

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет»**

**Факультет естественных наук**

**А. П. Чупахин**

**АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ  
НА ОСНОВЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ**

электронное учебно-методическое пособие для углубленного изучения неорганической химии в рамках экспериментальной площадки НГУ в Биотехнологическом лицее-интернате № 21 р.п. Кольцово

Новосибирск - 2013

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

Химики лучше других понимают, как устроен мир.

*Лайнус Полинг, Нобелевский лауреат*

**Химия** – это наука о веществе и его превращениях. Однако то же самое можно сказать и о физике. Химики имеют дело в основном с взаимопревращениями молекул; превращения вещества, при которых изменяется состав последнего, называются **химическими**. Объекты физики шире – всё вещество, от элементарных частиц до галактик, все излучения и поля. При этом для физика химические реакции минералообразования или природного фотосинтеза отличаются не очень существенно, они относятся к деталям строения и превращений на одном и том же уровне строения вещества – атомно-молекулярном. Геолог или биолог вряд ли согласятся с размещением важнейших для них процессов на одной классификационной «полке», а обыватель посчитает эти процессы совершенно разными. В то же время именно для химика очевидны как общность приведённых примеров, так и их специфика. Поэтому мы согласны с вынесенными в эпиграф к этой части словами известного физико-химика Лайнуса Полинга. И, конечно, основные законы химии и физики тесно связаны, а часто являются общими, так как относятся к одному объекту исследования – веществу, а природа не различает, кто её изучает – физик, химик, биолог или геолог.

Физическая химия как наука состоит из многих разделов (химическая термодинамика, кинетика, катализ, строение вещества и др.), каждый из которых подробно изучается в университете в качестве отдельных дисциплин. Здесь же излагаются только начальные сведения по физической химии, необходимые для успешного изучения современного курса неорганической и органической химии.

## 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Гипотеза атомизма скрепляет отрывочное эмпирическое знание химических наук в такой же мере, как уверенность во всеобщности общих законов природы и неискоренимости вещества.

*Д. И. Менделеев*

Современные представления о том, что физические и химические свойства веществ определяются электронным строением составляющих их атомов химических элементов, сформировались за достаточно короткий для истории период – два-три первых десятилетия XX в. До этого в физике существовала резкая граница между веществом и полями (излучением). Движение частиц вещества описывалось законами классической механики Ньютона: частицы характеризуются определенными значениями массы покоя  $m$ , скорости  $v$ , импульса  $mv$ , кинетической энергии  $mv^2/2$ , занимают в пространстве точно определенный объем. Излучение не имеет массы покоя, оно характеризуется непрерывно изменяющимися длиной волны  $\lambda$ , частотой  $\nu$  и т. д., его движение подчиняется волновой механике (способность к дифракции, интерференции и т. п.).

Открытие Дж. Дж. Томсоном в 1897 г. электрона и гипотеза М. Планка о **квантовом (т. е. дискретном)** характере излучения в 1900 г. вызвали пересмотр представлений о строении атомов, приведший к возникновению новой механики – квантовой, согласно которой не только излучения имеют квантовый характер (при определенных условиях проявляют свойства частиц), но и малые частицы могут проявлять свойства волны.

Создателями и разработчиками революционных для физики того времени представлений были многие выдающиеся личности: Н. Бор, А. Эйнштейн, Э. Шредингер, Л. де Бройль, В. Гейзенберг, В. Паули, П. Дирак, Э. Ферми и др. Некоторые фамилии, закрепившиеся в общепринятых теперь понятиях и терминах, еще встретятся читателю на страницах нашего пособия, однако его объем не позволяет углубляться в исторические аспекты.

## Атомное ядро. Изотопы

Я атом Вселенной, я вечно живу!

Н. А. Морозов

Согласно представлениям современной физики, вещество состоит из мельчайших элементарных частиц. Из них самыми стабильными и важными для химии являются три: положительно заряженные **протоны**, нейтральные **нейтроны**, отрицательно заряженные и гораздо более легкие **электроны**. Их важнейшие свойства приведены в табл. 1.1 (понятие **спин** будет определено в следующем разделе).

Таблица 1.1

Название, обозначение	Заряд		Масса		Спин, ед. $\hbar$
	отн. ед.	Кл	а. е. м.	кг	
Протон, $p$	+1	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	1,0073	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1/2
Нейтрон, $n$	0	0	1,0087	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1/2
Электрон, $e$	-1	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	0,00055	$9,11 \cdot 10^{-31}$	1/2

Элементарные частицы лишены индивидуальных черт, это универсальные «кирпичики», из которых строятся атомы всех химических элементов. В свою очередь, из атомов состоят все вещества (соединения) – от металлов и кристаллов алмаза до определяющих нашу индивидуальность молекул ДНК. Согласитесь, любопытно было бы узнать, где были, в составе какого вещества (или одиноко летели по черным просторам Вселенной?) атомы углерода или азота вашего организма пару миллиардов лет назад...

Вследствие ядерных сил, действующих на очень малых расстояниях (менее  $10^{-13}$  м), протоны и нейтроны могут объединяться в атомные ядра (экспериментально обнаружены Э. Резерфордом в 1911 г.). В свою очередь, положительно заряженные ядра и отрицательно заряженные электроны образуют удерживаемые вместе электрическими силами **атомы**. Хотя эти силы значительно слабее, они действуют на больших расстояниях, чем ядерные.

Как правило, атомные ядра и атомы – устойчивые образования, чтобы разрушить их, требуется затратить энергию. Ядерные силы превосходят электростатические на несколько порядков, поэтому для разрушения ядер требуется гораздо большая энергия (примерно 1 000 МэВ), чем для разрушения атомов (примерно 1 000 эВ). **Электронвольт** (эВ) – это энергия, получаемая электроном после прохождения разности потенциалов 1 В;  $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96,5 \text{ кДж/моль}$ . Соответственно при образовании ядер из элементарных частиц выделяется примерно на шесть порядков большая энергия, чем при образовании атомов из ядер и электронов.

Приблизительный размер атома  $10^{-10}$  м, или 1 Å. Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, имеет размер всего лишь примерно  $10^{-15}$  м и занимает только  $10^{-12}$  % объема атома, но содержит более 99,95 % массы атома. Большую часть пространства в атоме занимает **электронная оболочка**. В нейтральном атоме количества протонов и электронов равны, заряженный атом называют **ионом**.

Атом – это мельчайшая частица, в которой уже проявляются индивидуальные свойства вещества (но при уменьшении количества вещества атом – мельчайшая частица, еще сохраняющая индивидуальные свойства вещества). Этими индивидуальными свойствами обладают **химические элементы**.

Атомы разных химических элементов отличаются количеством протонов и могут быть пронумерованы. Первый по порядку – водород Н – состоит из одного протона и одного электрона, второй – гелий He – из двух протонов, двух электронов и двух нейтронов, и т. д. Количество протонов называют **атомным номером Z**; суммарное число протонов и нейтронов – **массовым числом A** (оно равно атомной массе, выраженной в а. е. м., округленной до целого числа). Многие элементы имеют атомы, отличающиеся по количеству нейтронов (и следовательно, **A**) – их называют **изотопами**.

Массовое число принято указывать при записи символа элемента в левом верхнем индексе, например  ${}^4\text{He}$  и  ${}^3\text{He}$  – изотопы гелия, содержащие два и один нейтрон в атоме соответственно. Для изотопов водорода приняты специальные символы  $\text{D} \equiv {}^2\text{H}$  и  $\text{T} \equiv {}^3\text{H}$ . Атомный номер указывается в левом нижнем индексе, и в принципе можно обойтись без символов элементов; вместо Н –  ${}_1\text{H}$ , вместо  ${}^2\text{H}$  –  ${}_1^2\text{H}$ , вместо  ${}^{13}\text{C}$  –  ${}_{6}^{13}\text{C}$ , вместо О –  ${}_8\text{O}$  и т. д. Однако исторически названия и символы

элементов часто связаны с известными именами или обстоятельствами, появились задолго до того, как было установлено строение атома, и стали неотъемлемой частью химии.

Ядра некоторых изотопов нестабильны и превращаются в другие ядра с выделением энергии (радиоактивный распад), но здесь это явление не рассматривается.

### Двойственная природа электрона. Квантовые числа

Всюду движенье внес электрон...  
Сил превращенье – жизни закон!

*Н. А. Морозов*

Свойства микрочастиц, к которым принадлежат и электроны, таковы, что иногда они ведут себя как мельчайшие частицы (размер электрона в таких ситуациях много меньше размера атомного ядра), а иногда – как волна, которая может при движении огибать препятствия, интерферировать и т. п. Электроны в атоме нагляднее всего рассматривать как почти ограниченные в пространстве атома «стоячие волны» или не имеющие точно очерченных границ облака, в которых распределена (делокализована) **электронная плотность**, т. е. масса и заряд электрона. Из-за волновой природы (число волн на каждой «орбите», т. е. при том или ином движении электрона, должно быть целым) все свойства электронов в атоме полностью определяются набором из четырех чисел, называемых **квантовыми числами**. Возможные значения и взаимосвязь квантовых чисел друг с другом следуют из математического описания свойств электрона в атоме, что было впервые сделано в 1926 г. австрийским физиком Э. Шредингером, предложившим и решившим соответствующее уравнение.

**Главное квантовое число  $n$**  – целое, положительное, изменяется от 1 до бесконечности, определяет энергию электрона в атоме.

**Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число  $l$**  – целое, положительное, определяет момент импульса электрона в атоме и, что особенно важно для химии, форму электронного облака. Разрешенные значения  $0 \leq l \leq n - 1$ .

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  – целое, определяет ориентацию момента импульса электрона, связано с магнитными свойствами электрона. Разрешенные значения  $-l \leq m_l \leq l$ , т. е.  $m_l$  пробегает  $2l + 1$  значений (1 для  $l = 0$ , 3 для  $l = 1$ , 5 для  $l = 2$  и т. д.). Магнитное квантовое число связывают с вращением электрона вокруг ядра.

**Спиновое квантовое число  $m_s$** , равно  $-1/2$  или  $+1/2$  и определяет **спин** электрона – специфическое свойство, характерное только для микрочастиц; иногда его связывают с вращением электрона вокруг своей оси; проекция спина электрона принимает значения  $(\pm 1/2)\hbar$ , где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка.

## Атомные орбитали. Энергетические уровни

Но где-то на пределах скорости,  
Где бешена частиц сумятица,  
Ворочается зверь искусственный;  
Ворчит, себе добычи ищет он,  
Зверь механический, бесчувственный,  
Детально вымерен и высчитан.

Л. Мартынов.

Каждому электрону в атоме можно приписать набор четырех квантовых чисел ( $n, l, m, m_s$ ), который полностью описывает состояние электрона. Состояние электрона в атоме без учета спина получило название **атомная орбиталь (АО)**, т. е. АО однозначно задается значениями трех квантовых чисел ( $n, l, m$ ). Важно понять, что электрон обязательно находится в некотором состоянии, иначе – занимает некоторую атомную орбиталь и не может быть в каких-либо иных состояниях, кроме описываемых наборами ( $n, l, m$ ). Образно говоря, электрон в атоме обязательно «живет» на АО, он может, в принципе, переходить с одной АО на другую, но никогда не может оказаться «между» орбиталями! Атомная орбиталь, т. е. конкретные значения ( $n, l, m$ ), задает значения энергии, импульса и других свойств электрона.

Значения энергии для соответствующих АО называют **энергетическими уровнями  $E_n$** , графическое изображение энергетических уровней – энергетическими диаграммами (на энергетических диаграммах имеется только вертикальная ось – энергии). Хотя из перечисленных выше взаимосвязей между квантовыми числами видно, что количество АО бесконечно, набор АО дискретен – квантовые числа  $n, l, m$  целые и изменяются дискретно. Соответственно имеется набор разрешенных значений энергии электрона в атоме  $E_n$ . Остальные значения энергии запрещены.

Чем больше значение  $n$ , тем дальше располагается электрон от ядра и тем слабее к нему притягивается и, следовательно, тем выше энергия электрона на соответствующей орбитали (иногда говорят об энергии самой орбитали, что не совсем точно, так как орбиталь – абстрактное понятие, и без электрона не обладает ни энергией, ни другими физическими характеристиками). Электроны с одинаковым значением  $n$  называют **электронным слоем**.

Для атомных орбиталей с различными  $l$  в химии приняты следующие обозначения:

цифровое	0	1	2	3	4	и т. д.
буквенное	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	и т. д.

Из соотношений между  $n, l$  и  $m$  следует, что первому (ближайшему к ядру) слою соответствует одна АО (1, 0, 0) или  $1s$ ; для  $n = 2$  существуют четыре АО: одна  $2s$ -орбиталь (2, 0, 0) и три  $2p$ -орбитали (2, 1, -1), (2, 1, 0) и (2, 1, 1). Третий слой включает 9 различных АО и т. д. Таким образом, существует  $n^2$  орбиталей для слоя с соответствующим  $n$ .

Атомные орбитали с различными значениями  $l$  отличаются симметрией (формой) распределения электронной плотности, или, как говорят для большей наглядности, пространственной формой электронных облаков, что имеет важнейшее значение для понимания геометрии молекул.

Форма электронных облаков показана на рис. 1.1. Для  $s$ -орбиталей они сферические, электронная плотность постоянна по всем направлениям. Облака  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -орбиталей вытянуты вдоль осей  $x, y, z$  соответственно, их электронная плотность убывает до 0 при изменении направления до экваториальной плоскости, их количество равно трем, так как для  $l = 1$  возможны три значения  $m$ , равные -1, 0 и 1. Форма  $3d$ -орбиталей еще сложнее, их количество равно пяти, они различны по симметрии:  $3dzx, 3dyz, 3dx^2 - y^2$  эквивалентны,  $3dz^2$  и  $3dx^2 - y^2$  отличаются от них. Еще сложнее семь  $f$ -орбиталей и т. д. Симметрия АО с одинаковыми  $l$  одинакова для всех  $n$  ( $2p_x$ -,  $3p_x$ -,  $4p_x$ -АО вытянуты вдоль координатной оси  $x$ ).

Ограничений сверху на квантовые числа нет, но далее мы увидим, что состояния с большими  $n$  и  $l$  не представляют интереса для химии, и вряд ли вы найдете где-нибудь сведения о форме  $g$ -АО. Важнее состояния с минимальной или несколько большей энергией. Изменение числа  $m$  влияет на энергию только в магнитном поле.

