

КОСТАНАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Нурушева А.Б.

ПРАКТИКУМ К КУРСУ «СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА»

Учебное пособие

КОСТАНАЙ – 2017

УДК 544(075.8)
ББК 24.5 я 73
Н 90

Автор:

Нурушева А.Б., старший преподаватель, магистр педагогических наук по специальности 6М011200-Химия

Рецензенты:

Чернявская О.М., кандидат педагогических наук, доцент кафедры биологии и химии КГУ им. А.Байтурсынова
Абдыкаликова К.А., доцент ВАК, кандидат химических наук

Нурушева А.Б.

Н 90 Практикум к курсу «Строение вещества»: Учебное пособие. –
Костанай: Изд-во КГПИ, 2017. – 93 с.

ISBN 978-601-7839-72-7

В учебном пособии даны основные принципы строения атома, молекул и вещества. Рассмотрены методы, объясняющие химическую связь и строение молекул. Дано описание структуры молекул с помощью операций и элементов симметрии. Рассмотрены электрические и магнитные свойства веществ, а также виды межмолекулярного взаимодействия. В практической части пособия представлены краткое теоретическое введение и задачи согласно тем, приведены задания с использованием компьютерных программ по темам «Точечные группы симметрии и дипольный момент».

Учебное пособие предназначено для учителей химии, студентов специальности «Химия».

УДК 544(075.8)
ББК 24.5 я 73

Рекомендовано к изданию Ученым Советом
Костанайского государственного педагогического института

ISBN 978-601-7839-72-7

© Костанайский государственный
педагогический институт, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Строение атома.....	5
1.1. Модели атома.....	5
1.2. Квантово-механическая модель строения атома.....	7
2. Химическая связь.....	16
2.1. Виды химической связи.....	17
2.2. Метод валентных связей.....	21
2.3. Метод молекулярных орбиталей.....	24
2.4. Теория кристаллического поля.....	30
3. Основы теории строения вещества.....	34
3.1. Теория химического строения А.М. Бутлерова.....	34
3.2. Элементы симметрии объекта и операции симметрии.....	36
3.3. Классификация молекул по точечным группам.....	41
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	45
Практическое занятие. Строение атомов и молекул.....	45
Практическое занятие. Геометрия молекул.....	47
Практическое занятие. Химическая связь. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.....	51
Практическое занятие. Элементы теории симметрии молекул. Точечные группы симметрии и дипольный момент молекулы...	53
Практическое занятие. Определение полярных и неполярных молекул и изомеров по их симметрии	65
Практическое занятие. Расчет молярных рефракций.....	69
Практическое занятие. Магнитный момент и магнитная восприимчивость молекулы.....	73
Практическое занятие. Энергетические состояния молекул. Методы расчета энергий веществ.....	76
Практическое занятие. Электронно-колебательно-вращательные состояния двухатомных и многоатомных молекул.....	78
Практическое занятие. Электронно-колебательно-вращательные спектры двухатомных и многоатомных молекул.....	80
Практическое занятие. Межмолекулярные взаимодействия.....	88
Список использованной литературы.....	91
ПРИЛОЖЕНИЯ	92

ВВЕДЕНИЕ

Строение вещества представляет один из центральных разделов естествознания, тесно связанных с решением общепhilosophических проблем и призван играть существенную роль в формировании у студентов цельной и гармоничной картины химических явлений, естественнонаучного мировоззрения, опирающегося на конкретный материал.

Основным требованием при изучении практически любого химического (физико-химического) курса в педагогических институтах и университетах является понимание основ теории строения атомов и молекул, природы химической связи и движущих причин химической реакции.

Кроме овладения основами теории химической связи, ознакомления с терминологией - задачей, необходимо более тесное знакомство студентов с конкретными расчетными схемами, понимание их возможностей и ограничений. Требуется не только усвоение теории строения атомов и молекул, но и их активное применение к актуальным проблемам теоретической и прикладной химии. Последние входят в круг задач, решаемых курсом "Строение вещества". Исходя из теории строения молекул, в курсе рассматривается связь электрических, магнитных свойств молекул, энергетических состояний и свойств молекул с их строением. Показывается связь строения молекул со свойствами макросистемы в целом, т.е. со свойствами химических веществ, а также возможности прогнозирования свойств веществ на основании данных о составе и строении молекул.

В курсе первоначально рассматривается строение атома и молекул, вещества и теоретические основы и возможности различных методов молекулярной спектроскопии.

Целью дисциплины является обучение студентов:

- умению применять основы современных теорий химической связи для решения задач химической связи в конкретных веществах;

- навыкам использования спектроскопических методов исследования для решения химических задач.

В задачу данной дисциплины входит обучение студентов:

- расчетам молекулярных орбиталей и нахождению их энергии;

- теории молекулярной спектроскопии;

- возможностям спектроскопических методов в изучении строения молекул.

1 СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1 Модели строения атома

Атом – это наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств и способная к самостоятельному существованию. Представляет собой электронейтральную систему, состоящую из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Строение атома, структура их электронных оболочек объясняет причины возникновения и существования молекул и кристаллов, химические свойства веществ, а также способность одних веществ превращаться в другие.

Изучение строения вещества приводит к открытию больших деталей его структуры, постепенно расширяет наши знания о нем. Такие частицы, как электрон, протон, нейтрон, которые на протяжении нескольких десятилетий назад считались элементарными (простейшими), оказались сложными и делимыми.

Открытие Д.И. Менделеевым периодической системы химических элементов, которая объясняла периодичность изменения свойств элементов, подсказала идею о сложной структуре атома.

Дж. Томсон (1897) установил, что отношение заряда (e) к массе m_e электрона e/m_e не зависит от вещества катода, от химического состава газа и условий опыта. Это доказывало, что природа электронов одна и та же независимо от природы вещества; они являются структурными единицами атомов всех элементов.

В 1909 году Р. Э. Малликен измерил точный заряд электрона $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Масса электрона равна $9,1091 \cdot 10^{-31}$ кг.

В 1895г. В.Рентген открыл электромагнитные колебания (излучение) весьма малой длины волны, возникающие при воздействии на вещество катодным излучением. Данное излучение получило название рентгеновского излучения. Открытие явления радиоактивности соединений урана (А.Беккель, 1896г), затем тория, радия и полония (П.и М.Кюри, 1898) доказали сложность структуры атомов. Последующие исследования М. Кюри, П. Кюри и Э.Резерфорда показали, что радиоактивное излучение неоднородно и состоит из α , β и γ -излучения. Гамма-

γ -излучение – это электромагнитные колебания, сходные с рентгеновским излучением, β –излучение-поток быстро движущихся электронов, α - излучение – ионы гелия (He^{2+}).

Атом, являясь электронейтральной частицей, кроме электронов содержит положительную часть, которая в дальнейшем была названа ядром.

Необходимо отметить, что первая «планетарная модель» атома была предложена русским ученым профессором Б.Н. Чечериным, хотя в международной научной литературе публикация об этом открытии не была сделана.

В 1903 году Дж.Дж. Томсон предложил другую модель атома, которая отрицала планетарное строение.

Резерфорд в 1911 году при исследовании прохождения α - частиц через металлическую фольгу сделал гипотезу о планетарном строении атома: вокруг положительно заряженного ядра атома, в котором сосредоточена основная часть массы атома, вращаются электроны. Заряды ядра и электронов численно равны, поэтому атом электронейтрален. Но на момент данного открытия неизвестно было число электронов в атомах и их состояние.

В 1913 году на основании работ Г.Мозли, изучившего характер излучения Рентгена и его спектры в зависимости от природы вещества анода, был дан ответ на вопрос о числе электронов в атомах.

Исследования Мозли позволили сформулировать закон: корень квадратный из частоты колебаний, отвечающий линиям в рентгеновских спектрах, есть линейная функция порядкового номера элемента в периодической системе.

Математически это можно выразить уравнением

$$\nu = a (Z-b)^2$$

откуда

$$Z = \frac{\sqrt{\nu}}{\sqrt{a}} + b,$$

где ν – частота колебаний, Z – заряд ядра, a – величина совпадающая с постоянной Ридберга ($a=R=3,29 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$); b – константа экранирования.

Глубокий смысл открытия Мозли, объясняет периодическая система. Оказалось, что порядковый номер элемента определяет не только место элемента в периодической системе, но и заряд ядра его атома.

