от друга, определяется как произведение заряда q на расстояние между ними r.

Чем больше дипольный момент двухатомной молекулы, тем больше полярность ковалентной связи. По традиции дипольные моменты молекул выражают во внесистемных единицах — Дебаях (Д). Дипольный момент гипотетической молекулы, в которой величина q равна заряду протона (атомной единице заряда), а расстояние между положительным и отрицательным зарядами — 100 пм, равен 4,8 Д. Обычно дипольный момент тем больше, чем больше разность элекхроотрицательностей атомов, образующих молекулу. Однако это правило соблюдается не всегда Молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов (Н2, О2, N2) имеют НУЛЕВОЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ.

Относительные значения энергий МО и исходных АО графически представляют в виде энергетических диаграмм молекулярных орбиталей. Для молекулы Н2 такая диаграмма показана на рис. 8.13. Поскольку при перекрывании 1s-орбиталей атомов водорода образуется сигма-связь, связывающую МО обозначают как сигма s, а разрыхляющую МО — как сигма s со звездочкой. Два электрона в молекуле Н2 занимают связывающую МО, что делает образование этой молекулы из атомов энергетически выгодным. Энергия связи в Н2 составляет 432 кДж/моль. Итак, при перекрывании двух АО образуются две МО — связывающая и разрыхляющая. Одна из них имеет энергию более низкую, чем энергии образующих ее исходных орбиталей, а вторая — более высокую. Этот вывод является абсолютно общим и не зависит от того, одинаковы (как в молекуле водорода) или различны энергии АО взаимодействующих атомов. Энергия связывающей орбитали всегда ниже, чем самая низкая из энергий взаимодействующих АО, а энергия разрыхляющей — выше, чем наиболее высокая из них. Поэтому химическая связь между атомами образуется, т. е. молекула может существовать, не распадаясь на образующие ее атомы, только в том случае, когда выигрыш энергии при заполнении связывающих МО преобладает над проигрышем из-за заполнения разрыхляющих МО.

Для характеристики устойчивости двухатомных молекул в методе молекулярных орбиталей пользуются понятием кратности связи п, которая вычисляется по формуле

n=Nсвяз.-Nразр./2

где Nсвяз. и Nразр. - число электронов на связывающих и разрыхляющих молекуляр ных орбиталях.

Предскажем при помощи энергетических диаграмм МО характеристики химических связей в ионах Н2+ и Н2 -, гипотетической молекуле He2 и гетероядерном ионе НеН+ (рис- 8.14 и 8.15, табл. 8.5). В частице Н2+ на связывающей МО есть только один электрон, поэтому энергия связи в ней почти вдвое меньше, чем в молекуле Н2.

В ионе Н2- два электрона располагаются на связывающей МО, тогда как третий занимает разрыхляющую МО. В итоге кратность связи в этой частице тоже равна 0,5. Однако три электрона в ионе Н2- сильно отталкиваются друг от друга, тогда как в Н2+ межэлектронного отталкивания нет. Поэтому, несмотря на одинаковую краткость связи в ионах Н2+ и Н2- , энергия связи в Н2- в 15 раз

меньше, чем в Н2. В гипотетической молекуле Не2 на связывающей и разрыхляющей МО находится по два электрона, поэтому никакого выигрыша энергии при сочинении атомов гелия не достигается и молекулы Не2 не должно существовать. Действительно, экспериментально такие молекулы не обнаружены. Однако известна частица Не2+, в которой разрыхляющая МО занята только одним электроном.

В двухатомных гетероядерных молекулах, т.е. образованных из разных атомов вклады атомных орбиталей в молекулярные неодинаковы и коэффициенты С1, и С2, а также С1 со звездочкой и С2 со звездочкой, в уравнениях Шредингера для связ. и разр. не равны друг другу. Если одна из АО дает основной вклад в первую МО, то во второй МО будет преобладать вклад другой АО, иначе говоря, если С1 > С2, то С1\* < С2\*. Основной вклад в связывающую МО всегда дает та из АО, энергия которой ниже, а в разрыхляющую — более высокая по энергии. В гетероядерном ионе НеН+ энергии 1s-орбиталей составляющих его атомов сильно различаются. У АО гелия она значительно ниже, и эта орбиталь участвует преимущественно в образовании связывающей МО, а у АО водорода — выше, поэтому она вносит вклад преимущественно в разрыхляющую МО. Для коэффициентов, с которыми данные АО входят в линейные комбинации, квантово-механический расчет дает следующие значения:

Буква в виде трезубца = 0,90\*фи гелия + 0,19\*фи водорода (связывающая МО)

Буква в виде трезубца = 0,65\*фи гелия - 1 >09\*фи водорода (разрыхляющая МО)

Поэтому связывающая МО в ионе НеН+ имеет лишь ненамного меньшую энергию, чем АО гелия, а разрыхляющая — ненамного большую, чем АО водорода. Малая величина дельта е объясняет невысокую энергию связи в этой частице. Таким образом, эффективность взаимодействия АО при образовании МО оп¬ределяется не только их перекрыванием, но и соотношением энергий. Чем сильне различаются энергии атомных орбиталей, тем незначительнее вклад АО с большей энергией в связывающую МО, а АО с меньшей энергией — в разрыхляющую МО и, соответственно, тем меньше величина дельта е. Расчеты показывают, что атомные орбитали практически не взаимодействуют друг с другом, если их энергии разли-чаются более чем на 20 эВ. По этой причине при построении энергетических диаграмм МО достаточно учитывать только валентные АО, поскольку внутренние opбитали с намного меньшей энергией не принимают участие в образовании химической связи. \\\\\Описание ковалентной связи методом молекулярных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей рассматривает молекулу как единое целое, а не как совокупность соединенных друг с другом атомов. В данном методе состояние каждого электрона молекулы определяется его собственной волновой функцией, учитывающей взаимодействие всех электронов и всех атомных ядер. Эти одноэлектронные волновые функции называют молекулярными орбиталямн (МО). По смыслу они аналогичны атомным орбиталям и их также можно найти, решив уравнение Шредингера. В молекуле, как и в атоме, распределение плотности веро-ятности нахождения электрона задается квадратом модуля МО.