Состояние атома с минимальной энергией называется **основным**, все остальные – **возбужденными**.

Итак, электрон в атоме «детально вымерен и высчитан» – все его возможные состояния можно пронумеровать и охарактеризовать четверкой чисел, три из которых целые, а одно имеет всего два возможных значения. Поразительно, что при этом природа запрещает наличие в атоме хотя бы двух одинаковых (лучше и точнее сказать – находящихся в одинаковом состоянии) электронов! Это фундаментальное свойство электрона называется **принципом Паули**: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел. Подчеркнем, что из него не известно исключений.

Это эквивалентно тому, что на одной атомной орбитали может размещаться не более двух электронов с разными спиновыми числами – такую орбиталь называют **заполненной**, электроны на ней – **спаренными**. Орбиталь, содержащая один электрон, называется **полузаполненной** (частично заполненной), электрон – **неспаренным**. Незаполненная электронами орбиталь называется **вакантной**.

Еще раз напомним условность терминологии: АО – не орбита, по которой вращается электрон, как Земля вокруг Солнца, не некоторое пространство вокруг ядра, в котором «размещается» электрон, а абстрактное понятие, три значения ( $n, l, m$ ), полностью характеризующие энергию и другие свойства электрона. Но сложившаяся терминология именно такова: говорят о нахождении электронов на АО, заселении орбиталей электронами и т. п.

Количество электронов на энергетическом уровне с данным  $l$  обозначают индексом справа вверху от символа АО. Убедитесь самостоятельно, рассмотрев все допустимые значения квантовых чисел, что всего в атоме может находиться не более двух электронов с  $n = 1$  (единственное разрешенное значение  $l = 0$  и  $m = 0$ ); не более восьми электронов для  $n = 2$ ; не более восемнадцати для  $n = 3$ ; и вообще не более  $2n^2$  для произвольного  $n$ . Максимальное количество электронов с определенным  $l$  для каждого электронного слоя составляет  $ns^2$ ,  $np^6$  ( $n \geq 2$ ),  $nd^{10}$  ( $n \geq 3$ ),  $nf^{14}$  ( $n \geq 4$ ) и т. д.

Вернемся к важнейшей для химии характеристике электрона – его энергии. Уточним термины: в химии энергия атома – это почти всегда энергия его электронов. Энергия движения атома как целого (тепловая) гораздо меньше электронной и поэтому обычно никак не сказывается на химических превращениях, а энергия атомного ядра гораздо больше, но ядра остаются неизменными при химических реакциях. Химические превращения – это процессы с участием электронов.

Для того чтобы «оторвать» от нейтрального атома электрон, требуется затратить энергию. Энергия процесса  $A \rightarrow A^+ + e$  называется **энергией (потенциалом) ионизации** и равна разнице энергий между невзаимодействующими покоящимися на бесконечном расстоянии друг от друга  $A^+$  и электроном – с одной стороны, и покоящимся атомом  $A$  – с другой. Численно эта величина варьируется примерно от 4 эВ для атомов щелочных металлов до 24,6 эВ для гелия. Естественно, что энергия отрыва второго и последующих электронов будет еще больше, и чтобы до «основания», т. е. до ядра и электронов, «разобрать» атом с не слишком большим  $Z$ , потребуется от нескольких сотен до нескольких тысяч электронвольт. За ноль энергии принимают именно энергию невзаимодействующих покоящихся ядра и электронов, так что энергия любого электрона в атоме отрицательна.

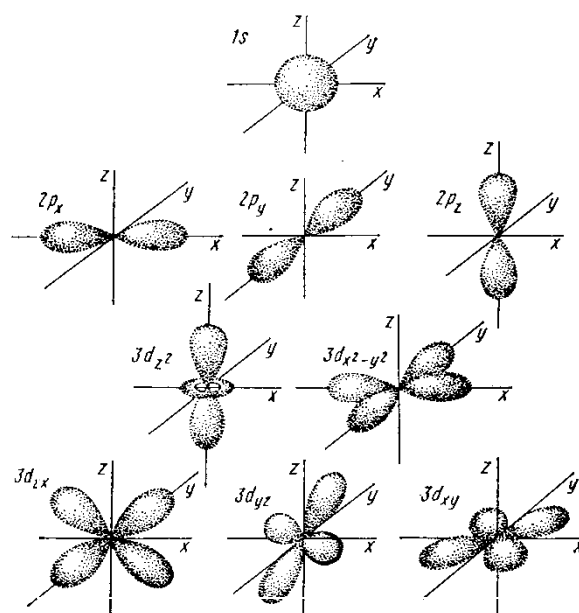
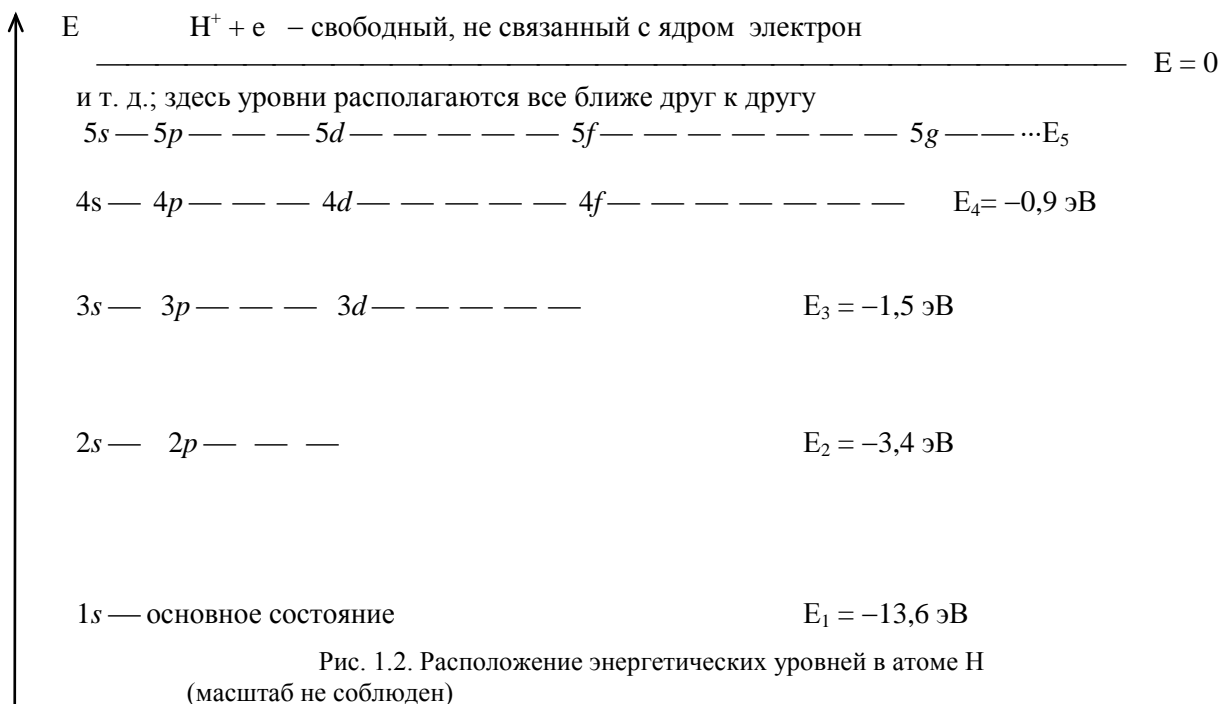


Рис 1.1. Схема распределения электронной плотности в пространстве для  $1s$ -,  $2p$ - и  $3d$ -электронов (указана только ориентация)

В атоме водорода электрон один, электронная энергия и энергия атома – полные синонимы. Энергетическая диаграмма атома водорода приведена на рис. 1.2. Энергия ионизации равна 13,6 эВ. Основное состояние – электрон на 1s-АО. Если энергию электрона в атоме (любом, не только водорода) увеличить извне (например, облучая атом электромагнитным излучением – «светом»), то может произойти переход электрона на АО с большей энергией, если разница в энергии этих уровней будет удовлетворять условию  $\Delta E = h\nu$ , где  $\nu$  – частота падающего света.



Далее отдельно рассмотрим **одноэлектронные частицы**, такие как  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$  и т. д., и **многоэлектронные**. Казалось бы, что кроме атома  $H$ , остальные одноэлектронные частицы не представляют особого интереса для химии, и это так. Но, не разобравшись в этом простом случае, трудно будет понять закономерности электронного строения реальных, многоэлектронных атомов и ионов.

В одноэлектронных частицах имеется только одно взаимодействие – притяжение электрона к ядру, и уравнение Шредингера решается точно. Энергия электрона зависит только от  $n$  и не зависит от  $l$  и остальных квантовых чисел. Электрон в атоме  $H$  на орбиталях  $(2, 0, 0)$ , т. е.  $2s$ , и  $(2, 1, 0)$  т. е.  $2p$ , имеет одинаковую энергию (располагается на том же энергетическом уровне). Последовательность увеличения энергии для одноэлектронных частиц проста, понятна и красива:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p \dots$$

и т. д. (рис. 1.2), причем разница в энергии между соседними электронными слоями уменьшается с возрастанием  $n$ .

При больших  $n$  энергетические уровни практически сливаются – впрочем, эти состояния не представляют интереса: что на  $2011s$ -АО, что на  $2012s$ -АО электрон практически не связан с ядром, это почти свободный электрон.

Строго говоря, изложенное описание состояния электрона, полностью характеризуемого набором четырех квантовых чисел  $(n, l, m, s)$ , относится именно и только к одноэлектронным частицам. Взаимное влияние (отталкивание) электронов в атоме приводит к ряду важных для химии последствий, без представления о которых трудно правильно воспринимать многие физико-химические явления, связанные с электронным строением атомов.

В многоэлектронных частицах каждый из электронов притягивается к ядру и отталкивается от других электронов. Математическое описание поведения электронов в многоэлектронных частицах резко усложняется, и решить эти уравнения даже для двухэлектронных частиц ( $He$ ,  $Li^+$  и др.), не говоря о более сложных, удастся лишь приближенно. И как это часто бывает, физики перенесли простую модель (одноэлектронное описание) на более сложные (многоэлектронные) системы, к которым, вообще говоря, оно неприменимо. Но поскольку одноэлектронное

приближение – атомные орбитали, задаваемые четверкой  $(n, l, m, s)$ , – очень простое и красивое, его распространяют и на многоэлектронные частицы. Однако за эти упрощения приходится расплачиваться.

Первым следствием является то, что взаимное отталкивание уменьшает силу притяжения каждого электрона к ядру. Это понятно из такого качественного примера. В некоторый момент времени на одной прямой могут оказаться ядро и два электрона, причем один из электронов окажется между ядром и вторым электроном. Естественно, что второй электрон будет притягиваться к ядру слабее, чем без помех со стороны других электронов. Явление взаимного ослабления притяжения электронов к ядру называют экранированием: хотя реальный заряд ядра равен  $Z$ , но электроны в многоэлектронных частицах притягиваются к ядру так, как будто его «эффективный» заряд  $Z^* < Z$ . Вот почему электрон в одноэлектронном ионе  $\text{He}^+$  сильнее притягивается к ядру, чем электроны в атоме  $\text{He}$ , и на энергетической диаграмме выше располагаются энергетические уровни  $\text{He}$  (рис. 1.3).

Второе – взаимное отталкивание электронов различно для электронов с разными  $n$  и  $l$ . Оно проявляется тем больше, чем дальше от ядра располагается электрон и чем больше электронов участвуют в экранировании.

Энергия и  $2s$ -, и  $2p$ -электронов в атоме  $\text{He}$  выше по сравнению с одноэлектронным уровнем  $E_2$ . Однако так как  $2p$ -электроны в среднем располагаются дальше от ядра, чем  $2s$ -электроны, то для них экранирование больше и  $2p$ -уровень поднимается на диаграмме выше относительно одноэлектронной энергии  $E_2$ , чем уровень  $2s$ . Именно поэтому не только в атоме гелия, но и в любых других многоэлектронных частицах  $E_{2p} > E_{2s} > E_2$ ,  $E_{3d} > E_{3p} > E_{3s} > E_3$  и т. д. Поскольку с увеличением  $n$  расстояние между соседними одноэлектронными уровнями уменьшается, различная величина эффекта экранирования для АО с разными  $n$  и  $l$  приводит к тому, что энергетические уровни многоэлектронных (т. е. реальных) частиц начиная с  $3d$  начинают «наезжать» друг на друга и  $3d$ -уровень оказывается выше, чем  $4s$ -уровень,  $4d$ - выше, чем  $5s$ - и т. д. Это, третье по нашей нумерации следствие влияния взаимного отталкивания электронов в атоме на положение энергетических уровней, пожалуй, самое неприятное для восприятия расположения энергетических уровней в многоэлектронных частицах.

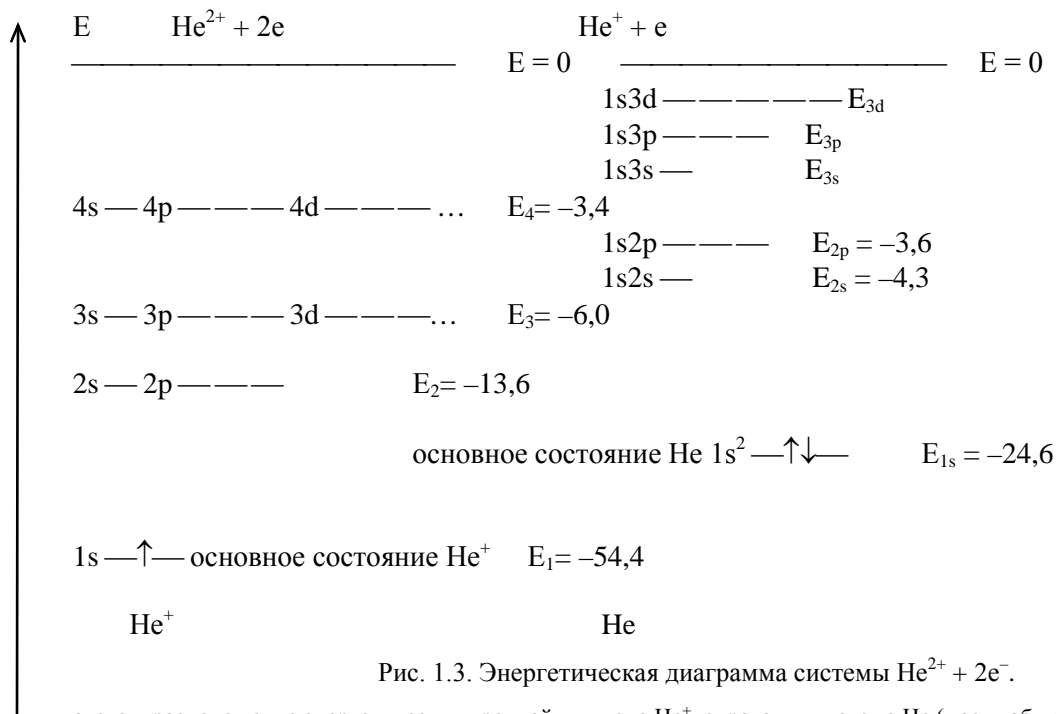
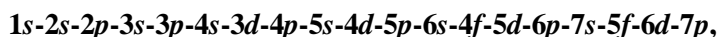


Рис. 1.3. Энергетическая диаграмма системы  $\text{He}^{2+} + 2e^-$ .