Основная масса атома сосредоточена в его ядре, размер которого порядка 10^{-15} м и на пять порядков (10^5) меньше размера самого атома (10^{-10} м).

Ядро имеет сложную структуру. Основные ядерные частицы – нуклоны – это протоны p и нейтроны n . Протон имеет положительный электрический заряд, равный единице; нейтрон – электронейтрален, т.е. его заряд равен нулю. Частицы, входящие в состав ядер и промежуточные по массе между нуклонами и электронами, называют мезонами.

1.2 Квантовомеханическая модель строения атома

С развитием квантовой механики и квантовой химии были попытки объяснить строение атома. Процессы, происходящие в микромире, описывает квантовая механика, основы которой были заложены в начале двадцатого века в работах М.Планка.

В 1900 году Макс Карл Эрнст Планк предположил, что поглощение либо испускание энергии может осуществляться только строго определенными – дискретными – порциями, названными им квантами. Величина этих порций энергии E предполагалась связанной с частотой ν излучения, переносящего энергию, коэффициентом пропорциональности h , получившим название постоянной Планка:

$$E = h\nu$$

Следовательно, энергия кванта тем больше, чем выше частота излучения.

Величина постоянной Планка составляет $6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Столь малое значение постоянной Планка соответствует крайне малой величине энергии, "заключенной" в каждом кванте. Поэтому в больших количествах энергии ее дискретная природа практически не проявляется, поскольку небольшое изменение числа квантов оказывается пренебрежимо малым.

Идея М. Планка пробыла в забвении несколько лет, так как экспериментальных подтверждений существования квантов не

было, и многими физикам казалось, что кванты – всего лишь "ловкий фокус" автора для обоснования создаваемой им теории излучения. Только спустя пять лет Альберт Эйнштейн использовал гипотезу Планка о квантовании энергии для объяснения чисто экспериментального факта – явления фотоэлектрического эффекта. В 1905 году он постулировал, что любое излучение (в том числе, и световое) состоит из дискретных частиц – квантов излучения, называемых фотонами. Масса покоя фотона равна нулю, а скорость движения равна скорости света в вакууме.

Эйнштейн использовал это представление для того, чтобы объяснить, почему поверхность металлов, облучаемых светом, при определенных условиях излучает электроны (именно это явление получило название фотоэлектрического эффекта).

Бор применил квантовую теорию к модели атома Резерфорда, допустив при этом, что электроны в атоме подчиняются законам классической механики.

Бор постулировал, что:

- каждый электрон в атоме может совершать устойчивое движение без излучения энергии,
- каждый электрон в атоме может переходить из одного состояния в другое, выделяя или поглощая при этом определенную порцию энергии.

Экспериментальной основой для теории Бора явились спектры атомов. Всякий спектр представляет собой развертку, разложение излучения на его компоненты. Видимый свет является образцом непрерывного излучения. В непрерывном излучении содержится излучение со всеми длинами волн в пределах некоторого диапазона. Примером такого непрерывного (сплошного) спектра является радуга. Атомы элементов поглощают или испускают излучение с фиксированными длинами волн, а не излучение с непрерывным (сплошным) спектром. Ответ на вопрос, почему это так, стал одним из величайших достижений Бора. Он установил соответствие между линиями атомного спектра и энергиями электронов в атоме.

Бор предположил, что энергия электрона в атоме принимает не любые, а лишь строго фиксированные значения. Эти значения энергии Бор назвал дискретными или квантовыми уров-

нями. Каждому такому значению энергии Бор приписал определенное число, которое он назвал квантовым числом. Электрон может перескакивать с одного уровня на другой, испуская или поглощая при этом определенное, фиксированное количество энергии – квантов энергии.

Электрон на своем низшем энергетическом уровне считается находящимся в основном состоянии. Электроны на более высоких энергетических уровнях считаются находящимися в возбужденных состояниях.

Переход электрона на более высокий энергетический уровень называется возбуждением.

Согласно модели Бора, электроны в атомах вращаются вокруг ядра по круговым орбитам, подобно планетам, совершающим свое движение вокруг Солнца, поэтому модель Резерфорда – Бора принято называть планетарной.

Планетарная модель вскоре получила и экспериментальное подтверждение: Бор вычислил энергию и радиус орбиты электрона водородного атома. Результаты показали хорошее соответствие с данными спектров.

Продолжая совершенствовать свою модель, Бор высказал предположение о распределении электронов по электронным слоям: два в первом, восемь во втором и т.д.

Некоторое дополнение (представления об эллиптических траекториях движения электрона) получила эта модель в работах Арнольда Зоммерфельда.

Предложенная Бором модель атома до сих пор используется в ряде случаев. Она применима для объяснений линий в спектре атомарного водорода.

Однако модель Бора имеет несколько недостатков. Во-первых, она не позволяет объяснить некоторые особенности спектров элементов, более тяжелых, чем водород. Во-вторых, экспериментально не подтверждается, что электроны в атомах вращаются вокруг ядра по круговым орбитам со строго определенным угловым моментом. Безусловно, попытка сохранить аппарат классической механики применительно к движению электрона в атоме не могла быть плодотворной: электрон движется по иным законам, следовательно, для описания его движения нужна иная механика.

В 1925–1926 годах. возник новый взгляд на природу субатомных явлений, классическое представление об орбитах электрона было отброшено. Началась эра волновой механики, составившей основу квантово - механической теории атома.

Решающий шаг в развитии этой теории произошел в 1925 году, когда Луи – Виктор - Пьер- Раймон де Бройль высказал предположение о том , что все виды материи обладают как корпускулярными , так и волновыми свойствами, и любой движущийся микро - или макрообъект может быть охарактеризован длиной волны и частотой , связанной с его движением. К тому времени было уже известно, что электромагнитное излучение способно проявлять и волновые, и корпускулярные свойства. В последнем случае электромагнитное излучение ведет себя как поток частиц – фотонов.

Распространяя указанные представления на электрон, Де Бройль предложил рассматривать его как стоячую волну, которая должна уместиться на круговой атомной орбите. Этим определяется требование к длине волны электрона - она должна уложиться на орбите целое число раз. Это число соответствует квантовому числу электрона.

В 1927 году наличие волновых свойств электрона экспериментально подтвердили опыты Клинтона Джозефа Дэвиссона (совместно с Л. Джермером), а также Джорджа Паджета Томсона. Они обнаружили, что пучок электронов, подобно пучку света, испытывает дифракцию, проходя через кристалл или через металлическую фольгу. Вместе с тем другие эксперименты свидетельствовали как в пользу волновых, так и в пользу корпускулярных свойств электрона

Таким образом, в сущности электрона (впрочем, как и любого объекта) уживаются две противоположные тенденции: волновая и корпускулярная, он является и частицей, и волной одновременно. В зависимости от того, какие явления с участием электронов мы наблюдаем, мы обнаруживаем те или иные свойства, неразрывным образом сосуществующие в природе этих микрочастиц.

Волновые свойства проявляют любые объекты окружающего нас мира.

Однако соответствующая макрообъектам длина волны λ , которую можно рассчитать с помощью уравнения де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

где h – постоянная Планка, mv – импульс частицы (произведение ее массы m на скорость v), ничтожно мала.

Принципиальные различия между микро- и макрообъектами накладывают свой отпечаток и на наблюдения за ними. Определение положения и скорости движения макрообъекта можно произвести визуально. В данном случае носителем информации является отраженный от объекта свет, который не оказывает никакого влияния на изучаемые характеристики. Если же мы попытаемся аналогичным образом вести наблюдения за электроном, то взаимодействие электрона с фотоном (массы и импульсы этих частиц вполне сопоставимы друг с другом) приведет к существенным искажениям характеристик электронного движения.

В 1927 г. Вернер Карл Гейзенберг пришел к мысли о том, что в природе должен существовать общий принцип, ограничивающий эксперименты по изучению отдельных событий микромира.

Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, положение и импульс электрона не поддаются одновременному определению с абсолютной точностью. Принцип Гейзенберга в математической форме может быть выражен соотношением

$$\Delta p \Delta x \geq h/2\pi$$

Другими словами, чем точнее мы определяем положение микрообъекта, тем большую неопределенность мы получаем в значении его импульса или скорости. Напротив, чем точнее значение скорости движения микрообъекта, тем неопределеннее его положение в пространстве (координаты). Следует иметь в виду, что указанные неопределенности связаны вовсе не с несовершенством наших измерений. Причина – в природе микрообъекта, в особом характере его движения.