Для молекулы, как и для многоэлектронного атома, получить точное решение уравнения Шредингера невозможно. Поэтому молекулярные орбитали (МО) находят с использованием различных приближений. Например, практика квантово-механических расчетов показала, что с хорошей точностью МО можно представить в виде линейных комбинаций орбиталей атомов, входящих в состав молекулы. Этот способ представления МО называют МО-ЛКАО. Молекулярные орбитали \|/, задаются в нем выражениями

Wi = ci\<P\ + Ci2(P2 + -+Cin(pn, ИЛИ (8.1)

тс tpu ф2, ... <рп - исходные атомные орбитали, а с$ - численные коэффициенты, учитывающие вклад каждой из АО в МО. Значения этих коэффициентов могут быть и положительными, и отрицательными, и равными нулю. В последнем случае говорят, что соответствующая АО не участвует в образовании данной МО.

При образовании молекул из атомов количество орбиталей не изменяется, т.е. число МО в молекуле равно общему числу АО всех входящих в ее состав атомов. Каждая молекулярная орбиталь обладает определенной энергией и электроны молекулы распределяются по МО в соответствии с теми же правилами, что и в атоме: условием наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда. Опишем с помощью метода молекулу водорода.два входящих в ее состав атома водорода имеют по одной 1s-AO, следовательно, при образовании молекулы должны возникнуть, две МО, являющиеся их линейными комбинациями — суммой и разностью АО.

Орбитали обоих атомов водорода в равной степени участвуют в образовании химической связи, поэтому коэффициенты С1 и С2, С1 разр. и С2 разр. в выражениях (8.2) и (8.3) должны быть одинаковы: С\ = Сг - С, и С\* - Сг = С\*.

Рассмотрим теперь, как распределена электронная плотность в молекуле если состояние электронов в ней описывается волновыми функциями Ф1 и Ф2 Для этого построим граничные поверхности этих МО (рис. 8.12).

Если электрон находится на орбитали щ9 то, как видно из рис. 8.12, он чаше оказывается в межъядерном пространстве. В этой области электрон притягивается одновременно обоими атомными ядрами, т. е. сильнее, чем в отдельном атоме, вследствие чего его энергия, т.е. энергия молекулярной орбитали оказывается меньше энергий исходных ls-AO на некоторую величину дельта е. Такая орбиталь называется связывающей.

Если же электрон занимает орбиталь щ2 описываемую волновой функцией (8.3), то в межъядерном пространстве он оказывается редко, а в плоскости, проходящей через середину линии связи, электронная плотность и вовсе равна нулю, поэтому энергия МО щ оказывается больше энергий исходных АО на ту же величину дельта е. Такая молекулярная орбиталь называется разрыхляющей, или антисвязывающей. Показать, что при образовании связывающей орбитали электронная плотность в межъядерном пространстве возрастает, а при образовании разрыхляющей - уменьшается можно и математически. Для этого запишем функции пространственного распределения плотности вероятности нахождения электронов, соответствующие молекулярным орбиталям щ1 и щ2. Как известно, электронная плотность в каждой точке пространства равна квадрату модуля иолновой функции.

l?l I2 в ^(Ра2 + <РЪ + 2<рй<ръ) (8,4)

l?2|2 = (С\*)2(<Ра2 + Рь2- Ъръ<рь) (8.5)

Квадраты ls-AO атомов На и Нь, <ра и , определяют электронную плотность в не 1паимодействующих друг с другом атомах водорода. Произведение (рк(ръ достигает максимума в области перекрывания АО <ра и <р\>, так как только там оба сомножителя заметно отличаются от нуля. Поэтому величина <р^ есть мера перекрывания этих АО в данной точке пространства. Из формул (8.4) и (8.5) следует, что при совпадении знаков перекрывающихся АО электронная плотность в межъядерном пространстве увеличивается, а если знаки АО разли¬чаются — уменьшается.

**41. Энергетические диаграммы МО молекул и ионов, образованных элемен¬тами 1-го периода**

Относительные значения энергий МО и исходных АО графически представляют в виде энергетических диаграмм молекулярных орбиталей. Для молекулы Н2 такая диаграмма показана на рис. 8.13. Поскольку при перекрывании 1s-орбиталей атомов водорода образуется сигма-связь, связывающую МО обозначают как сигма s, а разрыхляющую МО — как сигма s со звездочкой. Два электрона в молекуле Н2 занимают связывающую МО, что делает образование этой молекулы из атомов энергетически выгодным. Энергия связи в Н2 составляет 432 кДж/моль. Итак, при перекрывании двух АО образуются две МО — связывающая и разрыхляющая. Одна из них имеет энергию более низкую, чем энергии образующих ее исходных орбиталей, а вторая — более высокую. Этот вывод является абсолютно общим и не зависит от того, одинаковы (как в молекуле водорода) или различны энергии АО взаимодействующих атомов. Энергия связывающей орбитали всегда ниже, чем самая низкая из энергий взаимодействующих АО, а энергия разрыхляющей — выше, чем наиболее высокая из них. Поэтому химическая связь между атомами образуется, т. е. молекула может существовать, не распадаясь на образующие ее атомы, только в том случае, когда выигрыш энергии при заполнении связывающих МО преобладает над проигрышем из-за заполнения разрыхляющих МО.

Для характеристики устойчивости двухатомных молекул в методе молекулярных орбиталей пользуются понятием кратности связи п, которая вычисляется по формуле

n=Nсвяз.-Nразр./2

где Nсвяз. и Nразр. - число электронов на связывающих и разрыхляющих молекуляр ных орбиталях.

Предскажем при помощи энергетических диаграмм МО характеристики химических связей в ионах Н2+ и Н2 -, гипотетической молекуле He2 и гетероядерном ионе НеН+ (рис- 8.14 и 8.15, табл. 8.5). В частице Н2+ на связывающей МО есть только один электрон, поэтому энергия связи в ней почти вдвое меньше, чем в молекуле Н2.

В ионе Н2- два электрона располагаются на связывающей МО, тогда как третий занимает разрыхляющую МО. В итоге кратность связи в этой частице тоже равна 0,5. Однако три электрона в ионе Н2- сильно отталкиваются друг от друга, тогда как в Н2+ межэлектронного отталкивания нет. Поэтому, несмотря на одинаковую краткость связи в ионах Н2+ и Н2- , энергия связи в Н2- в 15 раз

меньше, чем в Н2. В гипотетической молекуле Не2 на связывающей и разрыхляющей МО находится по два электрона, поэтому никакого выигрыша энергии при сочинении атомов гелия не достигается и молекулы Не2 не должно существовать. Действительно, экспериментально такие молекулы не обнаружены. Однако известна частица Не2+, в которой разрыхляющая МО занята только одним электроном.