слева – расположение энергетических уровней для иона  $\text{He}^+$ , справа – для атома  $\text{He}$  (масштаб не соблюден, все значения энергии – в эВ)

В итоге, как установлено экспериментально, энергия АО для нейтральных атомов в основном состоянии возрастает в следующей последовательности:





которую нужно просто запомнить, так как, в отличие от одноэлектронного случая, никакого глубокого физического смысла эта последовательность не несет. Вместо этой последовательности можно запомнить эмпирическое **правило  $n + l$** : энергия АО возрастает в порядке увеличения суммы  $n + l$ , а при одном и том же значении этой суммы ниже располагаются уровни с меньшим  $n$ . Отметим близость энергий следующих АО:  $E_{3d} \approx E_{4s}$ ,  $E_{4d} \approx E_{5s}$ ,  $E_{4f} \approx E_{5d} \approx E_{6s}$ ,  $E_{5f} \approx E_{6d} \approx E_{7s}$ .

Еще более запутывает четкую одноэлектронную модель то, что эффект экранирования зависит от количества электронов и их расположения по АО для одного и того же атома. В результате этого, как будет показано ниже, расположение энергетических уровней для нейтральных атомов и их ионов в некоторых случаях отличается и может отличаться даже расположение уровней для одной и той же частицы в основном и возбужденных состояниях.

И все же отмеченные нами недостатки не перечеркивают достоинств переноса одноэлектронного описания на многоэлектронные системы: простота (четыре квантовых числа, минимум энергии, принцип Паули и правило Гунда – и все!), полное совпадение электронных конфигураций с экспериментально установленными, позволившее обосновать Периодическую систему (ПС), построенную Д. И. Менделеевым (1834–1907) в 1869 г. из анализа закономерных изменений свойств с увеличением атомной массы – ради этого можно запомнить правило  $n + l$ . Возможно, в будущем найдут более адекватное описание многоэлектронных систем – на основе не четырех квантовых чисел, а пяти (такие серьезные попытки уже есть), или какое-либо иное.

Изложенные всего на десяти страницах простые исходные положения необходимы и достаточны для того, чтобы вывести из электронного строения атомов все разнообразие известных химических элементов, объединенное в ПС.

### Электронные конфигурации атомов в основном состоянии

Быть может, эти электроны –  
 Миры, где пять материков,  
 Искусства, знания, войны, троны  
 И память сорока веков!...  
 Их меры малы, но все та же  
 Их бесконечность, как и здесь...

В. Брюсов

Заполнение орбиталей электронами происходит согласно двум основополагающим законам природы – **принципу наименьшей энергии** и **принципу Паули**.

Согласно первому принципу, заселение АО электронами начинается с орбитали, имеющей самую низкую энергию ( $1s$ ), затем последовательно заполняются остальные АО, по мере повышения их энергии.

Основным состоянием одноэлектронных частиц будет состояние с  $n = 1$  и  $l = 0$ , т. е. электрон на  $1s$ -орбитали.

Электроны в атоме подчиняются также **правилу Гунда**, гласящему, что заселение АО электронами происходит таким образом, чтобы при выполнении принципов минимума энергии и Паули суммарный спин атома был максимальным (правило Гунда справедливо только для нейтральных атомов и ионов непереходных элементов в основном состоянии).

Совокупность заполненных (полностью или частично) атомных орбиталей называется **электронной конфигурацией** частицы.

Электронные конфигурации  $H 1s^1$ ,  $He 1s^2$ ,  $Li 1s^2 2s^1$ ,  $Be 1s^2 2s^2$ ,  $B 1s^2 2s^2 2p^1$  для основных состояний приведены здесь в виде символов. По правилу Гунда, у атома С должна быть в основном состоянии конфигурация  $1s^2 2s^2 2p_x^1 p_y^1$  с суммарным спином 1 для валентных электронов (левая схема рис. 1.4), а не  $1s^2 2s^2 2p_x^2$  с суммарным спином 0 (правая), которую нужно рассматривать как одну из возможных возбужденных конфигураций углерода.



Рис. 1.4. Схема квантовых ячеек для атома С

Схемы в виде квантовых ячеек более информативны и понятнее при овладении материалом, из них наглядно видно заполнение АО: какие заполнены полностью, какие частично, количество неспаренных электронов. Именно поэтому на начальном этапе изучения рекомендуется при записи электронных конфигураций использовать такую схему и лишь затем, по мере накопления опыта, переходить к символьной записи (хотя во многих случаях и символьная запись дает однозначное описание состояния электронов в атоме). Для формы изображения квантовых ячеек строгих правил нет.

Итак, попробуем коротко и популярно, но все же достаточно близко к современным научным представлениям описать, как устроен атом. Вокруг очень маленького, но тяжелого положительно заряженного ядра (заряд  $Z^+$ ), размещаются легкие отрицательно заряженные электроны – электронная оболочка – представляющая собой электронное облако, не имеющее четких границ, так что с некоторой вероятностью электрон может оказаться сколь угодно далеко от ядра. Но в основном электроны для каждого  $n$  находятся на примерно одинаковом расстоянии от ядра, так что, хотя и условно, можно выделить слои электронной плотности, однако внутри слоя электроны с меньшими  $l$  в среднем размещаются ближе к ядру и существует перекрывание этих слоев. Перекрывание тем больше, чем больше  $n$ . При этом состояние каждого электрона строго регламентировано четверкой квантовых чисел, определяющих энергию и другие характеристики электрона. Электроны ближайшего к ядру слоя большую часть времени проводят близко к ядру, прочно связаны с ядром и не принимают участия в химических превращениях. Химические свойства зависят от внешних – валентных электронов. Перейдем к конкретному рассмотрению взаимосвязи электронного строения и физико-химических свойств сначала отдельных атомов, а затем и веществ.

### Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Свойства простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов только потому, что свойства простых и сложных тел сами составляют результат свойств элементов, их образующих.

*Д. И. Менделеев*

В соответствии с изложенными в предыдущем разделе представлениями элементы с  $Z$  от 1 до 10 имеют в основном состоянии электронные конфигурации, сведенные в табл. 1.2. Длинная и короткая формы Периодической системы элементов показаны на с. 11 и 12.

**Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)**

Периоды	Группы элементов																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	( <sub>1</sub> H)																<sub>1</sub> H	<sub>2</sub> He
2	<sub>3</sub> Li	<sub>4</sub> Be											<sub>5</sub> B	<sub>6</sub> C	<sub>7</sub> N	<sub>8</sub> O	<sub>9</sub> F	<sub>10</sub> Ne
3	<sub>11</sub> Na	<sub>12</sub> Mg											<sub>13</sub> Al	<sub>14</sub> Si	<sub>15</sub> P	<sub>16</sub> S	<sub>17</sub> Cl	<sub>18</sub> Ar
4	<sub>19</sub> K	<sub>20</sub> Ca	<sub>21</sub> Sc	<sub>22</sub> Ti	<sub>23</sub> V	<sub>24</sub> Cr	<sub>25</sub> Mn	<sub>26</sub> Fe	<sub>27</sub> Co	<sub>28</sub> Ni	<sub>29</sub> Cu	<sub>30</sub> Zn	<sub>31</sub> Ga	<sub>32</sub> Ge	<sub>33</sub> As	<sub>34</sub> Se	<sub>35</sub> Br	<sub>36</sub> Kr
5	<sub>37</sub> Rb	<sub>38</sub> Sr	<sub>39</sub> Y	<sub>40</sub> Zr	<sub>41</sub> Nb	<sub>42</sub> Mo	<sub>43</sub> Tc	<sub>44</sub> Ru	<sub>45</sub> Rh	<sub>46</sub> Pd	<sub>47</sub> Ag	<sub>48</sub> Cd	<sub>49</sub> In	<sub>50</sub> Sn	<sub>51</sub> Sb	<sub>52</sub> Te	<sub>53</sub> I	<sub>54</sub> Xe
6	<sub>55</sub> Cs	<sub>56</sub> Ba	<sub>57</sub> La*	<sub>72</sub> Hf	<sub>73</sub> Ta	<sub>74</sub> W	<sub>75</sub> Re	<sub>76</sub> Os	<sub>77</sub> Ir	<sub>78</sub> Pt	<sub>79</sub> Au	<sub>80</sub> Hg	<sub>81</sub> Tl	<sub>82</sub> Pb	<sub>83</sub> Bi	<sub>84</sub> Po	<sub>85</sub> At	<sub>86</sub> Rn
7	<sub>87</sub> Fr	<sub>88</sub> Ra	<sub>89</sub> Ac**	<sub>104</sub> Rf	<sub>105</sub> Db	<sub>106</sub> Sg	<sub>107</sub> Bh	<sub>108</sub> Hs	<sub>109</sub> Mt	<sub>110</sub> Ds	<sub>111</sub> Rg	<sub>112</sub> Cn	<sub>113</sub> Uun	<sub>114</sub> Uuq	<sub>115</sub> Uup	<sub>116</sub> Uuh	<sub>117</sub> Uus	<sub>118</sub> Uuo
	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>	p <sup>1</sup>	p <sup>2</sup>	p <sup>3</sup>	p <sup>4</sup>	p <sup>5</sup>	p <sup>6</sup>
	s		d										p					

\*Лантаноиды

<sub>58</sub> Ce	<sub>59</sub> Pr	<sub>60</sub> Nd	<sub>61</sub> Pm	<sub>62</sub> Sm	<sub>63</sub> Eu	<sub>64</sub> Gd	<sub>65</sub> Tb	<sub>66</sub> Dy	<sub>67</sub> Ho	<sub>68</sub> Er	<sub>69</sub> Tm	<sub>70</sub> Yb	<sub>71</sub> Lu
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

\*\*Актиноиды

<sub>90</sub> Th	<sub>91</sub> Pa	<sub>92</sub> U	<sub>93</sub> Np	<sub>94</sub> Pu	<sub>95</sub> Am	<sub>96</sub> Cm	<sub>97</sub> Bk	<sub>98</sub> Cf	<sub>99</sub> Es	<sub>100</sub> Fm	<sub>101</sub> Md	<sub>102</sub> No	<sub>103</sub> Lr
------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

**Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (короткая форма)**

ПЕРИ-ОДЫ	ГРУППЫ										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1 (H) водород 1.01							1 H водород 1.01	2 He гелий 4.00		
2	3 Li литий 6.94	4 Be бериллий 9.01	5 B бор 10.81	6 C углерод 12.01	7 N азот 14.01	8 O кислород 16.00	9 F фтор 19.00	10 Ne неон 20.18			
3	11 Na натрий 22.99	12 Mg магний 24.31	13 Al алюминий 26.98	14 Si кремний 28.09	15 P фосфор 30.97	16 S сера 32.07	17 Cl хлор 35.45	18 Ar аргон 39.95			
4		20 Ca кальций 40.08	21 Sc скандий 44.96	22 Ti титан 47.88	23 V ванадий 50.94	24 Cr хром 52.00	25 Mn марганец 54.94	26 Fe железо 55.85	27 Co кобальт 58.93	28 Ni никель 58.69	
		29 Cu медь 63.55	30 Zn цинк 65.38	31 Ga галлий 69.72	32 Ge германий 72.59	33 As мышьяк 74.92	34 Se селен 78.96	35 Br бром 79.90	36 Kr криптон 83.80		
5	37 Rb рубидий 85.47	38 Sr стронций 87.62	39 Y иттрий 88.91	40 Zr цирконий 91.22	41 Nb ниобий 92.91	42 Mo молибден 95.94	43 Tc технеций [99]	44 Ru рутений 101.07	45 Rh родий 102.91	46 Pd палладий 106.42	
	47 Ag серебро 107.87	48 Cd кадмий 112.41	49 In индий 114.82	50 Sn олово 118.71	51 Sb сурьма 121.75	52 Te теллур 127.60	53 I йод 126.90	54 Xe ксенон 131.29			
6	55 Cs цезий 132.91	56 Ba барий 137.33	57 La лантан 138.91	72 Hf гафний 178.49	73 Ta тантал 180.95	74 W вольфрам 183.85	75 Re рений 186.21	76 Os осмий 190.2	77 Ir иридий 192.22	78 Pt платина 195.08	
	79 Au золото 196.97	80 Hg ртуть 200.59	81 Tl таллий 204.38	82 Pb свинец 207.2	83 Bi висмут 208.98	84 Po полоний [209]	85 At астат [210]	86 Rn радон [222]			
7	87 Fr франций [223]	88 Ra радий [226]	89 Ac актиний [227]	104 Rf резерфордий [261]	105 Db дубний [262]	106 Sg сигборгий [266]	107 Bh борий [264]	108 Hs хассий [269]	109 Mt мейтнерий [268]	110 Ds дармштадтий [269]	

* Ce 58 церий 140.12	Pr 59 празеодим 140.91	Nd 60 неодим 144.24	Pm 61 прометий [145]	Sm 62 самарий 150.36	Eu 63 европий 151.96	Gd 64 гадолиний 157.25	Tb 65 тербий 158.93	Dy 66 диспрозий 162.50	Ho 67 гольмий 164.93	Er 68 эрбий 167.26	Tm 69 тулий 168.93	Yb 70 иттербий 173.04	Lu 71 лютеций 174.97
** Th 90 торий 232.04	Pa 91 протактиний [231]	U 92 уран 238.03	Np 93 нептуний [237]	Pu 94 плутоний [244]	Am 95 америций [243]	Cm 96 кюрий [247]	Bk 97 берклий [247]	Cf 98 калифорний [251]	Es 99 эйнштейний [254]	Fm 100 фермий [257]	Md 101 менделевий [258]	No 102 нобелий [255]	Lr 103 лоуренсий [256]

Графическое изображение ПС – таблица из 7 или 10 строк и 8 столбцов (короткая форма, с. 12). В длинной (развернутой) форме ПС 18 столбцов по количеству международных групп и 7 строк по количеству периодов (с. 11).