Квантовая теория не способна предсказать результат отдельного события в микромире, однако она с большой точностью

дает средние значения для большого числа событий. Именно в этом и состоит основной смысл принципа неопределенности.

Можно говорить только об области наиболее вероятного нахождения электрона. Область наиболее вероятного нахождения электрона называется электронным облаком или орбиталью. Эта область описывается волновой функцией $\Psi(x, y, z)$, зависящей от трех декартовых координат.

Уравнение Шредингера. Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств, Шредингер (Австрия) в 1926 г сформулировал фундаментальное уравнение квантовой механики, связывающее полную энергию, потенциальную энергию и волновую функцию электрона. В этом уравнении учитывается корпускулярный характер электрона, его потенциальная энергия, заряд и масса:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - E_n)\Psi = 0$$

где E , E_n – полная и потенциальная энергия электрона соответственно; m – масса электрона; ∇ – оператор (т.е. математический символ, указывающий, какие именно математические операции – в данном случае суммирование вторых производных по координатам – следует совершить над стоящей под его знаком функцией).

Из уравнения Шредингера следует основополагающий вывод: поскольку значения волновой функции ограничены требованиями однозначности, конечности, непрерывности и нормированности, то и энергия электрона может принимать не любые, а лишь строго определенные значения.

Волновая функция Ψ подобно амплитуде любого волнового процесса может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Квадрат волновой функции Ψ^2 характеризует вероятность нахождения электрона (электронную плотность) в соответствующей области пространства. Решение этого уравнения для одноэлектронного атома водорода позволило определить форму орбиталей: s -электронное облако имеют сферическую форму; p - электронное облако – форму выпуклой восьмерки, d - электронное облако форму выпуклой четырех

лепестковой розетки; f - электронное облако форму выпуклой шестилепестковой розетки.

Энергетические состояния электрона в атоме. Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет решение не при любых, а только при определенных значениях энергии.

В упрощенной одномерной модели атома положение электрона относительно ядра определяется одной координатой, а его состояние - значением одного квантового числа. В двухмерной (плоской) модели атома положение электрона определяется двумя координатами; в соответствии с этим его состояние характеризуется значениями двух квантовых чисел. Аналогично в трехмерной (объемной) модели состояние электрона определяется значениями трех квантовых чисел. Изучение свойств электронов, входящих в состав реальных атомов, показало, что электрон обладает и четвертым квантовым числом, которое не связано с его пространственным положением.

В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек для объяснения спектральных дублетов предположили наличие у электрона собственного момента импульса и собственного магнитного момента в дополнение к моментам, обусловленным его орбитальным движением. Собственный момент импульса электрона называют спином (от английского "spin" – волчок, вертушка).

С классической точки зрения можно представить электрон в виде заряженного вращающегося шарика, механическое вращение которого порождает момент импульса, а вращающийся заряд эквивалентен некоторому круговому току и, следовательно, характеризуется определенным магнитным моментом.

Состояние электрона в атоме описывается с помощью четырех квантовых чисел:

n – *главное квантовое число*, главное квантовое число характеризует номер энергетического уровня, электронного облака и соответственно энергию электрона;

l – *орбитальное квантовое число* характеризует форму электронного облака;

m_l – *магнитное, квантовое число* свидетельствует о пространственной ориентаций электронного облака;

m_s , спиновое квантовое число связано с направлением вращения электрона вокруг собственной оси. Спин электрона может иметь только два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Значения квантовых чисел и распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням указаны в приведенной таблице:

Номер энергетического уровня n	Орбитальное квантовое число, l		Количество энергетических подуровней на энергетическом уровне	магнитное квантовое число m_l		количество орбиталей (квантовых чисел)			Количество электронов	
	Цифровое обозначение	Буквенное обозначение		число вариантов пространственных ориентаций	обозначение вариантов ориентаций	На подуровне	На уровне	На подуровне		
1	0	1s	1	1	0	1	1	2	2	
2	0	2s	2	1	0	1	4	2	8	
	1	2p		3	-1,0,+1			3		6
3	0	3s	3	1	0	1	9	2	18	
	1	3p		3	-1,0,+1			3		6
	2	3d		5	-2,-1,0,+1,+2			5		10
4	0	4s	4	1	0	1	16	2	32	
	1	4p		3	-1,0,+1			3		6
	2	4d		5	-2,-1,0,+1,+2			5		10
	3	4f		7	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3			7		14

Количество электронов на энергетическом уровне вычисляется по формуле:

$$N = 2n^2$$

Волновое уравнение Э. Шредингера, принцип неопределенности В. Гейзенберга, понятие спина электрона ознаменовали собой важный этап развития квантово - механической теории, достоверность которой проявилась прежде всего в объяснении спектров атома водорода и других одноэлектронных систем.

Однако описание характеристик многоэлектронных атомов все еще представляли значительные затруднения. Это касалось систематизации свойств химических элементов и их положения в периодической системе Д. И. Менделеева.

На данном этапе развития квантово-механической теории удалось лишь постулировать, что электроны в атоме располагаются слоями или оболочками, причем каждая из них застраивается полностью у элемента, завершающего период таблицы Д. И. Менделеева (благородного газа). При этом каждый из шести периодов заканчивается элементами с порядковыми номерами 2, 10, 18, 36, 54 и 86 соответственно.

Разгадка оболочечной структуры атома была дана в 1925 г. Вольфгангом Эрнстом Фридрихом Паули, который предположил, что в каждой оболочке не может находиться сколь угодно большое количество электронов, а ограничение этого количества имеет фундаментальную причину.

Согласно одному из основополагающих принципов квантовой механики – принципу Паули в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Принцип Паули позволил объяснить структуру электронных оболочек.

Дальнейшее развитие квантово-механической теории связано с созданием квантовой электродинамики, базирующейся на релятивистской квантовой теории П. Дирака и учитывающей квантовую природу электромагнитного поля.

Квантовая электродинамика отличается очень высокой точностью прогнозов относительно свойств микрообъектов. Так, вычисленное на ее основе значение собственного магнитного момента электрона совпадает с экспериментально найденной величиной с точностью до 10^{-6} .

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Образование из атомов молекул, молекулярных ионов, ионов, кристаллических, аморфных и других веществ сопровождается уменьшением энергии по сравнению с невзаимодействующими атомами. При этом минимальной энергии соответствует определенное расположение атомов друг относительно друга, которому отвечает существенное перераспределение электронной плотности. Силы, удерживающие атомы в новых образованиях, получили обобщенное название «химическая связь».

Химическая связь – это взаимодействие, связывающее отдельные атомы в более сложные системы (молекулы, кристаллы). Причиной возникновения химической связи это стремление атомов к более устойчивому состоянию с минимально возможным запасом энергии.

Согласно электронной теории валентности, химическая связь возникает за счет перераспределения электронов валентных орбиталей, в результате чего возникает устойчивая электронная конфигурация благородного газа (октет) за счет образования ионов (В. Коссель) или образования общих электронных пар (Г. Льюис).

Химическая связь характеризуется энергией и длиной. Мерой прочности связи служит энергия, затрачиваемая на разрушение связи, или выигрыш в энергии при образовании соединения из отдельных атомов ($E_{\text{св}}$). Чем больше энергия, затрачиваемая на разрыв связи, тем прочнее связь. Так, на разрыв связи Н–Н затрачивается $435 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а на атомизацию метана CH_4 – $1648 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, в этом случае $E_{\text{C-H}} = 1648 : 4 = 412 \text{ кДж}$.

Длина связи (нм) – расстояние между ядрами в том или ином соединении. Обычно длина связи и ее энергия антибатны: чем больше длина связи, тем меньше ее энергия. Длины связей находятся в зависимости от размера атомов, образующих молекулу. Например, межъядерное расстояние в ряду двухатомных щелочных металлов увеличиваются, а энергии диссоциации уменьшаются.

Химическая связь обычно изображается черточками, соединяющими взаимодействующие атомы; каждая черта эквивалентна обобщенной паре электронов. В соединениях, содержащих более двух атомов, важной характеристикой является *валентный угол*, образуемый химическими связями в молекуле и отражающий ее геометрию. Валентные углы зависят от пространственной структуры образуемой молекулы.