В двухатомных гетероядерных молекулах, т.е. образованных из разных атомов вклады атомных орбиталей в молекулярные неодинаковы и коэффициенты С1, и С2, а также С1 со звездочкой и С2 со звездочкой, в уравнениях Шредингера для связ. и разр. не равны друг другу. Если одна из АО дает основной вклад в первую МО, то во второй МО будет преобладать вклад другой АО, иначе говоря, если С1 > С2, то С1\* < С2\*. Основной вклад в связывающую МО всегда дает та из АО, энергия которой ниже, а в разрыхляющую — более высокая по энергии. В гетероядерном ионе НеН+ энергии 1s-орбиталей составляющих его атомов сильно различаются. У АО гелия она значительно ниже, и эта орбиталь участвует преимущественно в образовании связывающей МО, а у АО водорода — выше, поэтому она вносит вклад преимущественно в разрыхляющую МО. Для коэффициентов, с которыми данные АО входят в линейные комбинации, квантово-механический расчет дает следующие значения:

Буква в виде трезубца = 0,90\*фи гелия + 0,19\*фи водорода (связывающая МО)

Буква в виде трезубца = 0,65\*фи гелия - 1 >09\*фи водорода (разрыхляющая МО)

Поэтому связывающая МО в ионе НеН+ имеет лишь ненамного меньшую энергию, чем АО гелия, а разрыхляющая — ненамного большую, чем АО водорода. Малая величина дельта е объясняет невысокую энергию связи в этой частице. Таким образом, эффективность взаимодействия АО при образовании МО определяется не только их перекрыванием, но и соотношением энергий. Чем сильне различаются энергии атомных орбиталей, тем незначительнее вклад АО с большей энергией в связывающую МО, а АО с меньшей энергией — в разрыхляющую МО и, соответственно, тем меньше величина дельта е. Расчеты показывают, что атомные орбитали практически не взаимодействуют друг с другом, если их энергии различаются более чем на 20 эВ. По этой причине при построении энергетических диаграмм МО достаточно учитывать только валентные АО, поскольку внутренние opбитали с намного меньшей энергией не принимают участие в образовании химической связи.

**42. Энергетический диаграммы молекул 2 периода.** Молекулярные орбитали двухатомных гамоядерных молекул элементов 2-го периода.

У элементов 2-го периода валентными являются четыре орбитали — одна 2s и три 2р. Структура МО, образующихся в результате перекрывания АО s-типа, обcуждалась в предыдущем параграфе. Линейные комбинации 2р-орбиталей образуют молекулярные орбитали сигма- и пи-типа.

Отметим, что сгма,п-связывающая МО является не суммой, а разностью р-орбиталей двух атомов, так как только в этом случае р-орбитали имеют в области перекрывания одинаковый знак.

В двухатомных гомоядерных молекулах элементов 2-го периода из восьми валентных АО образуется восемь молекулярных орбиталей, четыре из которых принадлежат к сигма—типу, а четыре — к пи-типу. На энергетических диаграммах МО к обозначениям сима добавляют индекс, указывающий на атомные орбитали, которые дают основной вклад в их образование: сигма-s или сигма -р. Для МО пи-типа нижним индексом обозначают координатное направление, соответствующее перекрывающимся 2-р орбиталям (пи-у или ПИ-Z). Разрыхляющие орбитали помечают звездочкой.

При построении энергетических диаграмм учтем, что р(икс)-орбитали перекрываются в большей степени, чем орбитали рУ и рz Поэтому молекулярные орбитали сигма -р и сигма –р разрыхляющая сильнее различаются по энергии, чем те же самые по пи связи.

Кроме того, примем во внимание, что образование МО сигма-типа в молекулах элементов второго периода происходит с одновременным участием АО различного типа — 2s и 2рХ имеющих разную энергию. Каждая из них вносит свой вклад в образование всех сигма-МО, из-за чего на энергетической диаграмме эти МО распо¬ложены асимметрично относительно исходных АО s и р подуровней. Так, за счет "примеси" 2р-А0 энергия МО сигма -s понижается сильнее, чем повышается энергия МО сигма –s разрыхляющая, а вклад 2s-A0 увеличивает энергию молекулярной орбитали сигма-р настолько, что она оказывается больше, чем энергия МО пи –у и пи -z. Если разность энергий 2s- и 2р-подуровней взаимодействующих атомов велика, то можно считать, что одна пара МО сигма-типа образуется в результате перекрывания только двух 2s-AO с пренебрежимо малым участием 2рх орбиталей, а другая пара — в результате перекрывания двух 2рх-AO при минимальном вкладе 2s-орбиталей. Связывающие и разрыхляющие МО располагаются на ней симметрично относительно исходных АО.

Надо отметить, что такую большую разницу в энергиях 2s- и 2р-орбиталей имеют только два атома второго периода — кислород и фтор, соответственно 17,3 и 22,9 эВ. Поэтому энергетическая диаграмма, с большой разницей энергии 2s- и 2р- подуровней , подходит лишь для молекул 02 и F2- Однако использование для этих молекул схемы МО, приведенной до этого, также не является неправильным, так как не приводит к ошибкам ни при расчете кратности связи, ни при предсказании магнитных свойств О2 и F2. Схемы размещения электронов по МО двухатомных гомоядерных молекул элементов 2-го периода показаны на рис. 8.19, а в таблице 8.6 приведены некото¬рые характеристики этих молекул: кратность, длина и энергия связи.

Из представленных результатов видно, что метод молекулярных орбиталей гораздо лучше объясняет экспериментально установленные энергии связей в двухтомных гомоядерных молекулах 2-го периода, чем метод электронных пар. Так, крайне малая величина энергии связи в молекуле Ве2 хорошо согласуется с краткостью связи равной нулю, в то время как метод электронных пар позволяет предположить для этой молекулы формулу Ве=Ве с двойной связью между атомами.

Для молекулы В2 метод электронных пар дает формулу В=В, из которой следует ожидать очень высокую прочность молекулы. На самом деле, энергия связи в молекуле В2 невысока, что согласуется с предсказываемой для нее методом МО кратностью связи равной единице. Однако следует подчеркнуть, что между кратностью связи и ее энергией нет однозначной взаимосвязи энергии образования молекул В2 и Li2 различаются почти в 3 раза при одинаковой кратности связи. Помимо кратности, энергия связи зависит от эффективности перекрывания атомных орбиталей и от силы взаимного отталкивания электронов в молекуле. Именно взаимным отталкиванием 14 валентных электронов, сосредоточенных в небольшом объеме, объясняют низкую энергию связи и высокую реакционную способность молекулы F2. Метод молекулярных орбиталей объясняет также магнитные свойства молекул В2 и 02. Эти молекулы имеют неспаренные электроны и поэтому взаимодействуют с магнитным полем, Т. е. являются парамагнитными.