Каждому элементу, в порядке возрастания  $Z$ , отводится в ПС свое место (буквально – своя «клетка»), где рядом с символом элемента приводятся атомный номер, средняя атомная масса для природного содержания изотопов, иногда конфигурация валентных электронов и другая информация.

Каждому элементу, в порядке возрастания  $Z$ , отводится в ПС свое место (буквально – своя «клетка»), где рядом с символом элемента приводятся атомный номер, средняя атомная масса для природного содержания изотопов, иногда конфигурация валентных электронов и другая информация.

Таблица 1.2

Электронная конфигурация атомов 1-го и 2-го периодов

Z	Элемент	Электронная конфигурация	Размещение электронов на АО					Число неспаренных электронов
			1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	
1	H	1s <sup>1</sup>	↑					1
2	He	1s <sup>2</sup>	↑↓					0
3	Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	↑↓	↑				1
4	Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	↑↓	↑↓				0
5	B	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	↑↓	↑↓	↑			1
6	C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	↑↓	↑↓	↑	↑		2
7	N	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
8	O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
9	F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1
10	Ne	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

У  ${}_1\text{H}$  и  ${}_2\text{He}$  электроны заполняют только первый электронный слой ( $n = 1$ ). Для элементов от 3 до 10 (от  ${}_3\text{Li}$  до  ${}_{10}\text{Ne}$ ) заполняется второй слой, относительно второго первый слой (полностью заполненный) оказывается **внутренним**. Внутренние электроны находятся очень близко от ядра, прочно связаны с ним и поэтому не участвуют в химических превращениях. Для химии важны электроны внешнего (как показано далее, для  $d$ - и  $f$ -электронов – и предвнешнего) слоя, называемые **валентными**.

Заполнение электронами АО элементов с  $Z$  от 11 до 18 (от Na до Ar) происходит аналогично элементам с  $Z$  от 3 до 10, только при полностью заполненном втором (внутреннем) электронном слое происходит последовательное заполнение АО третьего, валентного, слоя, так что электронные конфигурации меняются от  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  для Na до  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  для Ar, периодически пробегая те же самые комбинации квантовых чисел, что и для элементов с атомным номером, отличающимся на 8. Логично, что последовательности элементов от 1 до 2, от 3 до 10, от 11 до 18 назвали **периодами** (первым, вторым, третьим соответственно). Графически периоды занимают горизонтальные строки в длинной форме ПС.

Казалось бы, в третьем периоде должно быть не 8, а  $18 = (2 + 6 + 10)$  элементов вследствие появления  $3d$ -АО. Это действительно могло бы быть так, если бы не изменение относительного расположения энергетических уровней  $3d$ -АО и  $4s$ -АО. Взаимное отталкивание находящихся в одном слое  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ -электронов различно, а энергии  $ns$ ,  $(n-1)d$ ,  $(n-2)f$ -электронов близки, и поэтому энергия  $4s$ -электронов оказывается ниже, чем  $3d$ , и десять элементов, у которых происходит последовательное заполнение  $3d$ -АО, – это элементы четвертого периода, с  $Z$  от 21 до 30, от Sc,  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ , до Zn,  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ . А начинается четвертый период с  ${}_{19}\text{K}$ ,  $[\text{Ar}] 4s^1$  и

${}_{20}\text{Ca}$ ,  $[\text{Ar}]4s^2$ , здесь использована сокращенная форма записи электронной конфигурации,  $[\text{Ar}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

Далее вы можете сами потренироваться в построении ПС. Четвертый период закончится  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2 4p^6$ . Пятый также включает 18 элементов: два  $s$ -элемента, Rb и Sr, десять  $d$ -элементов (от Y до Cd), шесть  $p$ -элементов (от In до Xe).

В шестом и седьмом периодах заполняются  $4f$ - и  $5f$ -АО соответственно. Эти  $f$ -элементы выделяют в два отдельных **семейства лантаноидов** и **актиноидов** (вообще-то в них должно быть, по логике заполнения АО, по 14  $f$ -элементов, но в них включают по 15 элементов, так как фактическая электронная конфигурация La  $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ , а не предсказанная  $[\text{Xe}]4f^1 6s^2$ ). Таких исключений из правил заполнения в ПС встречается еще около десятка. Самое важное – металлы подгруппы IB (Cu, Ag, Au), у которых фактически имеются электронные конфигурации  $(n-1)d^{10}ns^1$ , а не «теоретические»  $(n-1)d^9ns^2$ . Исключения связаны с тем, что энергии  $(n-2)f$ ,  $(n-1)d$  и  $ns$ -электронов мало различаются, а заполненные и полузаполненные подуровни ( $d^{10}$ ,  $f^4$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ) обладают повышенной устойчивостью.

Элементы с одинаковой электронной конфигурацией объединяют в **группы (подгруппы)** (табл. 1.3). В табл. 1.3 арабскими цифрами приведена современная международная нумерация групп, римскими – традиционная. В традиционной форме Периодической таблицы восемь групп подразделяют на главные (A) и побочные (B) подгруппы.

В главные подгруппы входят  $s$ - и  $p$ -элементы (имеющие валентные либо только  $s$ -электроны, либо  $s$ - и  $p$ -), называемые **непереходными**. В побочные подгруппы относят  $d$ - и  $f$ -элементы. Эти элементы называются **переходными**. Все переходные элементы – металлы.

Таблица 1.3

Размещение элементов по подгруппам в ПС

Группа	Подгруппа	Валентные электроны	Элементы
1	IA	$ns^1$	$({}_1\text{H}) {}_3\text{Li} - {}_{87}\text{Fr}$
2	IIA	$ns^2$	${}_4\text{Be} - {}_{88}\text{Ra}$
3	IIIB	$(n-1)d^1 ns^2$	${}_{21}\text{Sc} - {}_{89}\text{Ac}$
4	IVB	$(n-1)d^2 ns^2$	${}_{22}\text{Ti} - {}_{104}\text{Ku}$
5	VB	$(n-1)d^3 ns^2$	${}_{23}\text{V} - {}_{105}\text{Ns}$
6	VIB	$(n-1)d^4 ns^2$	${}_{24}\text{Cr} - {}_{106}\text{Э}$
7	VIIB	$(n-1)d^5 ns^2$	${}_{25}\text{Mn} - {}_{107}\text{Э}$
8	VIIIB (элементы триад)	$(n-1)d^6 ns^2$	${}_{26}\text{Fe} - {}_{108}\text{Э}$
9		$(n-1)d^7 ns^2$	${}_{27}\text{Co} - {}_{109}\text{Э}$
10		$(n-1)d^8 ns^2$	${}_{28}\text{Ni} - {}_{110}\text{Э}$
11	IB	$(n-1)d^{10} ns^1$	${}_{29}\text{Cu} - {}_{79}\text{Au}$
12	IIB	$(n-1)d^{10} ns^2$	${}_{30}\text{Zn} - {}_{80}\text{Hg}$
13	IIIA	$ns^2 np^1$	${}_5\text{B} - {}_{81}\text{Tl}$
14	IVA	$ns^2 np^2$	${}_6\text{C} - {}_{82}\text{Pb}$
15	VA	$ns^2 np^3$	${}_7\text{N} - {}_{83}\text{Bi}$
16	VIA	$ns^2 np^4$	${}_8\text{O} - {}_{84}\text{Po}$
17	VIIA	$ns^2 np^5$	$({}_1\text{H}) {}_9\text{F} - {}_{85}\text{At}$
18	VIIIA	$ns^2 np^6$	${}_2\text{He} - {}_{86}\text{Rn}$

В **короткой** форме ПС объединяют в один столбец элементы главной и соответствующей побочной подгрупп, причем элементы **триад** (групп 8–10 или подгруппы VIIIB) помещают в один, восьмой, столбец, и столбцов получается восемь. Но начиная с 4-го периода в каждом из первых семи столбцов оказывается по два элемента, один – из главной, второй – из побочной подгрупп. Получится, что  $s$ - и  $p$ -элементы (**непереходные**) разрываются десятью  $d$ -элементами, которые из-за этого названы **переходными** (от  $s$ - к  $p$ -элементам). При этом приходится каждый ряд размещать в двух строках. Например, в первом ряду  $d$ -элементов элементы от  ${}_{21}\text{Sc}$  до  ${}_{28}\text{Ni}$  оказываются в 4-й строке, а  ${}_{29}\text{Cu}$  и  ${}_{30}\text{Zn}$  – в пятой. У каждой формы записи ПС есть свои достоинства и недостатки, но длинная форма точнее отражает электронное строение атома.

Семейства лантаноидов и актиноидов обычно помещают отдельно, вне таблицы ПС. Самая логичная форма представления ПС (**сверхдлинная**) включает семейства  $f$ -элементов в саму

таблицу, которая насчитывает тогда  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$  столбца, как и должно быть, и 7 строк по числу периодов, но такая форма неудобна для типографского воспроизведения.

В природе не обнаружено элементов с  $Z > 92$ , называемых *трансурановыми* (кроме следовых количеств  ${}_{93}\text{Np}$  и  ${}_{94}\text{Pu}$ ), а также практически не встречаются технеций  ${}_{43}\text{Tc}$ , прометий  ${}_{61}\text{Pm}$ , астат  ${}_{85}\text{At}$  и франций  ${}_{87}\text{Fr}$ . Эти элементы получены искусственным путем, с помощью ядерных реакций. Однако их электронное строение и физико-химические свойства полностью соответствуют изложенным закономерностям ПС.

Ядра некоторых природных изотопов ( ${}^{14}\text{C}$ ,  ${}^{235}\text{U}$  и др.) и всех искусственно полученных неустойчивы, эти изотопы радиоактивны. При  $Z > 92$  становятся неустойчивыми все ядра, причем чем больше  $Z$ , тем неустойчивее. Современные физические методы исследования позволяют регистрировать буквально единичные ядра таких элементов, полученных в ускорителях при условиях, далеких от нормальных; времена жизни таких частиц составляют доли секунды. Новые элементы (если можно считать такими по 1–2 полученных ядра, живущих миллисекунды) синтезируют иногда по несколько изотопов в год, поэтому трудно точно сказать, на каком элементе обрывается сегодня ПС. Но вряд ли пока можно говорить о химии этих элементов как таковой. К настоящему времени известно 118 элементов, 255 устойчивых и около 1500 радиоактивных изотопов. Синтез новых элементов и изотопов не выявил каких-либо отклонений от изложенных закономерностей электронного строения атомов. Так что можно смело размещать  ${}_{106}\text{Э}$  в подгруппу VIВ,  ${}_{107}\text{Э}$  – в VIIВ,  ${}_{108}\text{Э}$  – в VIIIВ и т. п.

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.

### СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Чем глубже и подробнее мы узнаем свойства вещества и его строение, тем увереннее может действовать химик в своих синтезах.

*Н. Н. Семёнов, Нобелевский лауреат*

Если протоны и нейтроны благодаря ядерным силам образуют атомные ядра, ядра и электроны вследствие электромагнитных сил – атомы, то следующий уровень структурирования материи более разнообразен.

Как известно, вещества бывают *газообразные, жидкие и твердые*. Газообразные состоят из почти свободных, не взаимодействующих молекул, образованных из атомов. В разных жидких и твердых (конденсированных) веществах силы взаимодействия объединяют различные структурные единицы – атомы, ионы или молекулы, в зависимости от их конкретной природы.

Атомы могут объединяться в *молекулы* или *кристаллы* (жидкости); молекулы, в свою очередь, – в *кристаллы* или *полимеры* (высокомолекулярные соединения). Природа сил, объединяющих в одно целое (молекулу, кристалл или полимер) структурные единицы (атомы, ионы или молекулы), электромагнитная, но конкретные детали реализации таких взаимодействий различны, что будет рассмотрено в разделе «Нековалентные взаимодействия».

Полимеры содержат очень большое количество (не менее  $10^3$ ) повторяющихся структурных единиц – *мономеров*, которые тоже состоят из нескольких атомов. Формально кристаллы также можно считать полимерами, но для них в идеализированном случае характерна идеальная пространственная периодичность (повторяемость) по всем трем направлениям и точно определенная температура плавления, чего чаще всего не бывает у полимеров. И главное – мономеры в полимерах соединены реальными, локализованными ковалентными химическими связями, что реализуется лишь для некоторых кристаллов неорганических соединений (кварц  $\text{SiO}_2$ , силикаты, алюмосиликаты и некоторые др.).

Общим во всех случаях является то, что вследствие некоторых взаимодействий (сил) из простых структурных единиц образуются более сложные, и при этом общая энергия системы уменьшается. Такие взаимодействия, скрепляющие в единое целое молекулы, полимеры, кристаллы, жидкости, принято называть *химической связью*. Взаимодействия, приводящие к образованию связей между частицами, разделяют на два класса – *ковалентные* и *нековалентные*.

## Ковалентная 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

**Ковалентные химические связи** обычно образуются при обобществлении принадлежащих первоначально разным атомам неспаренных электронов с различными спинами:  $A\uparrow + \downarrow B = A\uparrow\downarrow B$ , 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**.

В возникшей молекуле состояние обоих электронов меняется: они утрачивают свою принадлежность к А или В и принадлежат в равной степени обоим атомам – обобществляются (используется еще термин «перекрывание электронных облаков») и с большей вероятностью локализируются в пространстве между А и В, 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 молекуле 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, 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; также существует основное и возбужденные электронные состояния и соответствующие энергетические уровни, возможны переходы электронов между этими уровнями).