2.1. Виды химической связи

Важнейшие виды химической связи: ионная, ковалентная, металлическая, водородная, межмолекулярная.

Ковалентная связь – наиболее общий вид химической связи, возникающий за счет обобществления электронной пары посредством *обменного механизма*, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону, или по *донорно-акцепторному механизму*, если электронная пара передается в общее пользование одним атомом (донором) другому атому (акцептору) (рис. 1).

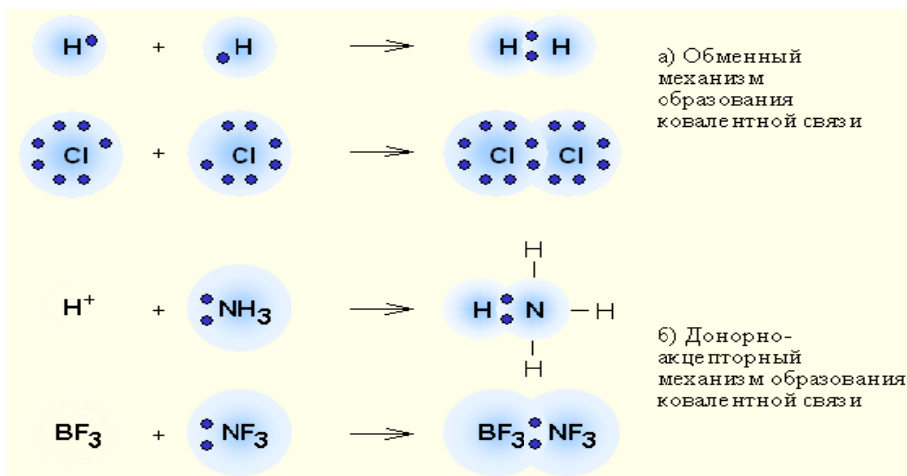


Рисунок 1. Обменный (а) и донорно-акцепторный (б) механизмы образования ковалентной связи

Ковалентная связь бывает двух видов неполярная и полярная ковалентные связи.

Классический пример неполярной ковалентной связи (разность электроотрицательностей равна нулю) наблюдается у

гомоядерных молекул: H–H, F–F. Энергия двухэлектронной двухцентральной связи лежит в пределах 200–2000 кДж·моль⁻¹.

При образовании гетероатомной ковалентной связи электронная пара смещена к более электроотрицательному атому, что делает такую связь полярной, например молекулы HCl, H₂O. Ионность полярной связи в процентах вычисляется по эмпирическому соотношению

$16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2$, где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В молекулы АВ. Кроме поляризуемости ковалентная связь обладает свойством *насыщаемости* – способностью атома образовывать столько ковалентных связей, сколько у него имеется энергетически доступных атомных орбиталей. Чем выше поляризуемость связей в частицах, тем более реакционноспособны эти частицы.

Ковалентная связь обладает *направленностью*. *Направленность* – это расположение связей в молекуле под определенными углами относительно друг друга. Орбитали атомов перекрываются под такими углами, которые обеспечивают максимальную степень их перекрытия. Направленность определяет геометрию молекулы.

Ионная связь – связь, осуществляемая за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Процесс образования ионной связи сводится к переходу электронов от атома типичного металла (элементы I и II А групп) к атомам типичного неметалла (элементы VII А группы, О и N). Взаимодействие ионов противоположного знака не зависит от направления, а кулоновские силы не обладают свойством насыщенности. Поэтому каждый ион в ионном соединении притягивает такое число ионов противоположного знака, чтобы образовалась кристаллическая решетка ионного типа. В ионном кристалле нет молекул. Каждый ион окружен определенным числом ионов другого знака (координационное число иона). Ионные пары могут существовать в газообразном состоянии в виде полярных молекул. В газообразном состоянии NaCl имеет дипольный момент $\sim 3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, что соответствует смещению 0,8 заряда электрона на длину связи 0,236 нм от Na к Cl, т. е. $\text{Na}^{0,8+} \text{Cl}^{0,8-}$.

Ионная связь рассматривается как случай ковалентной полярной связи, так как резкой границы между ионной и ковалентной связями нет. Тип связи определяется по разности электроотрицательностей ($\Delta\chi$) связанных атомов. Условно принято считать, что при $\Delta\chi > 1,7$ связь считается ионной.

Металлическая связь возникает в результате частичной делокализации валентных электронов, которые достаточно свободно движутся в решетке металлов, электростатически взаимодействуя с положительно заряженными ионами. Силы связи не локализованы и не направлены, а делокализованные электроны обуславливают высокую тепло- и электропроводность.

Водородная связь. Ее образование обусловлено тем, что в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому атом водорода, обладающий эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S). Энергия такого электростатического взаимодействия составляет 20–100 кДж·моль⁻¹. Водородные связи могут быть *внутри- и межмолекулярными*. Внутримолекулярная водородная связь образуется, например, в ацетилацетоне и сопровождается замыканием цикла (рис. 2).

Молекулы карбоновых кислот в неполярных растворителях димеризуются за счет двух межмолекулярных водородных связей (рис. 3).

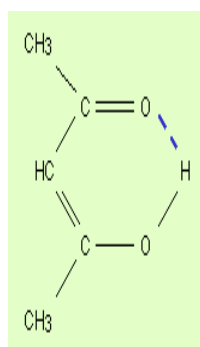


Рисунок 2
Образование внутримолекулярной водородной связи

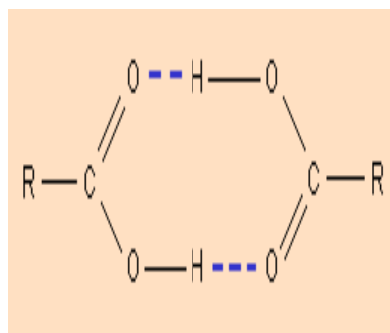


Рисунок 3
Образование межмолекулярной водородной связи

Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах, таких неорганических соединениях как H_2O , H_2F_2 , NH_3 . За счет водородных связей вода характеризуется столь высокими по сравнению с $\text{H}_2\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) температурами плавления и кипения. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при -100°C , а кипела при -80°C .

Ван-дер-ваальсова (межмолекулярная) связь – наиболее универсальный вид межмолекулярной связи, обусловлен *дисперсионными силами* (индуцированный диполь – индуцированный диполь), *индукционным* взаимодействием (постоянный диполь – индуцированный диполь) и *ориентационным* взаимодействием (постоянный диполь – постоянный диполь). Энергия ван-дер-ваальсовой связи меньше водородной и составляет $2\text{--}20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Химическая связь в твердых телах. Свойства твердых веществ определяются природой частиц, занимающих узлы кристаллической решетки и типом взаимодействия между ними.

Твердые аргон и метан образуют *атомные и молекулярные* кристаллы соответственно. Поскольку силы между атомами и молекулами в этих решетках относятся к типу слабых ван-дер-ваальсовых, такие вещества плавятся при довольно низких температурах. Большая часть веществ, которые при комнатной температуре находятся в жидком и газообразном состоянии, при низких температурах образуют молекулярные кристаллы.

Температуры плавления *ионных кристаллов* выше, чем атомных и молекулярных, поскольку электростатические силы, действующие между ионами, намного превышают слабые ван-дер-ваальсовы силы. Ионные соединения более твердые и хрупкие. Такие кристаллы образуются элементами с сильно различающимися электроотрицательностями (например, галогениды щелочных металлов). Ионные кристаллы, содержащие многоатомные ионы, имеют более низкие температуры плавления; так для NaCl $t_{\text{пл.}} = 801^\circ\text{C}$, а для NaNO_3 $t_{\text{пл.}} = 306,5^\circ\text{C}$.

В *ковалентных кристаллах* решетка построена из атомов, соединенных ковалентной связью, поэтому эти кристаллы об-

ладают высокими твердостью, температурой плавления и низкими тепло- и электропроводностью.

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются *металлическими*. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, в межузлиях – валентные электроны (электронный газ).

Наибольшую температуру плавления из металлов имеют *d*-элементы, что объясняется наличием в кристаллах этих элементов ковалентной связи, образованной неспаренными *d*-электронами, помимо металлической, образованной *s*-электронами.