Наконец, используя энергетические диаграммы МО, достаточно просто прогнозировать уменьшение или увеличение энергии ионизации молекул по сравнению с энергиями ионизации составляющих их атомов. Напомним, что энергия ионизации приблизительно равна взятой с обратным знаком энергии орбитали - атомной или молекулярной, с которой удаляется электрон.

Например, в молекуле F2 верхние занятые пи разрыхляющие-МО имеют более высокую энергию, чем 2р-АО фтора, поэтому энергия ионизации этой молекулы меньше энергии ионизации атома. В молекуле N2 верхняя занятая сигма-МО лежит на энергетической диаграмме ниже, чем АО азота, соответственно для ионизации молекулы N2 требуется больше энергии, чем для ионизации атома азота. Измерения энергий ионизации молекул позволяют экспериментально проверять правильность теоретически рассчитываемых диаграмм МО.

**43. Двухатомные гетероядерные молекулы. Полярная связь в методе МО. несвязывающие молекулярные орбитали**

Строить диаграммы МО гетероядерных молекул намного сложнее, чем го¬моядерных, так как результат определяется не только условиями перекрывания АО, но и соотношением орбитальных энергий взаимодействующих атомов. Относительно просто такая задача решается в двух крайних случаях, которыми мы и ограничимся.

• Взаимодействующие атомы А и В близки по электроотрицательности и энергии их валентных АО различаются не очень сильно.

• Один из взаимодействующих атомов намного более электроотрицателен, чем другой, поэтому энергии всех валентных орбиталей первого атома значительно меньше, чем второго.

В первом случае получаются энергетические диаграммы МО, похожие на диаграммы двухатомных гомоядерных молекул. Примерами являются диаграммы для молекул СО и N0. В этих молекулах АО более электроотрицательного атома О имеют меньшую энергию, чем АО атомов С и N, и поэтому дают основной вклад в связывающие МО.

В молекуле СО электроны занимают четыре связывающих и одну раз¬рыхляющую МО, откуда следует, что кратность связи в этой молекуле равна (8-2)/2 = 3. Такая высокая кратность объясняет исключительно большую энергию связи в молекуле СО— самую большую среди всех известных двухатомных молекул. В молекуле N0 на связывающих орбиталях находится 8 электронов, а на раз рыхляюших 3, так что кратность связи в этой молекуле равна 2,5. Электрон, находящийся на разрыхляющей МО, легко отрывается (энергия ионизации N0 равна 9,3 эВ) и молекула превращается в катион N0+, кратность связи в котором равна 3, а энергия связи (1047 кДж/моль) больше, чем в молекуле N2 (942 кДж/моль).

В молекуле LН, в образовании химической связи принимают участие 1s орбиталь водорода и 2s-АО лития, а его 2р-орбитали имеют намного более высокую энергию и поэтому практически не участвуют в образовании связи Li-H. Opбиталь 1s атома водорода, энергия которой на 8,3 эВ меньше энергии 2s-АО лития дает наибольший вклад в сигма-МО. Поэтому электронная плотность в молекуле LН смещена в сторону атома Н, а сама молекула имеет значительный дипольный момент.

В молекуле HF энергия 2s-AO фтора на 29,2 эВ меньше энергии 1s-АО водорода, что полностью исключает возможность ее участия в образовании химической связи.

Орбитали 2ру и 2pz атома фтора (напомним, что направления у и z перпендикулярны линии связи) не перекрываются с 1s-АО водорода. Поэтому из них образуются МО, энергия которых практически равна энергии исходных 2р-АО и переход на них электронов не приводит ни к увеличению, ни к уменьшению энергии связи. Подобные молекулярные орбитали называют несвязывающими и обозначают на энергетических диаграммах буквой п.

Орбитали 2рх атома фтора и 1s атома водорода различаются по энергии ли на 6,3 эВ, поэтому они могут взаимодействовать друг с другом и их комбинации дают связывающую и разрыхляющую МО сигма-типа. Связывающая орбиталь образуется преимущественно из 2рх-AO фтора, а разрыхляющая - из 1s-АО водорода. Молекула HF тоже имеет дипольный момент, но, так как разность энергий перекрывающихся АО в ней меньше, чем в молекуле LiH, то и полярность связи тоже оказывается меньше, о чем говорят величины дипольного момента и эффективных зарядов атомов.

**44. Геометрия, Метод отталкивания электронных пар (метод Гиллеспи)**

Для построения энергетической диаграммы МО многоатомной молекулы необходимо заранее знать ее геометрическое строение. Обычно оно устанавливается экспериментально, но во многих случаях его можно очень просто предсказать. Такую возможность дает метод отталкивания электронных пар валентной оболочки, предложенный в 1957 г. Р. Гиллеспи.

В основе метода Гиллеспи лежит представление о том, что электроны или что более правильно, области повышенной электронной плотности в валентном окружении центрального атома должны располагаться в пространстве так, чтобы их взаимное отталкивание было наименьшим. Как нам известно, такие области соответствуют либо ковалентным связям, образуемым этим атомом, либо его неподеленным электронным парам. Поэтому можно сказать, что для ослабления межэлектронного отталкивания связи и неподеленные пары центрального атома должны располагаться на максимально возможном удалении друг от друга.

Конфигурации, обеспечивающие наименьшее взаимное отталкивание двух, трех, четырех, пяти и шести областей повышенной электронной плотности: 2-линейная, 3-равносторонний тругольник, 4-тетраэдр, 5-тригональная бипирамида, 6-октаэдр.

Например, в молекуле гидрида бора ВН3, наименьшее отталкивание трех областей повышенной электронной плотности, соответствующих связям В-Н, достигается при условии, что эти связи направлены к вершинам правильного треугольника.

В молекуле метана СН4 наименьшее отталкивание четырех областей повышенной электронной плотности (связей С-Н) достигается при их тетраэдрическом расположении вокруг центрального атома углерода. Следовательно, эта молекула должна иметь форму тетраэдра с направленными к его вершинам связями С-Н. Атом азота в молекуле аммиака NH3 окружают четыре области повышенной электронной плотности. Три из них соответствуют связям N-H и одна — неподеленной электронной паре. Как и в предыдущем примере, они должны быть направлены к вершинам тетраэдра. Однако ту вершину, которая занята неподеленной электронной парой, мы "не видим". Поэтому молекула аммиака имеет форму тригональной (т. е. треугольной) пирамиды с атомом азота в ее вершине и тремя атомами водорода - в основании.

Еще один пример — молекула диоксида углерода СО2. В ней имеются две двойные связи С=0 и, соответственно, две области повышенной электронной

плотности, каждая из которых образуется за счет двух электронных пар. Очевидно, что наименьшее их отталкивание достигается при линейном строении молекулы.