Здесь использована **электронная формула**  $A\cdot\cdot B$  (обобществлённые электронные пары, т. е. ковалентные связи, обозначаются парой точек « $\cdot\cdot$ » или « $:\cdot$ », расположенной между связанными атомами, а неподелённые электронные пары – парой точек около соответствующего атома). В **структурных формулах** каждая ковалентная связь (т. е. СП) обозначается черточкой, направление которой не несёт смысловой нагрузки и выбирается из удобства изображения (рис. 2.1).

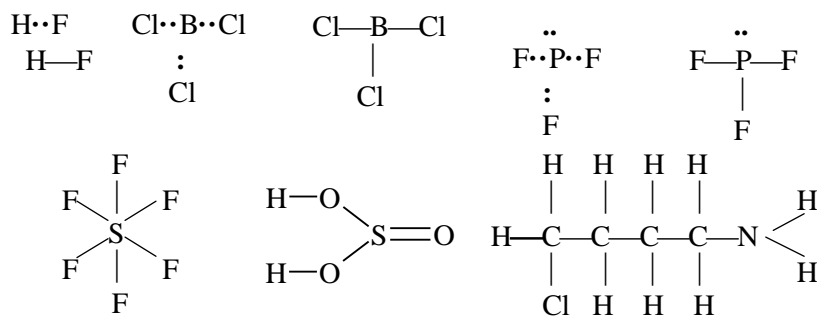


Рис. 2.1. Электронные и структурные формулы

Неподелённые пары в структурных формулах указываются не всегда, а только в тех случаях, когда их наличие по каким-то причинам существенно. 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. 2.1). Однако существуют и другие устойчивые электронные конфигурации атомов в молекулах, например: шесть (три СП у бора в  $BCl_3$ ), десять (четыре СП и одна НП у серы в гипотетической молекуле  $H_2SO_3$ ), двенадцать (шесть СП у серы в  $SF_6$ ), четырнадцать (семь СП у иода в  $IF_7$ ), шестнадцать электронов (восемь СП у ксенона в  $XeO_4$ ).



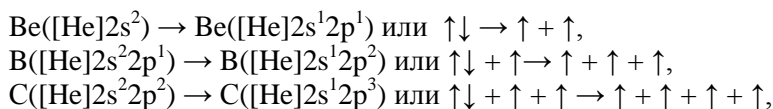
В зависимости от их электронной конфигурации атомы способны образовывать разное количество химических связей, то есть проявлять разную **ковалентность**. Это понятие является более строгим, чем ранее используемое понятие валентности.

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 –  $\text{H}_2\text{S}$ , 2:2 = 1:1 –  $\text{H}_2\text{S}_2$ , 2:3 –  $\text{H-S-S-S-H}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  и т. д., например 2:37, но в любом случае атомное соотношение H: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 С и Н. Так что любые **молекулярные** соединения – дальтониды.

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. 1.2, количество неспаренных электронов для основного состояния равно валентности элементов для Li (1), N (3), O (2) и F (1). Характерная валентность элементов Be (2), B (3), C (4) объясняется образованием возбужденного состояния атомов с двумя, тремя или четырьмя неспаренными электронами соответственно:



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.

Для некоторых элементов 3-го и последующих периодов аналогично достигается увеличение ковалентности от трех до пяти у P, 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.

Здесь не происходит нарушения принципа наименьшей энергии. Как подробно разобрано выше, взаимное расположение  $3d$  и  $4s$ -уровней не является раз и навсегда определенным для любых состояний атома; в основном состоянии ниже расположен  $4s$ -уровень; но в возбужденных состояниях иное взаимное влияние электронов, уровни меняются местами, и ниже оказывается  $3d$ -уровень (это вообще характерно для всех  $(n-2)f$ -,  $(n-1)d$ -,  $ns$ -уровней).

Однако 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. Вследствие этого атом N образует не более трех ковалентных связей по обменному механизму (в соединениях типа  $\text{HNO}_3$  – четыре связи для иона  $\text{N}^+$ ), атом O – не более двух, F – не более одной.

Электронные конфигурации ионов (для заряда не более 3–4 единиц) подчиняются тем же закономерностям, что и для нейтральных атомов (за исключением катионов  $d$ - и  $f$ -элементов!). Так, электронная конфигурация иона  $\text{N}^+$ , имеющего четыре валентных электрона, как и у атома C, также совпадает с конфигурацией атома C –  $[\text{He}]2s^22p^2$ ; у иона  $\text{F}^-$  конфигурация такая же, как у атома Ne.

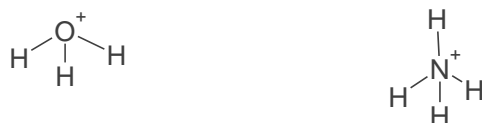
При изображении структурных формул  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и других соединений азота, где его ковалентность явно больше трех, возникают проблемы. Приходится предполагать, что в этих соединениях один валентный электрон атома азота полностью переходит к одному из атомов кислорода, так что условно имеются ионы  $\text{N}^+$  с ковалентностью 4 и  $\text{O}^-$  с ковалентностью 1, но при этом все атомы кислорода в нитрат-ионе и оба концевых, не связанных с H, атома O в кислоте полностью эквивалентны, что действительно так: все три расстояния N–O в нитрат-ионе одинаковы.



Для катионов *d*- и *f*-элементов взаимное расположение энергетических уровней иное, чем для нейтральных атомов в основном состоянии. При ионизации атомов, как и при возбуждении электронов, сначала удаляются все *ns*-электроны и только потом (*n* – 1)*d* и/или (*n* – 2)*f*-электроны. Так, конфигурация атома Mn [Ar]3*d*<sup>5</sup>4*s*<sup>2</sup>, а иона Mn<sup>2+</sup> [Ar]3*d*<sup>5</sup>, т. е. имеется пять неспаренных электронов.

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

По такому механизму образуются H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и координационные (комплексные) соединения. Например, кислород имеет ковалентность 2 в молекуле воды и ещё две неподеленные электронные пары; одна из них используется для образования донорно-акцепторной связи с H<sup>+</sup>, который предоставляет для образования МО вакантную 1*s*-орбиталь.



Важно, что все три связи O–H в H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ковалентны и совершенно одинаковы, все три атома водорода полностью эквивалентны, электрический заряд распределен по всем четырем атомам (в большей степени локализован на атомах водорода 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 объяснить по-разному: либо отнести здесь кислород к центральным атомам в комплексных соединениях, для которых характерна необычная, более высокая ковалентность; либо формально считать, что три – это ковалентность O<sup>+</sup>, образующего три обычных, не донорно-акцепторных, связи с тремя атомами H. В самом деле, почему свойства частицы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> должны зависеть от пути её получения: из H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup> или из O<sup>+</sup> + 3H?

Рассмотренный выше пример с проблемами описания ковалентных связей в HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>–</sup> и подобных соединениях тоже можно трактовать на основе представлений о донорно-акцепторной связи как передачу электронной плотности от азота атомам кислорода.

Если ковалентная связь образована двумя одинаковыми атомами (хлор в молекуле Cl<sub>2</sub>, углерод в кристалле алмаза), то обобществленные электроны в равной степени принадлежат обоим атомам: Cl·Cl или Cl—Cl, электронное облако равноудалено от них. Это *неполярная* ковалентная связь. Если атомы разные (или неэквивалентные), то электронное облако смещено в сторону одного из них, на одном возникает частичный отрицательный заряд δ<sup>–</sup>, на другом положительный δ<sup>+</sup>, где δ < 1, молекула становится *полярной* (дипольной), оставаясь, естественно, в целом электрически нейтральной, например H<sup>δ+</sup>—Cl<sup>δ–</sup> или, в других обозначениях, H→Cl; направление прямой стрелки указывает направление смещения электронной плотности, называемое в органической химии *индуктивным эффектом* (смещение электронной плотности в сопряжённых системах, рассматриваемых в разделе «Гибридизация атомных орбиталей и геометрическое строение молекул», называется в органической химии мезомерным эффектом и обозначается изогнутыми стрелками).

Свойство атомов элементов 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 удаленнее электрон от ядра, тем он, при прочих равных условиях, легче может быть смещен в сторону более электроотрицательного атома) и степени незавершённости внешнего электронного слоя до октета (ещё и поэтому галогены имеют большую ЭО).

Именно соотношение ЭО атомов определяет такое полезное понятие, как *степень окисления* – условный заряд атома в соединении, если считать все связи полностью ионными. 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 положительного заряда ядра Z при одинаковом числе электронных слоев увеличивается сила притяжения электронов к ядру. При этом, хотя слева

направо по периоду возрастает и количество электронов, увеличение  $Z$  даёт больший эффект, чем экранирование, и эффективный размер атома от H к He, от Li к Ne, от Na к Ar уменьшается. 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, от He к Rn размер атома растёт, да ещё и экранирование увеличивается. Аналогичным образом меняется и электроотрицательность (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Электроотрицательность атомов элементов по Полингу

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

Существует несколько шкал электроотрицательностей, здесь приводится наиболее распространённая *шкала Полинга*. По подгруппам ЭО меняется так: от 1,0 у Li до 0,7 у Cs; от 2,5 у C до 1,7 у Sn; от 3,5 у O до 2,1 у Te. ЭО водорода равна 2,1.

Наиболее электроотрицательный элемент – фтор. Атом фтора один из самых маленьких, меньше только H, He и Ne, и ему не хватает до завершения октета только одного электрона. Однако у водорода (и гелия) гораздо меньший заряд ядра, а ЭО гелия и неона ещё не представлялось случая измерить, так как пока не получено никаких соединений, где они образовывали бы ковалентную связь. Скорее всего, их и не будет получено, так как электроны в этих маленьких атомах настолько близко находятся к ядру и прочно им удерживаются, что не могут быть разделены с другими атомами для образования ковалентной связи. Следующий по ЭО элемент – кислород, за ним N и Cl.

У металлов ЭО примерно меньше 2. ЭО – относительная величина, но она позволяет делать важные выводы о характере связи. Так, если разница ЭО образующих связь атомов более 2,5, можно говорить о такой большой полярности связи, что считать её ионной, т. е. предполагать полный перенос электрона от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному (галогениды щелочных металлов). При малой разнице (менее 0,5) связь можно считать практически неполярной, таковы важнейшие C–H связи в органических соединениях. А вот связи O–H ( $\Delta\text{ЭО} = 1,4$ ), C–O ( $\Delta\text{ЭО} = 1,0$ ), N–H ( $\Delta\text{ЭО} = 0,9$ ) – полярные, что существенно проявляется в свойствах соответствующих соединений.

Важные характеристики химической связи – её *энергия, длина и направленность*.

*Энергия связи АВ* равна энергии процесса  $A + B = AB$  или разнице энергий покоящихся невзаимодействующих частицы АВ – с одной стороны, и атомов А и В – с другой. Энергия связи  $E_{\text{св}}$  равна по величине и обратна по знаку энергии диссоциации D (или  $E_{\text{д}}$ ). Хотя по смыслу  $E_{\text{св}} < 0$ , обычно «минус» опускают.

*Длина связи* – межатомные или межъядерные расстояния (в молекуле, кристалле и т. д.) – примерно соответствует размеру атомов – около 1–2 Å и в общем тем меньше (и следовательно, связь прочнее), чем меньше атомы. Из этого факта следует, что и энергия химической связи должна быть того же порядка, что энергия валентных электронов в атоме – несколько эВ. Действительно, величина энергии ковалентной связи варьируется примерно от 100 до 1 000 кДж / моль (1–10 эВ) в зависимости от образующих её атомов.

### Гибридизация атомных орбиталей и геометрическое строение молекул

Геометрическое строение молекул важно не только само по себе, оно влияет на протекание многих реакций. Почему молекула  $\text{CO}_2$  линейна, тогда как  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  – угловые, почему молекула  $\text{SO}_3$  плоская, а  $\text{NH}_3$  – пирамидальная? Ответы на эти вопросы вы скоро узнаете, но начнем с более простых примеров.

Трёхатомные молекулы могут быть либо линейны (ядра всех трёх атомов располагаются на одной линии), либо образовывать угол. Легко объяснить угловую форму  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ . 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. Как известно, угол между  $p$ -АО равен  $90^\circ$ , примерно таков же и угол H–Э–H, называемый валентным, в рассмотренных молекулах.

Однако в молекуле воды валентный угол составляет не  $90^\circ$ , а  $105^\circ$ , примерно такие же валентные углы в пирамидальной молекуле  $\text{NH}_3$ . Близки к этой величине и углы  $109^\circ$  в тетраэдрической молекуле  $\text{CH}_4$ .

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

Рассмотрим образование молекулы  $\text{BeCl}_2$ . Бериллий в основном состоянии не может образовать связи – 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  $p$ -электронами хлора. Но  $2s$ -облако находится в основном внутри  $2p$ -облака, и связь не может образоваться. Для образования двух ковалентных связей используется линейная комбинация АО: из двух исходных АО ( $2s$  и  $2p$ ) образуются также две гибридных (гибридизованных)  $sp$ -АО, направленных под углом  $180^\circ$  – именно такое расположение позволяет минимизировать отталкивание электронных пар. Таким образом, молекула  $\text{BeCl}_2$  линейна. Затраты энергии на возбуждение  $s$ -электрона на  $p$ -орбиталь и последующую гибридизацию АО окупаются за счёт образования двух ковалентных связей.

Аналогично бор образует плоскую молекулу  $\text{BCl}_3$  с валентными углами  $120^\circ$ :  $\text{B} [\text{He}]2s^2 2p^1 \rightarrow \text{B} [\text{He}]2s^1 2p^2 = \text{B} [\text{He}](2sp^2)^3$ , где как  $(2sp^2)$  условно обозначены три ГАО, образующиеся из одной  $s$ - и двух  $p$ -АО и направленные под углами  $120^\circ$  от центрального атома бора к вершинам правильного треугольника, в которых располагаются концевые атомы Cl.

Так же углерод в  $sp^3$ -гибридном состоянии образует четыре ГАО, направленные к вершинам правильного тетраэдра. Вот почему метан,  $\text{CCl}_4$  и подобные соединения углерода имеют тетраэдрическую форму (центральный атом C в центре, концевые атомы – по вершинам тетраэдра). При этом вовсе не обязательно заместители должны быть одинаковыми. Например,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  – тоже тетраэдрический, хотя валентные углы незначительно (всего на несколько градусов) отличаются от идеальных тетраэдрических значений, так как величины отталкивания связывающих электронных пар C-Cl и C-F несколько различны.