Совокупность химически связанных атомов (молекула, кристалл) состоит из атомных ядер и связанных с ними электронов. Положение атомных ядер экспериментально устанавливается довольно точно. Распределение электронной плотности фиксируется менее точно, поскольку в молекуле каждый из валентных электронов может быть обнаружен в окрестности любого ядра. Тем не менее каждому из этих валентных электронов, как и в атоме, соответствует определенный энергетический уровень, называемый *молекулярной орбиталью* (МО). При построении молекулярных орбиталей используется *метод линейной комбинации атомных орбиталей* (ЛКАО), обозначаемый аббревиатурой МО – ЛКАО.

2.2 Метод валентных связей

До создания волновой механики в 1916 году Дж.Льюис объяснил возникновение химической связи образованием общей электронной пары между двумя атомами, в которую входит по одному электрону от каждого атома

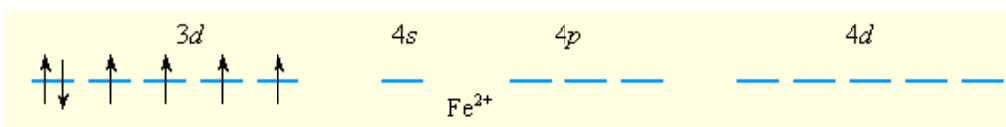
Метод валентных связей (МВС), основан на предположении, что химическая связь осуществляется одной или несколькими электронными парами, локализованными между взаимодействующими атомами.

Химическая связь в молекуле в представлении метода валентных связей располагается в том направлении, в котором перекрытие волновых функций электронов максимально. Такая связь она более прочна, энергия ее разрыва больше. В то-

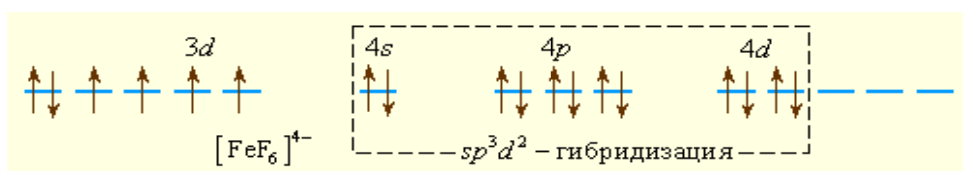
же время, степень перекрывания и плотность электронного облака зависят от ряда факторов, которые взаимосвязаны между собой – это форма связующих электронных облаков, характер их перекрывания в пространстве, межъядерное расстояние, кратность связи, полярность.

Для комплексных соединений в основу метода МВС положено допущение, что координационный ион (соединение) образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар лигандов (доноров) и свободных гибридных орбиталей иона комплексобразователя (акцептора).

Образование парамагнитного иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$ можно представить таким образом. Свободный ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию d^6 и следующее распределение электронов по орбиталям:



Шесть ионов F^- смещают по одной из своих неподеленных электронных пар на вакантные sp^3d^2 -гибридные орбитали иона Fe^{2+} . Четыре неспаренных электрона иона Fe^{2+} сохраняются и обуславливают высокий спин иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$:



Так как число неспаренных электронов в комплексе и свободном ионе Fe^{2+} совпадает, то комплекс $[\text{FeF}_6]^{4-}$ называется **высокоспиновым**.

Ионы CN^- значительно сильнее взаимодействуют с ионом железа (II), следствием чего является спаривание d -электронов центрального иона и образование низкоспинового комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с d^2sp^3 -гибридизацией.

2.3 Метод молекулярных орбиталей (ММО)

Метод молекулярных орбиталей исходит из того, что каждую молекулярную орбиталь представляют в виде алгебраической суммы (линейной комбинации) атомных орбиталей. Например, в молекуле водорода в образовании МО могут участвовать только $1s$ атомные орбитали двух атомов водорода, которые дают две МО, представляющие собой сумму и разность атомных орбиталей $1s_1$ и $1s_2$ – $MO_{\pm} = C_1 1s_1 \pm C_2 1s_2$.

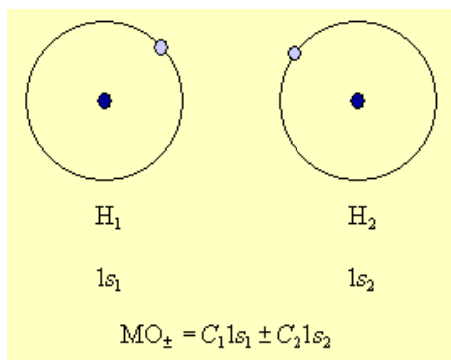


Рисунок 4

Поскольку ядра во взаимодействующих атомах водорода одинаковы, то и вклад атомных орбиталей будет одинаковым, что обеспечивается равенством коэффициентов, с которыми s -орбитали участвуют в линейной комбинации ($C_1 = C_2 = C$). Поскольку должно выполняться требование, что сумма квадратов коэффициентов при АО равна 1, то имеем

$$C = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$2C^2 = 1$, откуда опуская этот нормировочный множитель, запишем две молекулярные орбитали как сумму и разность АО атомов водорода:

$$\begin{aligned} MO_+ &= 1s_1 + 1s_2 \\ MO_- &= 1s_1 - 1s_2 \end{aligned}$$

Электронная плотность этих двух состояний пропорциональна $|MO_{\pm}|^2$. Поскольку в молекуле водорода взаимодействие возможно только по оси молекулы, то каждая из MO_{\pm} может быть переобозначена как $\sigma^{CB} = 1s_1 + 1s_2$ и $\sigma^* = 1s_1 - 1s_2$ и названа соответственно связывающей (σ^{CB}) и разрыхляющей (σ^*) молекулярными орбиталями (рис. 5).

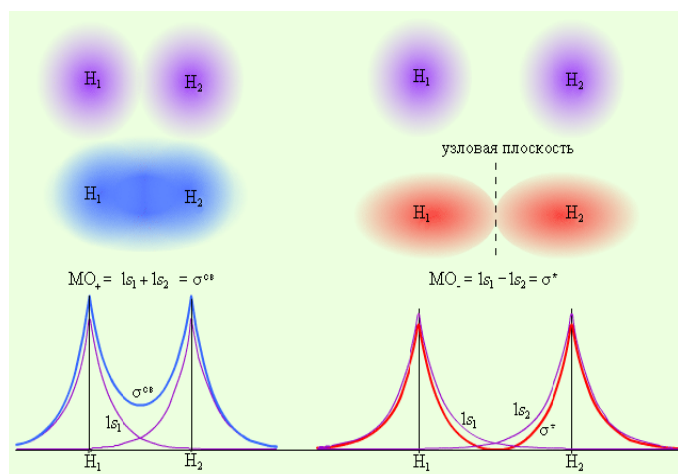


Рисунок 5 - Распределение электронной плотности в молекуле H₂

Из рис. 5 видно, что электронная плотность посередине между ядрами для σ^{CB} значительна, а для σ^* равна нулю. Отрицательно заряженное электронное облако, сконцентрированное в межъядерном пространстве, притягивает положительно заряженные ядра и соответствует связывающей молекулярной орбитали σ^{CB} . А МО с нулевой плотностью в межъядерном пространстве соответствует разрыхляющей орбитали σ^* . Состояния σ^{CB} и σ^* отвечают разным уровням энергии, причем молекулярная орбиталь σ^{CB} имеет более низкую энергию по сравнению с исходными АО двух невзаимодействующих атомов водорода $1s_1$ и $1s_2$ (рис.6).

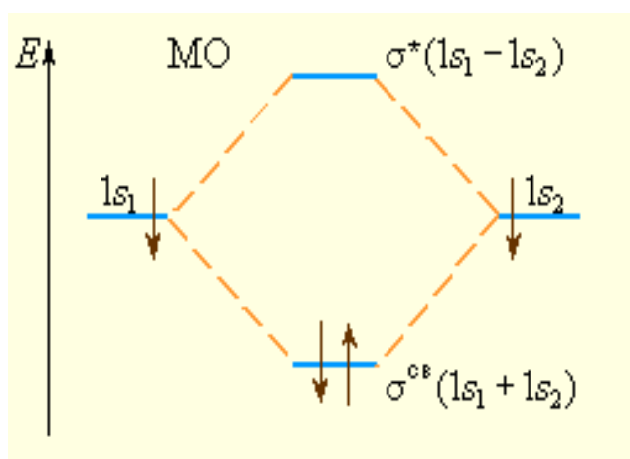


Рисунок 6 - Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Переход двух электронов на МО σ^{CB} способствует понижению энергии системы; этот энергетический выигрыш равен энергии связи между атомами в молекуле водорода Н–Н. Даже удаление одного электрона с МО $(\sigma^{CB})^2$ с образованием $(\sigma^{CB})^1$ в молекулярном ионе H_2^+ оставляет эту систему более устойчивой, чем отдельно существующие атом Н и ион H^+ .