Теперь сформулируем порядок определения геометрии молекулы методом Гиллеспи.

- Сначала определяют число областей повышенной электронной плотности (п) в окружении центрального атома. Для этого подсчитывают число образуемых им связей, как одинарных, так и кратных, и число имеющихся у не¬го неподеленных электронных.

- Затем выбирают соответствующую числу п фигуру или многогранник. В центр этой фигуры или многогранника помещают центральный атом.

- Наконец мысленно удаляют у многогранника или фигуры те вершины, которые соответствуют неподеленным электронным парам, и получают наблюдаемую форму молекулы.

Рассмотрим еще несколько примеров.

В молекуле фосгена COCI2 атом углерода образует двойную связь с атомом кислорода и две одинарные - с атомами хлора. Так как неподеленных электронных пар у атома углерода в этой молекуле нет, число п равно трем и молекула имеет форму треугольника.

В нитрит-анионе NO2- атом азота образует связи с двумя атомами кислорода: на одну он расходует два своих валентных электронов, а на другую - один. У атома азота остается также неподеленная электронная пара, которая вместе с двумя связями образует три области повышенной электронной плотности, направленные к вершинам треугольника. В одной из них — неподеленная пара, не учиты¬ваемая при описании взаимного расположения атомов. Поэтому анион NO2- имеет угловую форму с валентным углом между связями N-O близким к 120 градусам. Вокруг центрального атома хлора в хлорат-анионе СlO3- располагаются три области электронной плотности, соответствующие трем связям С1-0, и одна неподеленная электронная пара. Поэтому этот ион имеет строение тригональной пирамиды, аналогичное строению аммиака.

Молекула пентахдорида фосфора PCI5 имеет форму тригональной бипирамиды, которую образуют пять связей P-CI.

Наилучшие результаты метод Гиллеспи дает при предсказании строения соединений непереходных элементов. Однако даже для них выполненные с его использованием прогнозы иногда оказываются ошибочными, хотя число таких ошибочных прогнозов и невелико. Например, молекула BaF2 по прогнозу должна иметь линейное строение, тогда как экспериментально определенный валентный угол в этой молекуле равен 100 градусов. Напротив, линейная молекула Li2О прогнозируется методом Гиллесии как угловая.

Геометрия многоатомных молекул определяет их полярность. Молекулы, имеющие форму правильной геометрической фигуры или правильного многогранника, всегда являются неполярными. Это связано с тем, что все смешения электронной плотности на каждой связи в сторону более электроотрицательного элемента компенсируют друг друга. Так, например, молекула PCI5 имеет форму правильного многогранника — тригональной бипирамиды и поэтому неполярна.

Если же молекула имеет форму неправильного многогранника или в правильном искажены некоторые углы, то она оказывается полярной. Например, свя¬зи P-Cl в трихлориде фосфора образуют тригональную пирамиду с атомом фос¬фора в вершине (неправильный многогранник), поэтому молекула PCI3 имеет дипольный момент.

**45. Ван-дер-ваальсовы силы**

(Очевиден механизм образования в-в с атомной или ионной связью: образование молекулярных орбиталей, приводящее к понижению потенциальной энергии с-мы в результате перехода электронов на более низко лежащие энергетические уровни, а также перераспределение электронной плотности, обусловливающее электростатическое притяжение между ионами.)

Однако возможно электростатическое притяжение и между нейтральными молекулами, вызванное силами Ван-дер-Ваальса.

1)ориентационное взаимодействие осуществляется между полярными молекулами, которые ориентируются так, чтобы сблизиться разноименными полюсами, результатом чего является притяжение между ними и понижение потенциальной энергии с-мы при их сближении-соединении

2)индукционное взаимодействие.если молекула не имеет постоянного дипольного момента, то он может в ней возникнуть, индуцироваться(наводиться) под воздействием другой, полярной, молекулы.

3)дисперсионное взаимодействие. В любой молекуле из-за того, что она представляет собой с-му с движущимися зарядами (ядрами, электронами), непрерывно возникают, перемещаются и исчезают так называемые мгновенные микродиполи. При сближении молекул их возникновение перестает быть полностью случайным, независимым; появляется некая согласованность в их образовании.

Таким образом, ванн-дер-ваальсовы обусловлены корреляцией(согласованием) движения электронов в соседних молекулах вследствие кулоновского взаимодействия. Они очень быстро ослабевают с увеличением расстояния между молекулами.относительный вклад каждого типа таких сил зависит в основном от 2-х св-в молекул: полярности(величины дипольного момента) и поляризуемости ( способности к более или менее легкому изменению относительного ространственного распределения зарядов внутри молекулы.)

**46. Зонное строение твердого тела.** Образование энергетических зон в кристаллах простых веществ и в со-единениях с ионным типом связи.

До сих пор мы рассматривали образование химической связи в молекулах, образованных из нескольких атомов. Однако немало веществ состоит не из молекул, а непосредственно из атомов или ионов. Химическую связь в кристаллах таких веществ описывают с помощью зонной теории, которая является развитием метода МО и рассматривает кристалл как одну очень большую молекулу.

///Атомные кристаллы

Представим себе, как образуется кристалл из атомов щелочного металла, каждый из которых имеет только одну валентную s-орбиталь и один электрон на этой орбитали. При соединении двух таких атомов образуются две молекулярные орбитали: связывающая, энергия которой меньше энергии исходных АО, и разрыхляющая, с более высокой энергией. Если соединяются три атома, то образуются три МО, если четыре — то четыре МО и т.д. В кристалле, состоящем из 1 моль атомов, должно образоваться 6,022\*10 орбиталей.

Видно, что в молекуле, состоящей из небольшого числа атомов, для перехода электрона на свободную орбиталь требуется довольно большая энергия. По мере того как число взаимодействующих атомов увеличивается, различие в энергиях МО становится все меньше, а при очень большом числе атомов можно сказать, что орбитали образуют практически непрерывную энергетиче¬скую зону. В соответствии с принципом наименьшей энергии электроны попарно занимают орбитали нижней половины зоны, оставив верхнюю половину свобод¬ной. Электроны, находящиеся в заполненной части зоны, при малейшем возбуждении могут переходить свободные орбитали с более высокой энергией. Вещества с частично заполненной электронами энергетической зоной хорошо проводят электрический ток, т.е. обладают высокой электропроводностью, и называются металлами.