До сих пор мы рассматривали только частицы с *одинарными связями*, с перекрыванием  $s$ - $s$ ,  $s$ - $p$ ,  $s$ - $(sp)$ ,  $s$ - $(sp^2)$ ,  $s$ - $(sp^3)$ ,  $(sp)$ - $p$ ,  $(sp^2)$ - $p$ ,  $(sp^3)$ - $p$ , для которых максимум перекрывания находится на линии, соединяющей ядра связываемых атомов. Такие связи называют  *$\sigma$ -связями*, в отличие от бокового  $p$ - $p$  перекрывания –  *$\pi$ -связей*. На рис. 2.2 показаны случаи  $\sigma$ - ( $p$ - $p$  и  $p$ - $s$ , вверху) и  $\pi$ -перекрывания ( $p$ - $p$  и  $d$ - $p$ , внизу).

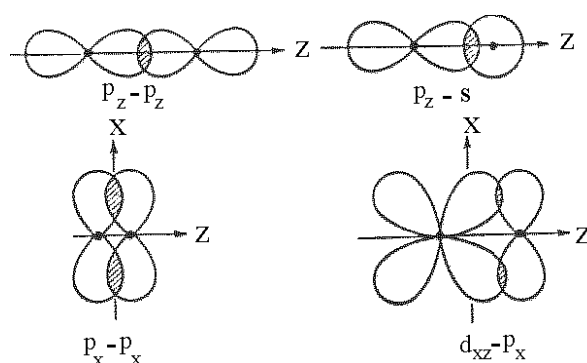


Рис. 2.2.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Перекрывание АО

Из расположения трех взаимно-перпендикулярных «лепестков»  $p$ -АО вытекает, что пара атомов может образовать без участия  $d$ -АО не более трех ковалентных связей: одну  $\sigma$ -связь (например, перекрыванием пары принадлежащих этим атомам  $p_z$ -АО) и две  $\pi$ -связи (боковым перекрыванием пар  $p_x$ -АО и  $p_y$ -АО). Число ковалентных связей, приходящееся на пару образующих связь атомов, называется *кратностью (порядком связи)*.

Чем больше кратность связи, тем больше её энергия и тем меньше длина (разумеется, для связей между одинаковыми парами атомов). Энергия C-C связи 330, C=C 630, C≡C 840 кДж / моль

– 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  $\sigma$ -перекрывания. Энергия наиболее прочной тройной связи в  $N_2$  и CO составляет примерно 1000 кДж / моль.

Кратность связи – не обязательно целое число. Ранее уже приводились структурные формулы азотной кислоты и нитрат-иона, для которых (но вовсе не только для них!) наблюдается нецелая кратность связей. Например, в нитрат-ионе на три пары образующих связи атомов N и O приходится четыре связи – три  $\sigma$ - и одна  $\pi$ -, а так как все атомы кислорода эквивалентны (валентные углы O-N-O по  $120^\circ$ , все длины связей N-O равны, причем они больше, чем для двойной, но меньше, чем для одинарной N-O связи), то можно считать кратность связи равной  $4/3$ . Такое выравнивание кратности связей называют **сопряжением**. Мы рассмотрели на примере  $NO_3^-$   $p$ - $\pi$ -сопряжение. Широко известен пример  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения в бензоле и других ароматических углеводородах.

Существует и другая концепция описания частиц с сопряжёнными связями – упомянутые выше молекулярные орбитали. В теории МО считается, что обобществляются все валентные электроны всех образующих молекулу атомов и делокализованы они (в той или иной мере) между всеми атомами.

Метод ГАО хорошо описывает геометрию молекул для небольших по размеру атомов 2-го периода и получил особую популярность в органической химии. Для атомов 3-го и последующих периодов гибридизации нет: валентные углы в  $H_2S$ ,  $H_2Te$ ,  $PH_3$  близки к  $90^\circ$ , а не к тетраэдрическому углу  $109^\circ$ , что указывает на перекрывание  $1-s$  АО водорода с негибридованными  $np$ -АО S, Te, P и т. п.

А разобрать геометрию приведенных в начале раздела частиц Вы теперь можете попробовать сами – это и полезней, и интересней.

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 (неподеленные электронные пары). При неполярной  $\sigma$ -связи электронная плотность поровну распределена между атомами, при полярной – смещена в сторону более электроотрицательного. Боковое перекрывание  $p$ - и  $d$ -АО позволяет образовать дополнительные  $\pi$ -связи. Расстояния между атомами в молекулах сопоставимы с размерами атома – около  $1-2 \text{ \AA}$ . 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  $\sim 1 \text{ эВ}$  или несколько сотен кДж / моль, примерно соответствует энергии электронных переходов в атоме. Определённая валентность 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.

Закончим раздел уточнением понятия «валентность». Можно выделить три аспекта валентности: ковалентность, степень окисления и **координационное число (КЧ)** – количество ближайших к данному атому атомов (ближайших соседей) в молекуле, кристалле и т. п. Ковалентность – число ковалентных связей атома, понятие применимо только к ковалентным соединениям. Степень окисления характеризует распределение зарядов в соединении, определяется ЭО атомов. Понятие КЧ применимо к любым веществам, независимо от природы связи. В табл. 2.2 дается несколько примеров, из которых видно, что значения ковалентности, степени окисления и координационного числа иногда совпадают, но часто различны.

Таблица 2.2

Соединение	Ковалентность	Степень окисления	Координационные числа
HCl	1 (H), 1 (Cl)	+1 (H), -1 (Cl)	1 (H), 1 (Cl)
Cl <sub>2</sub>	1	0	1
NaCl (крист.)	нет	+1 (Na), -1 (Cl)	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 (H), 6 (S), 2 (O)	+1 (H), +6 (S), -2 (O)	1 (H), 4 (S), 2 и 1 у разных атомов O
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1 (H), 2 (S)	+1 (H), -1 (S)	1 (H), 2 (S)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	1 (H), 2 (O), 4 (C)	+1 (H), -2 (O), -4/3 (C)	1 (H), 1 (O), 4 и 3 у разных атомов (C)
C (алмаз)	4	0	4

### Химическая связь в кристаллах

Сила сцепленья вяжет пары,  
 Мошь тяготенья держит миры,  
 Атомов сродство жизнь создает,  
 Света господство к знанию ведет.

*Н. А. Морозов*

Итак, мы рассмотрели строение атомов и молекул. Но молекулы – ещё не вещество, которое бывает твёрдым, жидким или газообразным. Изменение агрегатного состояния может иногда существенно изменить свойства вещества.

Напомним строение газов. Молекулы в идеальном газе находятся друг от друга на больших, на порядки превышающих их собственный размер, расстояниях, совершают свободное поступательное движение и никак не связаны друг с другом, их удерживают в объёме только стенки сосуда, в котором они находятся. Попробуйте в качестве очень полезного упражнения рассчитать среднее расстояние между молекулами в воздухе и его плотность и сравните полученные значения с аналогичными для жидкой воды, кристаллического железа (используя справочные значения плотностей воды и железа). В неидеальном газе есть слабое взаимодействие между молекулами, но оно не сказывается существенным образом на свойствах молекул. Для молекул в газе межатомные расстояния, валентные углы, энергетические уровни электронов такие же, как в свободных, изолированных молекулах.

В кристаллах, наоборот, расстояния между частицами малы, пространство занято ими практически полностью, свободного объёма не остаётся, и поступательное движение частиц невозможно или очень затруднено. Примерно такая же ситуация и в расплавах, т. е. в жидкостях при невысоких температурах, вблизи от точки плавления. Только в кристаллах частицы расположены в строгом порядке, их расположение правильно чередуется в пространстве на всём протяжении кристалла, а в жидкостях такого дальнего порядка нет. Для противопоставления твёрдого и жидкого состояния газообразному используют термин «конденсированное состояние».

Встаёт вопрос – какие взаимодействия объединяют частицы в конденсированное состояние («вяжут пары») и удерживают их в нём? Такие взаимодействия (иначе – силы) подразделяют на пять типов: **ковалентные, ионные, металлические, межмолекулярные и водородные**. Последние четыре объединяют термином **нековалентные взаимодействия**.

### Атомные (ковалентные) кристаллы

Классический пример такого кристалла – алмаз, представляющий собой гигантскую молекулу (алмаз в 60 карат – это 1 моль углерода, т.е.  $6 \cdot 10^{23}$  атомов C). Атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибризованном состоянии, каждый образует ковалентные связи с четырьмя такими же атомами, и это строго периодически повторяется во всём объёме кристалла.

Ковалентная связь прочная, направленная и насыщаемая, что и определяет свойства таких кристаллов. Прочность связи (энергия  $\sim 1\text{--}10$  эВ) обуславливает термическую и механическую прочность атомных кристаллов, они обладают высокой твёрдостью. Температуры их плавления высокие, более  $\sim 1\ 000$  °C, температуры кипения, в большей степени характеризующие прочность связи, так как именно кипение является признаком разрушения конденсированного состояния, –

ещё выше. Насыщаемость ковалентной связи (для алмаза это четырёхвалентность углерода) приводит к довольно низким координационным числам: 2 (для O, C), 3 (для B, C), 4 (для C, Si). Вследствие направленности связи ковалентные кристаллы трудно деформируются и очень хрупкие.

По проводимости электрического тока ковалентные кристаллы диэлектрики или полупроводники (те и другие фактически принадлежат к одному классу, так как не проводят ток при 0 К; полупроводники – это возбужденные диэлектрики, в отличие от проводников, иначе – металлов, рассмотренных в этом разделе ниже). Такую же структуру, как алмаз, и похожие свойства имеют ближайшие аналоги углерода по ПС – Si и Ge.

Ковалентные кристаллы могут быть не только простыми веществами, но и бинарными соединениями, например кварц  $\text{SiO}_2$ . В кварце кислород двух-, а кремний четырёхковалентен, при этом каждый атом O связан с двумя разными атомами Si; каждый атом кремния с четырьмя разными атомами O, валентные углы O–Si–O тетраэдрические, формальная гибридизация кремния  $sp^3$ . Конечно, в отличие от алмаза, связи Si–O – полярные, но структура кварца указывает на его ковалентный, а не ионный характер.

Все четыре расстояния Si–O в кремнекислородном тетраэдре равны, что указывает на отсутствие молекул  $\text{SiO}_2$  в кварце! Структурные единицы, из которых составлен кварц, – атомы Si и O, связанные ковалентными связями. Кварц, как и любой другой атомный (ковалентный) кристалл, можно рассматривать как гигантскую молекулу. Из-за прочности и направленности связей кварц тугоплавкий, твёрдый и хрупкий.

Оба названия таких кристаллов хороши: атомные – так как они действительно состоят из атомов, ковалентные – потому что атомы объединены в кристалл ковалентными связями.

Такие же кремнекислородные тетраэдры, но отрицательно заряженные, существуют в многочисленных и разнообразных силикатах; тетраэдры могут соединяться через общие вершины (двухвалентные атомы O), образуя цепочки, ленты, слои и т. п., но силикаты уже относятся к смешанному типу ионно-ковалентных кристаллов.

Ковалентные кристаллы, как и молекулярные соединения, являются стехиометрическими соединениями.

Одно и то же соединение может в твёрдом состоянии иметь различные структуры – **полиморфные модификации.**

Углерод в графите находится в  $sp^2$ -гибридации и может образовывать плоскую макромолекулу из шестиугольников (эти плоские слои удерживаются вместе благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям, речь о которых пойдёт ниже). Это другая полиморфная модификация углерода – графит. Углерод в  $sp$ -гибридации образует цепочечный карбин, получен икосаэдрический углерод, частицы которого напоминают по форме футбольный мяч (фуллерен). И хотя всё это – разные формы углерода, и некоторые химические свойства этих веществ одинаковы (все горят до  $\text{CO}_2$ ), в целом их химические свойства различны (в алмазе нет кратных связей и т. п.) и отличаются от свойств свободных, изолированных атомов C. Вот почему связи, объединяющие атомы в ковалентные кристаллы, химические.

Полиморфные модификации могут иметь один и тот же тип связи – ковалентный для углерода в алмазе и графите; металлический для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железа, отличающихся кристаллической решеткой; или разные, как для существующего при низких температурах ковалентного серого олова, имеющего алмазоподобную структуру, и металлического белого олова.

## Ионные кристаллы

**Ионные взаимодействия** – это электростатические (по закону Кулона) взаимодействия между ионами. При большой разнице в электроотрицательностях ( $\Delta\text{ЭО}$ ) электрон может полностью перейти от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному, и если возникшее притяжение между разноименно заряженными ионами приводит к образованию соединения, то химическая связь в нём называется ионной.

В принципе ионная связь может быть и в молекулах, например, в молекулах галогенидов щелочных металлов, существующих в газовой фазе, но это малоинтересные для химии объекты. Гораздо важнее и интереснее кристаллы этих соединений.

Расчеты энергии связи в NaCl и NaF показывают, что связь в них ионная более чем на 99 %. Такие кристаллы действительно реально состоят из катионов ( $\text{Na}^+$  и т. д.) и анионов. Энергия ионной связи сопоставима с энергией связи ковалентной – несколько эВ или  $\sim 10^2$  кДж / моль,

поэтому кристаллы ионных соединений прочные во всех смыслах: температуры их плавления высокие,  $\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ , температуры кипения – ещё выше.

В отличие от ковалентной связи, у ионной отсутствует направленность и насыщенность, поэтому число ближайших соседей иона в кристалле в принципе может быть любым и определяется прежде всего размещением ионов в пространстве. Так, у иона  $\text{Cl}^-$  оно может быть равным и 6 (в  $\text{NaCl}$ ), и 8 (в  $\text{CsCl}$ ), и даже изменяться для разных полиморфных модификаций одного и того же соединения. Заметим, что, как правило, почти все анионы больше любых катионов. Попробуйте сами объяснить, почему размер частиц в ряду  $\text{S}^{2-}-\text{Cl}^--\text{Ar}-\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}$  уменьшается.

Отметим, что чисто ионные соединения немногочисленны. Для бинарных соединений – это только галогениды щелочных металлов. Уже их оксиды, несмотря на высокую ЭО кислорода, – вещества со смешанным, ионно-ковалентным характером связи, как и  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : кислород в этих кристаллах имеет реальный заряд не 2–, а примерно 1–. Однако высокое КЧ Mg и Al, окружённых шестью атомами O, говорит о том, что их можно рассматривать как ионные.