Рис. 7 иллюстрирует изменение энергии МО σ^{CB} и σ^* в зависимости от межатомного расстояния r_{12} . При большом расстоянии r_{12} их энергия будет мало отличаться от энергий АО $1s_1$ и $1s_2$. При некотором r_{12}^0 энергия σ^{CB} достигнет минимума и будет соответствовать энергии связи E_{CB} молекулы Н–Н. При дальнейшем сближении ядер энергии σ^{CB} и σ^* начинают повышаться, поскольку силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения. В молекуле ядра колеблются вблизи равновесного расстояния r_{12}^0 соответствующего минимуму энергии E_{CB} .

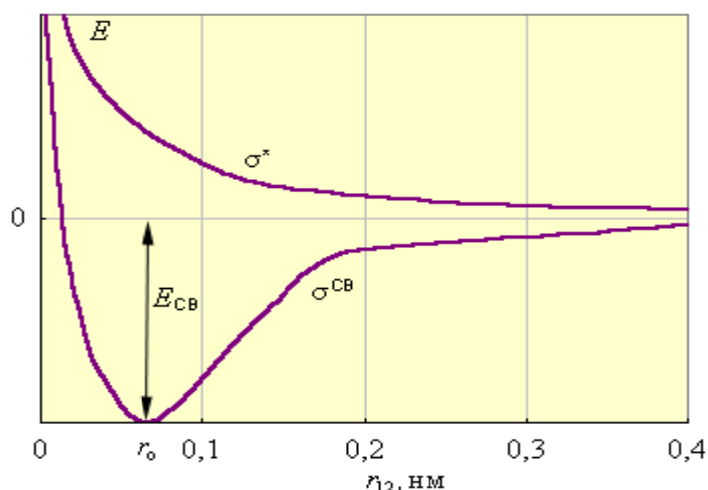


Рисунок 7 Энергии МО в H_2 в зависимости от межъядерного расстояния

Приведенная на рис. 4 энергетическая диаграмма МО справедлива для двухъядерных образований H_2^+ , H_2 , HHe , He_2^+ . Распределение валентных электронов по МО записывают электронными формулами: $H_2^+(\sigma^{CB})^2$, $H_2(\sigma^{CB})^2$, $HHe(\sigma^{CB})^2(\sigma^*)^1$, $He_2^+(\sigma^{CB})^2(\sigma^*)^1$

Заселение электронами связывающей МО σ^{CB} стабилизирует систему, а заселение разрыхляющих – дестабилизирует ее (табл.1).

Таблица 1. Энергия, длина и порядок связи в молекулах элементов 1 периода

Молекулярные параметры	Молекулы и молекулярные ионы			
МО	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
σ^*	—	—	\downarrow	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{св}$	\downarrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$E_{св}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	256	435	230	0
Длина связи, r^0 , нм	0,106	0,075	0,108	-
Порядок связи	0,5	1	0,5	0

Согласно методу МО порядок (кратность) связи n определяется полуразностью числа электронов на связывающих $N_{св}$ и разрыхляющих $N_{раз}$ орбиталях:

$$n = \frac{N_{св} - N_{раз}}{2}$$

При нулевой кратности связи, как в случае He_2 , молекула не образуется.

У элементов **второго периода** в образовании химических связей принимают участие кроме s - еще и p -орбитали, при этом соблюдаются следующие условия: АО должны иметь близкие энергии, перекрываться в значительной степени, иметь одинаковую симметрию относительно линии связи, число МО должно быть равно числу образующих их АО.

Итак, рассмотрим гомоатомные молекулы второго периода.

Если подуровни $2s$ - и $2p$ -состояний достаточно разделены по энергии, комбинации s - и p -АО можно рассматривать отдельно; $2s$ -орбитали образуют МО σ_s и σ_s^* (рис 8). Из рис 5 видно, что возможно образование молекулы $Li_2(\sigma_{2s}^{св})^2$, но не Be_2 , поскольку $\sigma_{2s}^{св}$ и σ_{2s}^* заселены одинаково. Одна из $2p$ -орбиталей, например, $2p_x$ -орбиталь, при комбинации с $2p_x$ -орбиталью другого атома образует связь σ_x - типа. Оставшиеся две АО p_y и p_z перпендикулярны линии связи (оси x) и энергетически равноценны. Поэтому они образуют два вырожденных уровня энергии, соответствующих МО $\pi_y^{св}, \pi_z^{св}$ и π_y^*, π_z^* . В начале периода s - и p -подуровни близки по энергии, поэтому уровень σ_x располо-

жен выше π_y -, π_z -уровней (рис. 8). Поскольку расстояние между s - и p -подуровнями увеличивается в периоде с ростом Z , то схема уровней на рис. 6 лучше всего описывает молекулы элементов конца периода, начиная с кислорода.

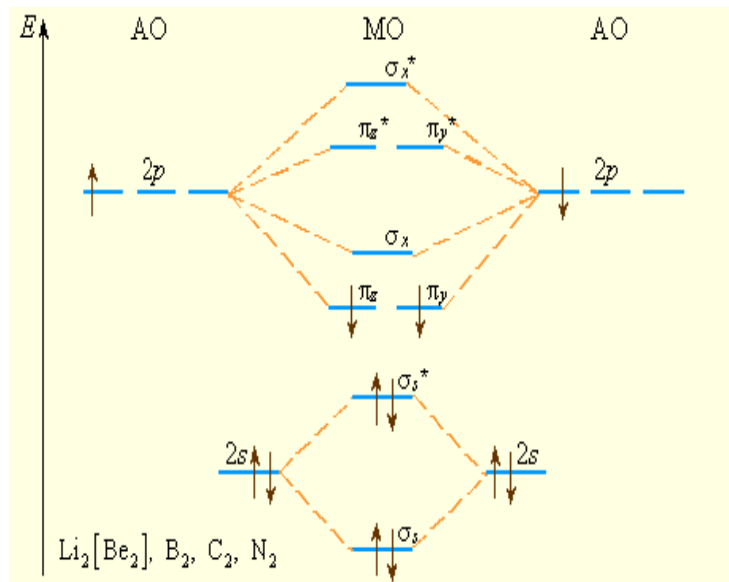


Рисунок 8. Уровни энергии МО элементов 2 периода (начало периода). Заселение МО указано для B_2

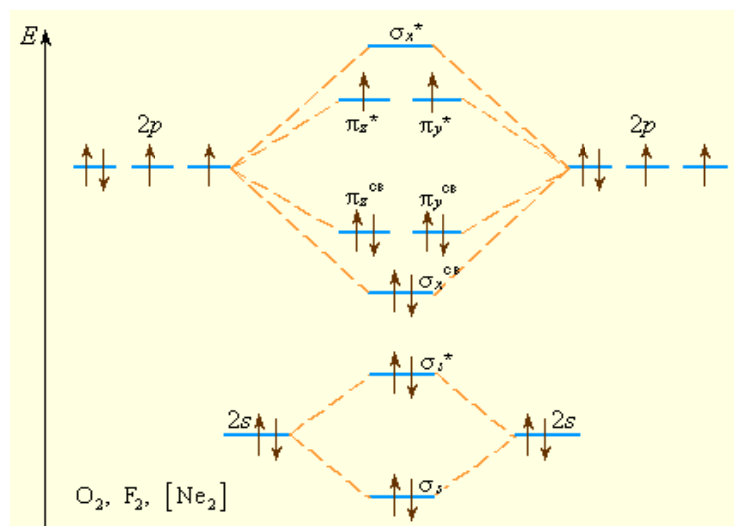


Рисунок 9. Уровни энергии МО элементов 2 периода (конец периода). Заселение МО указано для O_2

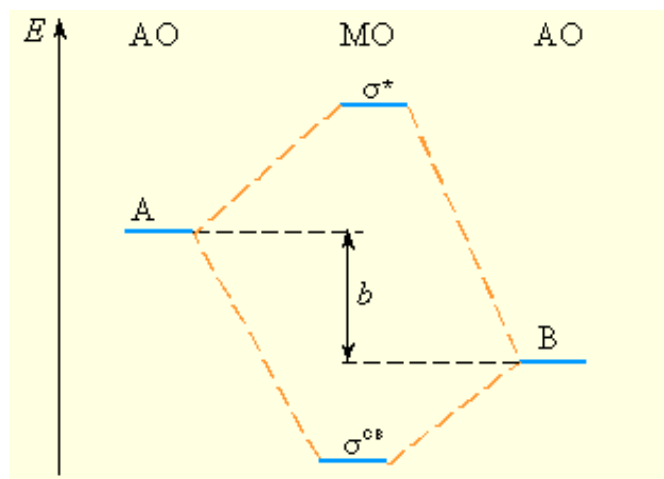


Рисунок 10. Энергетическая диаграмма МО гетероядерной молекулы АВ, где А имеет меньшую электроотрицательность, чем В

В случае *гетероядерных молекул* в связывающие орбитали значительный вклад вносят атомы с большой электроотрицательностью (рис. 10), и связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталам более электроотрицательного атома.