Теперь рассмотрим более сложную ситуацию, возникающую в тех случаях, когда атом имеет несколько валентных орбиталей, как, например, атом углерода (2s и 2р) или алюминия (Зs и Зр). В зависимости от свойств соединяющихся атомов, и от типа образуемой ими кристаллической решетки, образующиеся МО кристалла могут слиться в единую энергетическую зону, а могут сформировать несколько отдельных зон.

При образовании кристалла из N атомов алюминия возникает едина зона, состоящая из 4N орбиталей, из которых 3/2N заполнены электронами, а остальные свободны. Поэтому алюминий является металлом с высокой электропроводностью.

Иную зонную структуру имеет кристалл алмаза. При соединении N атомов углерода образуются две зоны, каждая из которых состоит из 2N орбиталей. Так как у атома углерода есть четыре валентных электрона, легко подсчитать, что все уровни зоны, лежащей на энергетической диаграмме в области более низких энергий, полностью заполнены, а все уровни верхней зоны — свободны. Зона, занятая электронами, называется валентной зоной, а свободная — зоной проводимости. Между валентной зоной и зоной проводимости имеется так называемая запрещенная зона, в которой для электронов нет разрешенных энергетических стояний (т.е. МО). Поэтому для того чтобы приобрести подвижность электрон должен получить дополнительную энергию, превышающую «ширину» запрещенной зоны. В кристалле алмаза, например, эта «ширина» довольно велика и составляет примерно 5,5 эВ, поэтому алмаз является диэлектриком (изолятором).

Для того чтобы алмаз приобрел электропроводность, его надо либо облучать жестким ультрафиолетовым излучением, либо нагреть до температуры в несколько тысяч градусов, Кроме того, перенос электронов в зону проводимости может происходить под действием электрического поля очень высокой напряженности. В этом случае происходит явление, называемое пробоем диэлектрика.

Атом германия имеет такую же электронную конфигурацию, как и атом углерода, а кристаллическая структура германия подобна структуре алмаза. Поэтому в кристаллическом германии также образуются две отдельные зоны. Ширина запрещенной зоны у германия (0,66 эВ) намного меньше, чем у алмаза, и уже при комнатной температуре небольшое количество электронов (примерно один из 10 в 21степени) за счет теплового движения "забрасывается" из валентной зоны в зону проводимости. Этого оказывается достаточно для того, чтобы германий обладал заметной электропроводностью: она у него в 10 раз выше, чем у алмаза, хотя и в 10 раз меньше, чем у типичных металлов. Германий и ряд других веществ с не очень широкой (< 3 эВ) запрещенной зоной (Si, GaAs, PbS) называют полупроводниками.

Полупроводником является и серое олово — кристаллическая модификация, устойчивая при температурах ниже 14°С. Структура серого олова также аналогична структуре алмаза. Однако ширина запрещенной зоны в этом веществе столь ма¬ла (примерно 0,1 эВ), что уже при комнатной температуре из валентной зоны в зо¬ну проводимости переходит довольно большое количество электронов. Поэтому электропроводность серого олова лишь в 15 раз ниже, чем металлического белого олова — модификации, устойчивой при комнатной и более высоких температурах.

На примере серого и белого олова мы столкнулись с таким важным обстоятельством, что понятия "элементы-металлы" и "вещества, обладающие металлическими свойствами" нетождественны. Элементы-металлы могут образовывать простые вещества-полупроводники (серое олово), а элементы-неметаллы — вещества с металлическим типом химической связи. Например, углерод и мышьяк — элементы-неметаллы, однако образуемые ими простые вещества графит и серый мышьяк обладают электропроводностью металлического типа.

////Ионные кристаллы

Теперь рассмотрим строение энергетических зон в кристаллах, образовав-шихся из сильно различающихся по электроотрицательности атомов. Так как ор¬битальные энергии исходных атомов сильно различаются, то при перекрывании их АО возникают две отдельные зоны. Зона с низкой энергией (валентная) в основном состоит из орбиталей более электроотрицательных атомов, а зона с высокой энергией (зона проводимости) — из орбиталей менее электроотрицательных атомов.

В кристаллическом NaCl валентная зона полностью занята, а зона проводимости — свободна. Ширина запрещенной зоны в хлориде натрия довольно велика и составляет около 7 эВ. Поэтому кристаллический хлорид натрия, как и большинство других ионных веществ, является при комнатной температуре диэлектриком.

Расплавы ионных веществ (например, NaCl) проводят электрический ток. Однако электропроводность в этих случаях обусловлена подвижностью ионов, а не электронов.

///Структуры ковалентных, ионных и металлических кристаллов. Ковалентные, металлические и ионные радиусы атомов

Кристаллические структуры веществ с различным типом химической связи формируются в соответствии с разными принципами.

В атомном ковалентном кристалле число связей, образуемых каждым из атомов, обычно равно числу его валентных орбиталей. Например, в кристалле алмаза каждый атом углерода находится в тетраэдрическом валентном окружении, как и в молекулах насыщенных углеводородов. В кварце кристаллическом SiO2 каждый атом кремния образует четыре связи с атомами кислорода, а каждый атом кислорода - две связи с атомами кремния.

В ионных веществах каждый анион стремится иметь в своем окружении как можно больше катионов, а каждый катион - как можно больше анионов. Поэтому в ионных кристаллах число соседних противоионов всегда значительно превышает валентность или степень окисления соответствующего атома. Например, в кри¬сталле NaCl каждый анион Сl- окружен шестью катионами Na+ , а каждый катион натрия - шестью хлорид-ионами.

Наконец, в металлических кристаллах валентные электроны так слабо связаны с атомами, что структуру металла часто представляют как совокупность катионов, окруженных "газом" из почти свободных электронов. Поэтому в металлах атомы обычно располагаются так, чтобы при минимальном объеме кристалла расстояния между атомами были наибольшими. Иными словами, атому в таком кристалле выгоднее иметь много удаленных соседей, чем немного близких. Например, в кристаллической структуре а-железа (модификации, устойчивой при температурах ниже 769°С) каждый атом имеет восемь ближних соседей на расстоянии 248 пм и еще шесть более удаленных, расстояние до которых равно 287 пм. Такую же кристаллическую структуру имеют при стандартных условиях все щелочные металлы, барий, хром, молибден, ванадий и ряд других металлов.

Естественно, что расстояния между одними и теми же атомами в кристаллах с различным типом связи имеют разные значения. Например, в ковалентном кристалле серого олова длина связи Sn-Sn равна 280 пм, тогда как в металлическом кристалле белого олова кратчайшее межатомное расстояние составляет 302 пм. Поэтому для предсказания расстояний между атомами используют атомные радиусы различных типов — ковалентные, ионные и металлические. Эти радиусы являются расчетными величинами, определяемыми по уже известным межатомным расстояниям.