Тем не менее ряд фактов, и особенно то, что большинство неорганических солей – сильные электролиты в растворах и проводят ток в расплавах, свидетельствует о том, что в них действительно реально существуют ионы и характер связи преимущественно ионный.

Заряженные частицы взаимодействуют с другими заряженными частицами, поэтому катионы притягивают электроны, а анионы отталкивают. Ионы смещают электронные облака соседних ионов, атомов или молекул. Это явление называют *поляризацией*. Поляризующее действие иона тем больше, чем больше его заряд и меньше размер. Ионов с зарядом более трех не существует ни в кристаллах, ни в растворах, так как они обладали бы слишком большим поляризующим действием.

Как проводники электрического тока ионные кристаллы на много порядков уступают металлам, потому что ионы гораздо тяжелее электрона и реально проводят ток только при высоких температурах в расплавленном состоянии. Электроны в ионных кристаллах прочно связаны с ионами и не являются носителями заряда, ионные кристаллы относят к диэлектрикам.

Ионные кристаллы всегда нестехиометрические, но степень этой нестехиометричности очень разная. Для многих оксидов, в которых металл может проявлять различную степень окисления, нестехиометричность достигает  $x \approx 0,1$  и более, что легко обнаружить химическим анализом, и их относят к бертоллидам. В других ионных соединениях (например,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$ ) отклонения от стехиометрии очень малы ( $x \approx 0,0000001$  и менее), их трудно или невозможно обнаружить при помощи обычных методов химического анализа, и такие соединения традиционно относят к дальтонидам. Однако в данном случае эта классификация условна.

## Металлы

Для металлов характерно небольшое значение энергии ионизации (3,9 эВ для Cs), т. е. отрыва электрона от атома, что указывает на слабую связь валентных электронов с ядром. Чисто квантовое, коллективное взаимодействие валентных электронов в металлических кристаллах, которое мы назовём *металлическим*, приводит к образованию соответствующей связи. Совсем популярно можно считать, что в металлах отрицательно заряженные валентные электроны, двигаясь между положительно заряженными ионами металла, «склеивают» их в единое целое – металлический кристалл. При этом электроны, как в атомах и молекулах, находятся в определенных состояниях; только разрешенные значения энергии представляют не набор дискретных уровней, а совокупность довольно широких значений – энергетических зон. Внутренние электроны, как обычно, строго принадлежат «своим» атомам и нам неинтересны. Природа металлического взаимодействия, как и всех других химических связей, – электромагнитная.

Большинство простых веществ (более 80 из примерно 100) – металлы, в ПС они находятся слева от диагонали B–Si–As–Te– At (общеупотребительное разделение на «металлы» и «неметаллы» условно, строгим является физическое определение металлов как электронных проводников при  $0\ \text{K}$ ).

Энергия металлических связей сопоставима со связями ковалентными и ионными ( $\sim 1\ \text{эВ}$ ). Температура кипения самого «непрочного» металла Cs равна  $668\ ^\circ\text{C}$ , остальных типичных металлов ещё выше.

Металлическая связь ненаправленная, ненасыщенная, кристаллические структуры металлов представляют собой укладку одинаковых шаров. Наиболее плотно можно разместить шары в



пространстве, если у каждого будет по 12 соседей – по шесть в слое и по три вверху и внизу. Именно такие плотноупакованные структуры наиболее характерны для многих металлов, хотя встречается число ближайших соседей, равное восьми (тоже довольно большое число по сравнению с обычными значениями ковалентности).

Валентные электроны в металлах делокализованы, принадлежат всем ионам металла сразу и достаточно свободно перемещаются внутри металла, что обуславливает их важнейшее свойство: металлы проводят электрический ток при наложении поля. Проводимость велика (в ней участвуют все валентные электроны) и максимальна при  $T = 0^\circ\text{K}$  (когда реже столкновения электронов с ионами), в отличие от полупроводников, которые не проводят ток при низких температурах и начинают слабо проводить ток только при высоких; доля электронов, участвующих в переносе заряда в полупроводниках, составляет всего  $10^{-10}$ – $10^{-5}$  от общего числа валентных электронов и растет с температурой. Для металлов характерны высокая теплопроводность, «металлический» блеск и пластичность.

Итак, металлы – это именно и непременно кристаллы (или расплавы, жидкости); отдельные атомы металла в газе (при высоких  $T$ ) металлическими свойствами не обладают. И хотя формально металлы относятся к простым веществам, правомерно считать металлическую связь разновидностью химической, металл – «соединение» катионов с обобществлёнными валентными электронами.

Металлы образуют друг с другом многочисленные интерметаллические соединения – как стехиометрические, так и нет.

### Молекулярные (ван-дер-ваальсовы) кристаллы

В полярных молекулах есть разделение электрических зарядов из-за смещения электронных облаков в сторону более электроотрицательных атомов, они **дипольны**. Между диполями возникает электрическое взаимодействие (не кулоновское!), они стремятся ориентироваться друг относительно друга – плюс-минус-плюс-минус и т. д. Диполь-дипольные взаимодействия примерно на два порядка слабее по величине, чем кулоновские ион-ионные, и более короткодействующие. Однако и выигрыша энергии 0,001–0,01 эВ хватает при низких температурах для перехода газов в конденсированное состояние.

Примечательно, что для диполь-дипольного притяжения (или отталкивания – при невыгодной ориентации) не требуется даже полярности молекулы. Дело в том, что электроны – частицы в тысячи раз более легкие, чем атомные ядра, и движутся они быстрее. В каждый конкретный момент времени положение центра отрицательно заряженного электронного облака атома не совпадает с положительно заряженным атомным ядром – происходит разделение зарядов, возникает виртуальный дипольный момент. Виртуальный – так как в следующий момент времени его величина меняется, но оказывается, что энергия взаимодействия таких виртуальных диполей того же порядка, что и постоянных.

Диполь-дипольные взаимодействия между молекулами называют **межмолекулярными** или **ван-дер-ваальсовыми** (в честь голландского физико-химика Ван-дер-Ваальса), а соответствующие кристаллы **молекулярными** (ван-дер-ваальсовыми). Межмолекулярная связь может иметь пространственную направленность, но не такую, как ковалентная связь, а связанную с разделением зарядов в молекуле. Если такого разделения нет, то нет и направленности связи, и координационные числа принимают большие значения: 12, как в металлах, для образованных из связанных взаимодействиями виртуальных диполей кристаллов благородных газов.

Молекулярные кристаллы непрочны термически и механически, температуры их плавления и кипения лежат в диапазоне примерно от 10 до 500 °K. При больших температурах энергия тепловых движений частиц превышает энергию слабых межмолекулярных связей, кристаллы плавятся и испаряются, многие такие соединения представляют собой при н. у. газы ( $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.) или жидкости ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  и др.).

Энергия межмолекулярного взаимодействия зависит от полярности связей в молекулах и их **поляризуемости** – свойства приобретать диполь под действием внешнего электрического поля (в качестве источника которого могут выступать ионы или другие диполи – постоянные или виртуальные). Чем меньше заряд ядра и чем дальше от ядра располагается электронное облако, тем легче оно смещается во внешнем поле; для связывающих, обобществлённых электронов более удалёнными являются  $\pi$ -, а не  $\sigma$ -электроны. При прочих равных условиях поляризуемость больших частиц больше.

Чем больше поляризуемость, тем сильнее взаимодействие виртуальных диполей и межмолекулярная связь. Вот почему, например, температуры плавления и кипения растут сверху вниз по подгруппам VIIA (от F<sub>2</sub> к At<sub>2</sub>) и VIIIA (от He к Rn) ПС.

По проводимости электрического тока большинство молекулярных кристаллов – диэлектрики, некоторые органические кристаллы с сопряжёнными связями – полупроводники. И самое главное – молекулы в молекулярных кристаллах сохраняют свою химическую индивидуальность: межатомные расстояния, валентные углы, энергия – примерно такие же, как и в газе. Естественно, молекулярные кристаллы всегда стехиометричны. Молекулярные кристаллы – совокупность слабо связанных молекул. Слабые межмолекулярные связи нельзя рассматривать как химические.

### Водородная связь

Свойства водородных соединений HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> сильно отличаются от их аналогов HГ (Г – галоген), H<sub>2</sub>X (X – халькоген), ЭН<sub>3</sub> (Э = P, As, Sb, Bi). Если предположить, что межмолекулярное взаимодействие в жидких H<sub>2</sub>X ван-дер-ваальсовое, то температуры кипения должны расти от H<sub>2</sub>O к H<sub>2</sub>Te, что и выполняется, но за исключением воды (табл. 2.3):

Таблица 2.3

Соединение	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Температура плавления, °С	0	-86	-66	-51
Температура кипения, °С	100	-60	-41	-2

Существенно более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с таковыми для аналогов свидетельствуют о наличии более прочных связей между молекулами в HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, чем ван-дер-ваальсовы. Пришлось для таких взаимодействий выделить отдельную классификационную «полку». Связь между атомом водорода одной молекулы и электроотрицательным небольшим атомом X другой молекулы (где X – прежде всего F, O, N) называют **водородной** (рис. 2.3, слева вверху).

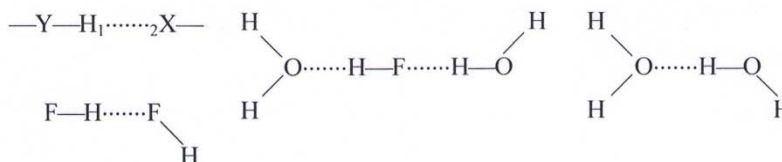


Рис. 2.3. Примеры водородной межмолекулярной связи

На рис. 2.3 точечной линией показана водородная связь между двумя молекулами HF (слева внизу), между молекулами воды (справа) и между тремя молекулами (в центре). Обычно водородную связь образуют такие атомы водорода, которые связаны в первой молекуле полярной связью с другим атомом Y (F, O, N, Cl, S, C). Партнёром атома H по водородной связи бывают обычно F, O, N, в меньшей степени характерно образование H-связей для Cl, Br и S. Атом водорода попадает на линию, соединяющие атомы X и Y, но не на середину – хотя длина ковалентной связи Y–H несколько увеличивается после образования водородом H-связи, она остаётся более короткой и более прочной, чем образующаяся водородная связь H·····X, обозначаемая обычно точками или пунктиром.

Природа водородной связи промежуточная между ковалентной, ионной и межмолекулярной. Можно рассматривать механизм её образования как сумму совместных вкладов различных типов связи. Частично это полярная ковалентная донорно-акцепторная связь, где H – частичный акцептор, X – частичный донор электронной пары, и можно рассматривать вклад от электростатического взаимодействия между H<sup>δ+</sup> и X<sup>δ-</sup> – энергия из-за «частичности» оказывается меньше, чем энергия полноценных ковалентной или ионной связей. Можно трактовать H-связь как предельный случай ван-дер-ваальсовой связи, более прочной, чем обычно, из-за малых размеров и, следовательно, большого поляризующего действия имеющего частичный положительный заряд δ<sup>+</sup> атома водорода.

Энергия водородной связи тоже промежуточная между значениями, типичными для химических и межмолекулярных связей, и составляет 0,1–0,4 эВ.

Важна не трактовка, а результат образования Н-связи. Так, вода оказывается жидкой в диапазоне температур вблизи обычных для Земли и живых организмов исключительно благодаря тому, что вода и лёд «перешиты» водородными связями (каждая молекула образует четыре водородные связи с соседними молекулами – по две за счёт каждого из атомов Н и ещё две за счёт неподелённых электронных пар атома О), чего нет в  $\text{H}_2\text{S}$  и аналогах. Важность этого феномена для жизни на Земле можете обдумать сами – что было бы с водоёмами, да и с нами, если бы  $\text{H}_2\text{O}$  затвердевала при  $\sim -100$  °С, получающихся при экстраполяции данных табл. 2.3 для  $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Te} - \text{H}_2\text{S}$  на воду? Водородная связь имеется и играет важную роль в биологических кристаллах – белках, углеводах, ДНК.

Водородная связь может быть и *внутримолекулярной*, между фрагментами одной и той же молекулы, как правило, органической. В этом случае, оттягивая часть электронной плотности от межмолекулярных связей, она не упрочняет, а разупрочняет конденсированное состояние.

Исключительная роль принадлежит водородной связи в механизме передачи наследственности. Пуриновые и пиримидиновые основания в противоположных нитях двойной спирали ДНК – хранители и носители генетического кода – связаны между собой именно водородной связью. Почему?

Допустим, что комплиментарные пары были бы связаны ковалентно, т. е. прочными связями. Тогда информация (взаимное чередование нуклеотидов) была бы записана надёжно – разорвать прочные связи трудно. Но как её можно было бы передавать? Во-первых, чтобы разорвать ковалентные связи, нужна большая энергия, т. е. большие температуры или высокоэнергетическое УФ-излучение или хотя бы видимый свет. Во-вторых, разрывались бы связи не только между комплиментарными нуклеотидами, между двумя нитями двойной спирали, но и такие же ковалентные связи внутри нитей – прочно и надёжно хранимую информацию стало бы невозможно передавать!

Если бы пары носителей информации были бы связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, лёгкость их разрыва обеспечила бы и лёгкость передачи информации. Но по той же причине информация будет легко искажаться – возникают проблемы с её хранением, сразу после передачи требуется «замораживание», а для акта передачи опять «размораживание».

И природа нашла оптимум в виде водородной связи, которую достаточно легко разорвать при условиях, характерных для живых организмов (36,6 °С для человека, например), но в то же время не настолько легко, чтобы этот процесс протекал постоянно, как фоновый, что было бы в случае ван-дер-ваальсовых связей между носителями генетического кода.

Именно тип взаимодействия между частицами (структурными составляющими вещества в кристалле) полностью определяет физико-химические свойства веществ в конденсированном состоянии.

Сравнительные характеристики ковалентной связи, нековалентных взаимодействий и кристаллов с различным типом связи приведены в табл. 2.4 и 2.5.