Величина «*b*» антибатна ковалентности связи. Следует отметить, что в общем виде для гетероатомных изоэлектронных молекул можно использовать одни и те же схемы МО. Например, для рассмотрения строения СО, ВF, NO⁺ и CN⁻ можно использовать схему МО для N₂, так как у всех этих частиц по 10 валентных электронов.

Однако в отличие от гомоядерных эти молекулы хотя и изоэлектронны, но образованы атомами с неодинаковыми зарядами атомов Z. Например, в молекуле СО АО кислорода лежат ниже АО углерода (это различие отражается на величинах потенциалов ионизации атомов: I_1 углерода – 11,09 эВ, I_1 кислорода – 13,62 эВ). Схема МО молекул СО, ВF и молекулярных ионов NO⁺, CN⁻ несколько трансформирована по сравнению с N₂ в соответствии с требованиями построения диаграмм МО гетероядерных молекул. На рис. 11 приведена энергетическая диаграмма МО молекулы СО. При сохранении кратности связи энергия связи СО равна 1070 кДж·моль⁻¹ против 842 кДж·моль⁻¹ в N₂. Это увеличение вызвано дополнительным вкладом ионной составляющей из-за разности электроотрицательностей атомов углерода и кислорода. Адекватное экспериментальным

данном строение оксида углерода (II) соответствует формуле $C^- \equiv O^+$. Такое необычное распределение зарядов обусловлено переходом лишней по сравнению с углеродом ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$) электронной пары O ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^2$) на молекулярные орбитали CO и хорошо согласуется с экспериментальной величиной дипольного момента CO $\mu = -0,027 \cdot 10^{-29}$ Кл·м ($-0,08$ D). Отрицательный знак означает направление дипольного момента от кислорода к углероду.

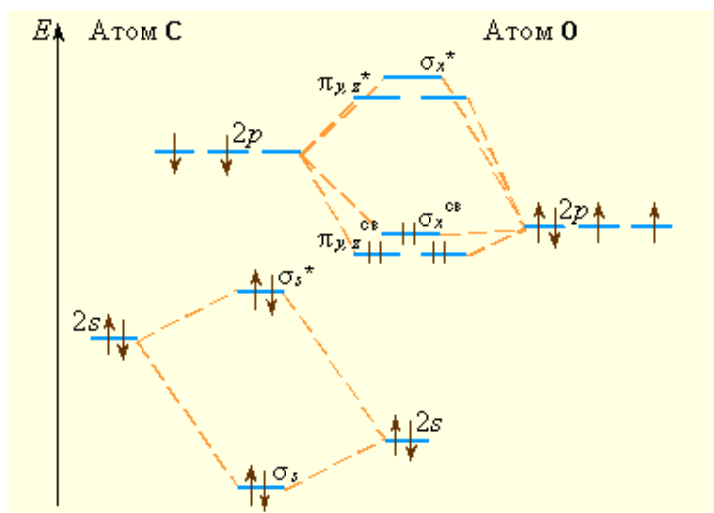


Рисунок 11 - Энергетическая диаграмма МО молекулы CO

2.4 Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля исходит из того, что природа лигандов и их расположение вокруг центрального иона (симметрия комплекса) уменьшают вырождение d -орбиталей и изменяют их энергию.

Рассмотрим это на примере комплексного иона октаэдрической симметрии $[ML_6]^{n+}$, в котором центральный атом имеет электронную конфигурацию d^1 . Ион M^{n+} расположен в центре октаэдра, совпадающем с началом прямоугольной системы координат, а лиганды – в вершинах октаэдра, через которые проходят оси координат (x, y, z).

Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} совпадают с координатными осями, а остальные три (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) проходят вдоль биссектрис соответствующих координатных углов (рис. 9.5). В отсутствии лигандов все пять орбиталей были энергетически равноценны. Но с по-

явлением лигандов в вершинах октаэдра электрон, находясь на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , испытывает сильное отталкивание от отрицательно заряженных лигандов или от отрицательного конца полярной молекулы. Другие три орбитали попадают в области с минимальными значениями отрицательного потенциала, поэтому вероятность нахождения электрона на орбиталях d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} будет больше. Это соответствует тому, что под действием лигандов прежде энергетически равноценные d -орбитали разделились на две группы: орбитали $d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2}(d_V)^*$, энергетически невыгодные для электрона, и орбитали d_{xy} , d_{xz} , $d_{yz}(d_\epsilon)^*$ с меньшей энергией.

Разность между d_ϵ и d_V -уровнями обозначается через $\Delta_{\text{окт}}$ ($\Delta_{\text{тетр}}$) и называется **параметром расщепления** ^{*)}.

В научной литературе орбитали обычно d_V и d_ϵ обозначают e_g и t_{2g} , а параметр расщепления $10Dq$.

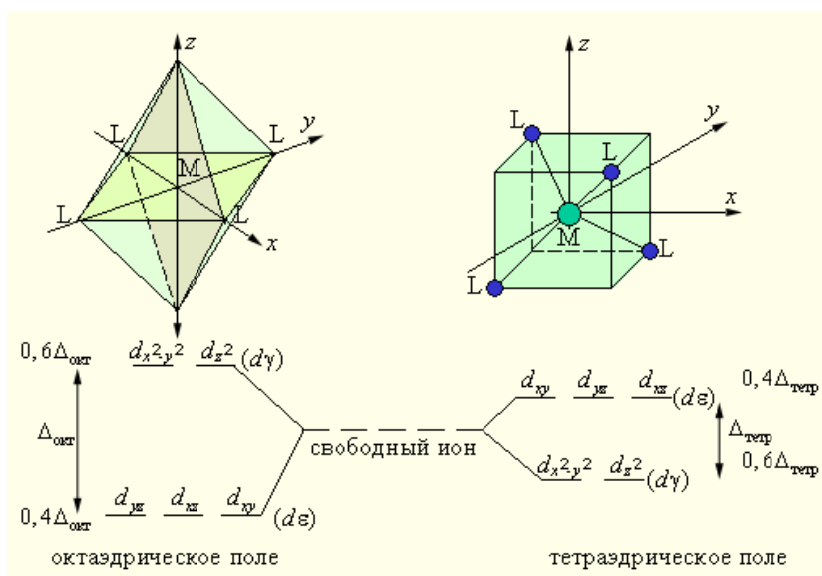


Рисунок 12 - Диаграмма расщепления d -орбиталей в поле лигандов

Из рис. 12 следует, что заселение любой d_ϵ -орбитали одним электроном приводит к уменьшению на $0,4\Delta_{\text{окт}}$ энергии октаэдрического комплекса, т. е. стабилизирует его по сравнению со свободным (сферически симметричным) ионом, а заселение электроном любой из d_V -орбиталей этот комплекс дестабилизирует на $0,6\Delta_{\text{окт}}$. В тетраэдрическом поле порядок расщепления d -орбиталей будет обратным, а потому энергия стабилизации на один электрон будет $0,6 \Delta_{\text{тетр}}$, а дестабилизации – $0,4 \Delta_{\text{тетр}}$.

Величина понижения энергии координационного соединения в результате перераспределения d -электронов по d_{ε} - и d_{γ} -орбиталям называется *энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)*. Эта энергия зависит от числа электронов на d_{ε} - и d_{γ} -орбиталях и вычисляется по формулам:

$$\begin{aligned} \text{ЭСКП}_{\text{окт}} &= (0,4n - 0,6m) \Delta_{\text{окт}}, \\ \text{ЭСКП}_{\text{тетр}} &= (0,6n - 0,4m) \Delta_{\text{тетр}}, \end{aligned}$$

где n – число электронов на нижнем подуровне, m – число электронов на верхнем подуровне.