За ковалентный радиус атома принимают половину длины одинарной связи между одинаковыми атомами. Например, ковалентным радиусом атома водорода считают половину расстояния Н-Н в молекуле Н2 (37 пм), а ковалентным радиусом атома углерода — половину расстояния С-С в кристалле алмаза (77 пм). Вычисленная с использованием этих значений длина связи С-Н равна 114 пм, что неплохо совпадает с экспериментальной величиной (109 пм в молекуле СН4). Кратные связи короче одинарных, поэтому при расчете их длин либо вводят специальные поправки, либо используют особые значения ковалентных радиусов. Металлический радиус тоже определяют как половину кратчайшего межъядерного расстояния в металлическом кристалле. Металлические радиусы атомов всегда больше ковалентных.

Более сложным образом находят ионные радиусы. При присоединении электрона к нейтральному атому межэлектронное отталкивание в его валентной оболочке усиливается, поэтому радиус аниона больше ковалентного радиуса нейтрального атома. Напротив, размер утратившего электроны катиона меньше размера исходного атома. Поэтому считают, что при образовании ионного кристалла крупные анионы укладываются вплотную друг к другу, а остающиеся между ними пустоты заполняют катионы. Соответственно, за радиус аниона принимают половину кратчайшего межанионного расстояния, а за радиус катиона— разность между кратчайшим расстоянием анион-катион и радиусом аниона.

**47. Комплексы. Комплексные соединения** – соединения, обладающие рядом признаков:

1) В комплексах всегда можно выделить центральный атом и атомы окружения. Из суммы их зарядов складывается заряд комплекса (положительный [Co(NH3)6]2+, отрицательный [AlF6]3-, или нейтральный [PtCl2(NH2)2]).

2) Комплексные соединения образуются в результате соединения друг с другом обычных ионов и молекул, причем многоатомные ионы или молекулы входят в состав комплексных частиц целиком, с сохранением всех химических связей.

3) У центрального атома больше химических связей, чем предписывает ему его степень окисления или валентность.(в [Fe(CN)6]4- один ион железа2 окружен 6 цианид ионами)

4) Комплексные частицы в кристаллических веществах и растворах существуют как единое целое.

Комплексные соединения в природе: криолит Na3AlF6 содержит в составе ион [AlF6]3-, гемм, хлорофилл, витамин В-12 тоже комплексы. Комплексами являются многие ферменты. Комплексы применяются как катализаторы, пигменты, используются для выделения металлов из руд, разделения смесей. (к комплексам не относят двойные соли!!)

Основные понятия:

Комплексообразователь – центральный атом или ион в комплексных частицах ( обычно ион или атом металла, хотя бывает и неметалл( [SiF6]2-, [PCl6]-, [BF4]-. ))

Лиганды – нейтральные ионы или молекулы, связанные с комплексообразователем расположенные вокруг его (образуют его координационное окружение). Это молекулы или ионы, способные быть донорами электронных пар(атом, дающий ее – донорный атом). Лиганды бывают монодентатными(образуют одну координационную связь) и полидентатными(несколько, так как в них несколько донорных атомов)

Координационное число – количество связей, которые образует комплексообразователь с лигандами (чаще всего 6,4,2).

Образование комплексов в растворах и их устойчивость.

Комплексные соединения можно получать разными способами (например взаимодействием безводной соли Mg(ClO4)2 с аммиаком, при этом получается [Mg(NH3)6](ClO4)2). Однако с практической точки зрения наиболее интересно образование комплексов в водных растворах, содержащих ионы металла-комплексообразователя и лиганды. Энтальпии гидратации большинства катионов достаточно велики, поэтому молекулы воды прочно связаны с ионами металлов и их можно считать координированными лигандами. Такие гидратированные ионы называют аквакомплексами. Частицы, которые образуют с ионами металла более прочные связи, чем молекулы воды, способны вытеснять их из координационного окрхжения комплексообразователя. Процесс замещения происходит ступенчато, каждая ступень характеризуется соответствующей константой равновесия. Например:

1)[Ni(H2O)6]2+ + NH3 = [Ni(NH3)(H2O)52+] +H2O K=[Ni(NH3)(H2O)52+]/[Ni(H2O)62+][NH3]=590

2) [Ni(NH3)(H2O)52]+ + NH3= [Ni(NH3)2(H2O)4]2++ H2O K=[Ni(NH3)2(H2O)42+]/[ Ni(NH3)(H2O)52+ ][NH3]=170

3) [Ni(NH3)2(H2O)42+] + NH3= [Ni(NH3)3(H2O)3]2++ H2O K=[Ni(NH3)3(H2O)32+]/[ Ni(NH3)2(H2O)42+ ][NH3]=54

4) [Ni(NH3)3(H2O)32+] + NH3= [Ni(NH3)4(H2O)2]2++ H2O K=[Ni(NH3)4(H2O)22+]/[ Ni(NH3)3(H2O)32+ ][NH3]=16,6

5) [Ni(NH3)4(H2O)22+] + NH3= [Ni(NH3)5(H2O)]2++ H2O K=[Ni(NH3)5(H2O)2+]/[ Ni(NH3)4(H2O)22+ ][NH3]=5,4

6) [Ni(NH3)5(H2O)2+] + NH3= [Ni(NH3)6]2++ H2O K=[Ni(NH3)62+]/[ Ni(NH3)5(H2O)2+ ][NH3]=1,12

Константы Кi называются ступенчатыми константами образования комплекса(обычно чем больше номер константы, тем меньше ее значение).

Константа суммарного процесса )[Ni(H2O)6]2+ +6 NH3=[Ni(NH3)6]2++ H2O обозначается буквой ?(бета) и называется константой устойчивости комплекса. Она равна произведению всех ступенчатых констант. Но может считаться и по обычной формуле.

Константу устойчивости можно записать не только для комплекса, но и для любой стадии замещения воды иными лигандами.

Иногда в таблицах приводят константы нестойкости, которые являются константами равновесия реакций разрушения комплексов(замещение лигандов молекулами воды) они являются обратными по отношению к константам устойчивости.