Таблица 2.4

## Различные типы взаимодействий в кристаллах

Тип взаимодействия	Между какими частицами	Механизм	Энергия, эВ	Направленность	Насыщаемость	Характерные КЧ
Ковалентный	Атомы	Обобществление электронных пар	1–10	Есть	Есть	Низкие: 2, 3, 4
Ионный	Ионы	Кулоновский	5–10	Нет	Нет	6, 8
Металлический	Катион – валентные электроны	Квантовый	1–5	Нет	Нет	Высокие: 12, 8
Ван-дер-ваальсовый	Молекулы	Диполь – дипольный	0,001–0,01	Может быть	Нет	Нет
Водородная связь	Атом Н одной молекулы с электроотрицательными атомами другой молекулы	Промежуточный	0,1	Есть	Есть	2 по Н

Таблица 2.5

## Свойства кристаллов с различным типом связи

Тип кристалла	Примеры	Энергия связи, эВ	Температуры плавления и кипения	Механические свойства
Ковалентный (атомный)	С алмаз, SiO <sub>2</sub> кварц	1–10	Высокие, более 1000 К	Очень твердые, хрупкие
Ионный	NaCl, MgO	5–10	Высокие, ~1000 К	Твердые
Металлический	Li, Cs	1–5	Высокие	Пластичные
Ван-дер-ваальсовый	Ar, CH <sub>4</sub> , PCl <sub>3</sub>	0,001–0,01	Низкие	Непрочные
С водородными связями	HF, H <sub>2</sub> O, ДНК, белки	0,1	Средние	Непрочные

**Зависимость свойств простых веществ и соединений от положения элемента в ПС**

Будут появляться и умирать новые теории, блестящие обобщения... Величайшие открытия и эксперименты будут сводить на нет прошлое и открывать на сегодня невероятные по новизне и широте горизонты, все это будет приходить и уходить, но Периодический закон Менделеева будет всегда жить и руководить исканиями.

*А. Е. Ферман*

Максимально возможная ковалентность атома равна номеру традиционной группы. Видно, что группы (подгруппы) объединяют элементы с похожими химическими свойствами: IA – щелочные металлы, ковалентность 1, степень окисления +1, образуют оксиды Э<sub>2</sub>O, гидриды ЭН, фториды ЭF; IIA – щелочноземельные металлы, ковалентность 2, степень окисления +2, образуют оксиды ЭO, гидриды ЭН<sub>2</sub>, фториды ЭF<sub>2</sub>; IIIA – металлы с максимальной ковалентностью 3, оксиды Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гидриды ЭН<sub>3</sub>, фториды ЭF<sub>3</sub>; IVA – элементы с максимальной ковалентностью 4, степенью окисления от –4 до +4, оксиды ЭO, ЭO<sub>2</sub>, соединения с водородом ЭН<sub>4</sub>, фториды до ЭF<sub>4</sub>; VA – элементы с максимальной ковалентностью 5, степенью окисления от –3 до +5, оксиды Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, соединения с водородом ЭН<sub>3</sub>, фториды до ЭF<sub>5</sub>; VIA – халькогены, с максимальной ковалентностью 6, степенью окисления от –2 до +6, оксиды до ЭO<sub>3</sub>, соединения с водородом ЭН<sub>2</sub>, фториды до ЭF<sub>6</sub>; VIIA – галогены, с максимальной ковалентностью 7, степенью окисления от –1 до +7, оксиды до Э<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, соединения с водородом ЭН, фториды до ЭF<sub>7</sub>; VIIIA – благородные газы. Похожие химические свойства обусловлены подобной электронной конфигурацией элементов одной и той же подгруппы.

Наиболее энергетически выгодные электронные конфигурации – содержащие полностью заполненные электронные слои. Именно поэтому для элементов подгрупп IA–IIIA характерно стремление отдать свои электроны либо более электроотрицательным элементам, образуя с ними соответствующие ионные соединения (оксиды, галогениды), либо обобществляя их с образованием металлической связи в простых веществах, которые оказываются металлами (катионы  $\text{Э}^+ - \text{Э}^{2+} - \text{Э}^{3+}$  соответственно имеют устойчивую благородно-газовую электронную конфигурацию). Элементы подгрупп IVA–VIIA, наоборот, большей частью – неметаллы. В большей степени склонны образовывать ионы галогены и халькогены (анионы  $\text{Э}^-$  и  $\text{Э}^{2-}$  соответственно – с благородно-газовой электронной конфигурацией).

В пределах периода размер атома с увеличением  $Z$  уменьшается (число электронных слоев в атомах одного периода и, следовательно, среднее расстояние от валентных электронов до ядра одинаково, а притяжение электронов к ядру растет). Соответственно от F оторвать электрон труднее, чем от Li. В соответствии с изменением электроотрицательности с увеличением  $Z$  внутри периодов усиливаются окислительные свойства простых веществ и ослабляются восстановительные. Закономерным образом меняются не только свойства простых веществ, но и соединений.

Важнейший пример такого закономерного изменения химических свойств – кислотно-основные свойства высших оксидов и соответствующих гидроксидов (кислородных кислот). Рассмотрим их на примере оксидов элементов 3-го периода.  $\text{Na}_2\text{O}$  – основной, образует гидроксид  $\text{NaOH}$ , являющийся сильным основанием. Гидроксид магния – тоже основание, но все-таки не щелочь (могло бы быть сильным основанием, если бы не было труднорастворимым веществом).  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – соединение амфотерное, реагирует и с кислотами, и со щелочами. Оксид кремния  $\text{SiO}_2$  образует хотя и очень слабую, но все же кислоту – кремниевую. Остальные оксиды ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ), безусловно, кислотные. Фосфорная кислота уже средней силы, серная – сильная, хлорная – самая сильная.

Такое усиление кислотных и ослабление основных свойств наблюдается (хотя и не во всех случаях так ярко) и для других периодов и объясняется закономерным изменением энергии (и полярностей) связей  $\text{Э}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}$  во фрагменте  $\text{Э}-\text{O}-\text{H}$ . Для преобладания кислых свойств необходим процесс  $\text{Э}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{Э}-\text{O}^- + \text{H}^+$  (1), для основных  $\text{Э}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{Э}^+ + \text{O}-\text{H}^-$  (2). При малой электроотрицательности Э по сравнению с H (металлы Na, Mg) электронная пара связи  $\text{Э}-\text{O}$  значительно смещена к кислороду, что способствует второму процессу, так как уже в исходном соединении на Э имеется частичный положительный заряд (хотя и связь  $\text{O}-\text{H}$  тоже поляризована со смещением электронов к кислороду). При увеличении электроотрицательности Э связь  $\text{Э}-\text{O}$  становится менее полярной. Когда полярности связей  $\text{Э}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}$  примерно одинаковы, для соответствующего гидроксида характерны диссоциация как по кислотному, так и по основному типу, т. е. он амфотерен. Если электроотрицательность Э сравнима со значением для O, связь  $\text{O}-\text{H}$  становится более полярной, чем связь  $\text{Э}-\text{O}$ , и преобладает первый процесс – диссоциация по кислотному типу.

Отметим, что амфотерные соединения никогда не сочетают сильные кислотные и основные свойства, те и другие у них всегда выражены слабо, и это понятно из рассмотренной модели химических связей. Амфотерны гидроксиды со средними значениями электроотрицательности атома Э, поэтому связь  $\text{Э}-\text{O}$  у них не может быть сильно поляризованной и не может быть сильно выраженными основных свойств. В то же время на O, например, в  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , все же имеется избыточная электронная плотность от алюминия по сравнению с  $\text{HClO}_4$ , и в результате этого связь  $\text{O}-\text{H}$  в нем поляризована меньше и кислотные свойства проявляются несравненно слабее, чем для хлорной кислоты.

Обусловленные всего примерно десятком изложенных в начале гл. 1 достаточно простых физических положений химические закономерности, на наш взгляд, удивительны и красивы. Чтобы не лишать читателей удовольствия самим в них разобраться, мы ограничимся рассмотренными примерами и предложим для объяснения еще два явления. Первое – почему для кислородных кислот одного и того же элемента их кислотные свойства ослабляются с уменьшением степени окисления элемента (например, в ряду  $\text{HClO}_4 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_2 - \text{HClO}$ )? Второе – почему имеются  $\text{Э}(\text{OH})_n$ , где  $n$  равно номеру группы только до  $n = 4$  ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), но не существуют такие соединения для больших  $n$ , например,  $\text{H}_6\text{SO}_6$  или  $\text{H}_7\text{ClO}_7$  для Э из третьего периода (есть  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ )? Подскажем, что для элементов 5-го периода существуют соединения с большим количеством кислорода –  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  и  $\text{H}_5\text{IO}_6$ .

Электронное строение атомов определяет и закономерные изменения свойств элементов и их соединений внутри подгрупп, т. е. по вертикали в ПС. Чем ниже в ПС расположен элемент, тем большее число электронных слоев он содержит, тем больше размер соответствующего атома и тем дальше находятся валентные электроны от ядра. Следовательно, они слабее притягиваются к ядру и их легче оторвать, т. е. металлические свойства сверху вниз по ПС должны усиливаться. Это малозаметно в подгруппах IA и IIA, хотя самый «металлический» металл из стабильных, нерадиоактивных элементов – Cs; у Ra значительно сильнее выражены металлические свойства, чем у Mg. В подгруппе IIIA В – неметалл, Al, являясь металлом, образует не только катионы  $Al^{3+}$ , но и анионы  $[Al(OH)_4]^-$ , т. е. его гидроксид  $Al(OH)_3$  амфотерен; все остальные элементы – металлы. В подгруппе IVA металлы – «нижние» элементы Sn и Pb, причем оксид  $SnO_2$  амфотерен, в отличие от  $PbO_2$ , т. е. у свинца более выражены металлические свойства, чем у олова. Аналогичная тенденция наблюдается и в последующих подгруппах.

Рассмотрим закономерности строения и свойств некоторых простых веществ, определяемые электронным строением их атомов. благородные газы (группа VIIIA) могут конденсироваться только благодаря взаимодействию виртуальных диполей, которое тем сильнее, чем больше поляризуемость, увеличивающаяся с размером атомов. Температуры их плавления и кипения возрастают сверху вниз от  $-272$  и  $-269$  для He до  $-71$  и  $-62$  °C для Rn. Связь ненаправленная, ненасыщенная – структуры плотноупакованные, КЧ = 12.

Для группы VIIA наличие одного неспаренного электрона в основном состоянии атома ( $ns^2np^5$ ) обуславливает возможность образования атомами галогенов одной  $\sigma$ -связи и, следовательно, двухатомной молекулы. Связь между молекулами ван-дер-ваальсовая, и по рассмотренной выше причине возрастают  $T_{пл.}$  и  $T_{кип.}$  галогенов сверху вниз по ПС от  $-259$  и  $-253$  для  $F_2$  до  $+244$  и  $+309$  °C для  $At_2$ . Здесь  $I_2$  и особенно  $At_2$  следует рассматривать как кристаллы с промежуточным характером связи – молекулярно-ковалентные. За счёт ослабления ковалентной связи между большими атомами внутри молекулы в кристалле увеличивается расстояние между атомами в молекуле и соответственно уменьшается расстояние между молекулами в кристалле – по сравнению с малыми  $F_2$ ,  $Cl_2$ . Дело в том, что для малых атомов ковалентная связь (при прочих равных условиях) прочнее – электронная пара находится ближе к ядрам, которые связывает. И наоборот – поляризуемость и межмолекулярные взаимодействия с ростом размера молекул увеличиваются.

В группе VIA кислород может образовать двойную, более прочную, связь в молекуле благодаря наличию двух неспаренных электронов в основном состоянии. Пожалуй, если бы кислород существовал в виде атома, а не двухатомной молекулы, всё на Земле выглядело бы иначе: вследствие большой реакционной способности кислород окислил бы многие вещества – например, железную руду,  $Fe_3O_4$ . Но так как для реакций окисления обычно требуется разрыв прочной двойной связи  $O=O$ , это может происходить только при нагреве до  $\sim 1000$  К. Прочная связь внутри молекул и её малые размеры определяют низкие  $T_{пл.}$  и  $T_{кип.}$  для  $O_2$  (газ при н. у.).

Для серы, как и для других больших атомов, образование  $\pi$ -связей не столь характерно, как для атомов 2-го периода (B, C, N, O), так как энергия кратных связей резко падает с увеличением размера электронных облаков. Вследствие этого сера часто образует достаточно прочные цепи  $—S—S—S—$  и молекулярно-ковалентные кристаллы с промежуточным типом связи.

Любопытно строение Po – единственный пример простого вещества с простой кубической решеткой (каждый атом имеет 6 ближайших соседей, как в NaCl) – совпадает значение максимально возможной ковалентности и возможность для её реализации в пространстве. Хотя, конечно, связь в полонии нельзя считать чисто ковалентной – это ковалентно-металлический кристалл.

В группе VA тенденция к увеличению металлических свойств сверху вниз по ПС проявляется ещё более явно – от одного из самых типичных неметаллов, азота, к «почти» металлу – висмуту. Конфигурация  $ns^2np^3$  позволяет образовать 3 ковалентные связи для основного состояния (5 – для возбуждённого, кроме N). Но двухатомную молекулу  $N\equiv N$  с тройной связью образует только азот; трёхвалентный фосфор образует только тетраэдрические молекулы  $P_4$  – по рассмотренным причинам для P энергетически выгоднее образовать три  $\sigma$ -связи в расчете на пару атомов, чем одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи.

А почему так сильно отличаются по свойствам металлы – от низкоплавкого мягкого цезия ( $T_{пл.} = 28$  °C всего!) до сверхтвёрдых тугоплавких W, V, Ti и т. п.? Дело в том, что Cs – самый «металлический» металл, для него характерен почти предельный тип связи. Все переходные

металлы образуют ковалентно-металлические кристаллы, в образовании металлической связи у них, в отличие от щелочных и щелочноземельных металлов, участвуют не все валентные электроны: например, у Zr – в среднем 1,2 из четырёх, у Nb – 1,4 из пяти. Причины этого сложны для популярного изложения и связаны как с меньшими размерами атомов *d*- и *f*-элементов, так и с особенностями их электронного строения.

А вот на предложенные ниже два вопроса можно ответить и на популярном уровне. Попробуйте самостоятельно объяснить, почему алмаз – диэлектрик, Si и Ge – полупроводники, а Sn и Pb – металлы.

Второе – почему наблюдается резкое различие свойств ближайших аналогов – газообразного при н. у. CO<sub>2</sub> и имеющего очень высокие  $T_{пл.}$  (около 1 700 °C) и твердость кварца SiO<sub>2</sub>.