**48. Химическая связь в комплексе.**

Молекулярные орбитали комплексных частиц – комбинация орбиталей комплексообразователя и лигандов. В зd переходных металлах валентными являются 3d- 4s- и 4p- атомные орбитали. Считается что у лигандов в образовании координационных связей участвует только одна орбиталь от каждого лиганда которая образует с ионом комплексообразователя сигма связь. Система координат берется так, что бы перекрывание орбиталей комплексообразователя и лигада было на осях x, y. z. Из девяти атомных орбиталей комплексообразователя эффективно перекрываются с орбиталями лигандов только 6: одна 4s-, три 4p-, и две 3d. Энергия орбиталей иона-комплексообразователя возрастают в следующей последовательности 4p>4s>3d. Перекрывание 4s- орбитали комплексообразователя и орбиталей лигандов дают одну связывающую и одну разрыхляющую сигма s орбитали. Перекрывание 4px, 4py и 4pz орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов 3 связывающие и 3 разрыхляющие сигма р орбитали. Перекрывание орбиталей лигандов с dx2-y2 и dz2 – две связывающие и две разрыхляющие сигма d орбитали. В результате из 15 атомных орбиталей комплексообразователя и лигандов получается 6 связывающих, 6 разрыхляющих и 3 несвязывающие молекулярных орбитали. Так как граничные поверхности 3d – орбиталей меньше чем у 4s- и 4p-, то 3d- орбитали меньше перекрываются с орбиталями лигандов и вносят меньший вклад в образование координационных связей. Поэтому в диаграмме сигма d связывающее молекулярные орбитали лежат выше таковых, образовавшихся с участием s и p орбиталей комплексообразователя и ниже тех же разрыхляющих. Заполнение электронами происходит по правилам Паули и Хунда.

Энергия расщепления

Если комплексообразователь имеет от 4 до 7 валентных электрона, то они могут распределяться по МО по-разному, занимая не только несвязывающие nd – орбитали, но и обладающие более высокой энергией сигма d разрыхляющие. Порядик заполнения этих МО определяется соотношением между энергией отталкивания электронов, находящихся на этой орбитали и разностью энергий орбиталей сигма d разрыхляющей и nd. Эта разность называется энергией расщепления и обозначается символом ?(дельта). Величина этой энергии зависит от свойств лигандов. У комплексов с лигандами сильного поля она велика, слабого поля – мала. последовательность лигандов по мере уменьшения вызываемой ими энергии расщепления – спектрохимический ряд лигандов. Если энергия расщепления меньше энергии отталкивания двух электронов, занимающих одну и ту же орбиталь, то им выгоднее сначала разместиться по одному на каждой из 5 nd и сигма d разрыхляющих орбиталей, а потом образовывать электронные пары. Если же она больше энергии отталкивания, электроны сначала попарно занимают все 3 несвязывающие nd орбитали, а потом начинают заполять разрыхляющие сигма d МО.

Комплексные частицы, для которых наиболее выгодным является состояние с наибольшим числом неспаренных электронов – высокоспиновые. Если же более устойчиво состояние со спаренными электронами – комплекс низкоспиновый.

**49. Реакции с комплексами. Химические реакции с участием комплексных частиц:**

-реакции замещения лигандов

-реакции с изменением степени окисления

-реакции в которые вступают координированные лиганды

1)реакции с замещением лигандов делятся на лабильные (проходят быстро) – комплексы никеля2, меди2, кобальта2 и непререходных металлов. И инертные(медленно или не протекают вообще)- октаэдрическские комплексы хрома3, кобальта3, рутения3, родия3, квадратные комплексы золота3 и платины2. Лабильность и инертность никак не связаны с устойчивостью[(Fe(CN)6]3- - устойчивый и инертный, а [Hg(CN)4]2- - устойчив и лабилен).обычно инертность обусловлена высокой энергией активации реакции замещения лиганда.

2)координированные лиганды оказывают значительное влияние на реакции с измненением степени окисления комплексообразователя(в более стабильных комплексах стабилизируют степень окисления комплексообразователя и уменьшают электродный потенциал соответствующей полуреакции). Так аквакомплекс Co3+ - сильный окислитель, а аммиачный комплекс не проявляет окислительных свойств.

3) реакции в которые вступают координированные лиганды – подобны тем которые протекают для них в свободном состоянии, но константы равновесия и скорости их протекания меняются. Так К равновесия[Al(H2O)6]3+ + H2O=[Al(OH)(H2O)5]2+ +H3O+ равна 7,9\*10-6 значительно больше константы переноса протона между двумя молекулами воды(10-14). Это объясняется смещением электронной плотности в координированной частице ( в данном случае в сторону комплексообразователя) и приобретением аквакомплексом кислотных свойств. Так аквакомплекс алюминия лишь немного более слабая кислота чем уксусная.

**50. Коллоидные системы.**

Коллоидными называются гетеромерные системы, в которых одно вещество (дисепресная фаза) равномерно распределено в другом (дисперсионная среда)размер частиц в коллоидных системах составляет 1-100нм. необходимым условием существования дисперсионных систем является отсутствие химического взаимодействия между компонентами. Коллоидные системы так же называют коллоидными растворами или золями, золи с водной диспенрсионной средой – гидрозолями. Устойчивость коллоидной системы, как правило, обусловлена тем, что частицы дисперсной фазы имеют одноименные электрические заряды и поэтому отталкиваются друг от друга. Методы получения коллоидных растворов делятся на 2 основные группы: диспергирование и конденсация. Методы диспергирования – измельчение крупных частиц до коллоидных размеров, конденсация – соединение молекул/атомов/ионов в коллоидные частицы.

Строение коллоидной частицы на примере Fe(OH)3.

{n(Fe(OH)3)\*mFe3+\*(3m-x)Cl-}в степени X+ xCl- , где n(Fe(OH)3) – ядро, mFe3+\*(3m-x)Cl-в степени X+ - абсорбционный слой, xCl – диффузный слой, {n(Fe(OH)3)\*mFe3+\*(3m-x)Cl-}в степени X+ - частица xCl- - мицелла. При условии что получали из Na(OH)+FeCl3.

Кристаллическая решетка частиц Fe(OH)3 не завершена и они стремятся достроиться ионами, входящими в ее состав. Но так как практически все ионы (OH)- израсходовались во время реакции, то достройка происходит за счет Fe3+. поэтому она приобретает положительный заряд. Заряженная частица притягивает к себе Cl- но с Fe3+ они образуют хорошо растворимое соединение и славо связываются с ее поверхностью. Частица при этом на теряет заряд и при сближении таких частиц они отталкиваются.

Разрушение коллоидных систем:

Если в коллоидный раствор добавить многозарядные ионы противоположные по знаку заряду коллоидных частиц, то они прочно соединяются с ними и компенсируют заряд. Тогда частицы могут соединяться друг с другом и начинается разрушение коллоидной системы – коагуляция.

Коллоидную систему можно разрушить и по-другому, например интенсивно перемешивая (кинетиеская энергия будет больше силы отталкивания).