Параметр расщепления в октаэдрическом поле больше, чем в тетраэдрическом, содержащем те же лиганды, и равен $\Delta_{\text{окт}} = 9/4 \Delta_{\text{тетр}}$

Параметр расщепления Δ зависит от размеров центрального иона, его заряда, электронной конфигурации и от природы лиганда (табл. 1). Экспериментально его определяют по спектрам поглощения комплексных соединений. Возбуждение электрона с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением энергии и появлением в спектре полосы, максимум которой соответствует энергии расщепления Δ . Значение Δ обычно выражают в волновых числах $\nu = 1/\lambda \text{ см}^{-1}$ *). Большинство значений Δ лежит в пределах от 10000 до 30000 см^{-1} .

1 см^{-1} соответствует энергии $E = h\nu c = 6,26 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 1 = 2,0 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 11,96 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$.

В ряду $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -элементов при прочих равных условиях Δ увеличивается от периода к периоду на 30–35 %. Например, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta = 23000 \text{ см}^{-1}$, для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta = 34000 \text{ см}^{-1}$, для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta = 41000 \text{ см}^{-1}$.

Величина Δ возрастает при переходе от комплексов двухрядных ионов $3d$ -элементов к трехрядным. Так для $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ значения Δ равны соответственно 10400 см^{-1} и 13700 см^{-1} .

Из спектроскопических измерений была найдена последовательность расположения лигандов по возрастанию их влияния на величину расщепления Δ , называемая спектрохимическим рядом:

Таблица 1. Спектрохимический ряд лигандов

Лиганды слабого поля	Лиганды средней силы	Лиганды сильного поля
I^- , Br^- , Cl^- , OH^- , F^-	H_2O , NCS^- , CH_3 , $COOH^-$, NH_3	NO_2^- , CO , CN^-

В октаэдрических комплексах, образуемых ионами с электронными конфигурациями d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , возможно различное размещение электронов – либо высоко-, либо низкоспиновое в зависимости от параметра расщепления Δ и энергии спаривания P . Последняя определяется как разность энергий межэлектронного взаимодействия низкоспиновой (НС) и высокоспиновой (ВС) конфигураций, деленная на число спаривающихся электронов. Очевидно, что низкоспиновое состояние реализуется тогда, когда $P < \Delta$, а высокоспиновое – когда $P > \Delta$.

В рамках ТКП высокоспиновый комплекс $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией $d_{\varepsilon}^4 d_{\gamma}^2$ будет менее устойчив (ЭСКП = $0,4\Delta$), чем низкоспиновый $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (электронная конфигурация d_{ε}^2 (ЭСКП = $2,4 \text{ } ^\circ\Delta_{окт}$)).

Распределение электронов между нижним (d_{γ}) и верхним (d_{ε}) уровнями в тетраэдрических комплексах также зависит от соотношения Δ и P , но поскольку $\Delta_{тетр} < \Delta_{окт}$, тетраэдрические комплексы обычно остаются высокоспиновыми.

В отличие от метода валентных связей, ТКП, основываясь на электронной конфигурации центрального атома, положении лигандов в спектрохимическом ряду и симметрии комплекса, позволяет не только объяснять, но и предсказывать магнитные и спектроскопические свойства комплексов.

С физической точки зрения ТКП является весьма приближенной, поскольку учитывает только электростатическое взаимодействие между комплексообразователем и лигандами. ТКП не дает объяснения устойчивости комплексов с электронными конфигурациями центрального атома d^0 и d^{10} , однако существование подобных комплексов легко объяснимо с позиций метода молекулярных орбиталей.

3. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

3.1 Теория химического строения А.М. Бутлерова

В основе структурной химии лежит химическая атомистика Дж. Дальтона, согласно которой любой химический индивид стоит из совокупности молекул, обладающих строго определенным качественным и количественным составом. Более конкретные представления о структуре молекул содержатся в теории Берцелиуса, который пытался ответить на вопрос: существует ли какая-либо упорядоченность в объединении атомов в молекуле или они объединяются произвольно. И. Берцелиус выдвинул гипотезу, согласно которой все атомы химических элементов обладают различной электроотрицательностью в зависимости места, которое они занимают в ряду элементов с убывающей электроотрицательностью. Атом каждого элемента несет два заряда: положительный и отрицательный, но в зависимости от места в ряду один из зарядов больше. Объединение атомов в молекулу приводит к частичной нейтрализации зарядов.

Полная нейтрализация невозможна из-за неравенства зарядов. Поэтому молекулы каждого соединения обладают также избыточным зарядом и склонны к образованию более сложных молекул в виде комплексов.

Таким образом, по Берцелиусу, молекула представляет собой объединение двух разноименно заряженных атомов или атомных групп-радикалов. В этом заключается содержание понятия "структура" по Берцелиусу.

Французский химик Ш. Жерар (1816-1856) показал, что структурные представления Берцелиуса соответствуют действительности только в ряде случаев. Молекула является единой неделимой и унитарной системой, в которой все атомы всех элементов взаимодействуют – взаимно преобразуются, в этом сущность "структуры" по Жерару.

Комбинируя атомы разных химических элементов, можно создать структурные формулы любого химического соединения.

Таким образом можно создавать схему синтеза любого химического соединения, в том числе и неизвестного. Однако в некоторых случаях, хотя формульная схема составлена правильно, химическая реакция может не осуществиться. Поэтому нужно учитывать не только методику составления формул, но и химическую активность реагентов, которая лежит в основе теории химического строения Бутлерова.

Крупным шагом в развитии представлений о строении молекул явилась теория химического строения, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком А.М. Бутлеровым.

Основу теории, разработанной А.М. Бутлеровым, составляют следующие положения:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью.

3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», т. е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой. Теория химического строения Бутлерова сочетается с широкими теоретическими обобщениями и научным предвидением. Бутлеров был убежден в возможности выразить формулами строения молекул химических соединений и притом сделать это путем изучения их химических превращений.

В 30-е годы нашего века теория Бутлерова нашла физическое квантово-механическое обоснование. Согласно современным представлениям структура молекул – это пространственная и энергетическая упорядоченность квантово-механической системы, состоящей из атомных ядер и электронов.

Структурная химия охватывает и неорганические материалы. В структурной неорганической химии можно выделить два перспективных направления:

* синтез кристаллов с максимальным приближением к идеальной решетке для получения материалов с высокими техни-

ческими показателями: максимальной прочностью, термической стойкостью, долговечностью в эксплуатации и др.;

* создание кристаллов с заранее запрограммированными дефектами для производства материалов с заданными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами.

Исследования последнего времени направлены на разработку эффективных технологий синтеза не только органических, но и неорганических материалов.

3.2 Элементы симметрии объекта и операции симметрии

Квантово-механические расчёты, в том числе приближённые, сильно усложняются или становятся невозможными в применении к сложным молекулам. Изучение последних немыслимо без рассмотрения их симметрии. Молекула обладает симметрией, если она имеет две или более неразличимые ориентации в пространстве. Вращение молекулы называется операцией симметрии, а ось вращения носит название элемента симметрии (элементом симметрии является линия, точка или плоскость, относительно которых производится операция симметрии). Представление о симметрии имеет очень важное значение как в теоретическом, так и в экспериментальном аспекте изучения строения атомов и молекул. Многие молекулы обладают тем или иным видом симметрии и классификация по симметрии позволяет сделать более простым их описание, объяснять и предсказывать их свойства. В некоторых случаях рассмотрение симметрии упрощает, а иногда только такое рассмотрение и позволяет выполнить квантово-механическое описание сложных систем. Основные принципы симметрии применяются в квантовой механике, спектроскопии и для определения структуры молекул при использовании дифракции нейтронов, электронов и рентгеновских лучей. Симметрией определяется, кроме того, наличие у свободной молекулы дипольного момента и её возможная оптическая активность. Количественное описание симметрии реализуется при помощи теории групп, которая является разделом алгебры и позволяет во многих случаях не рассматривать подробно строение каждой мо-

лекулы с точки зрения симметрии, а механически применить некоторые правила и сравнительно быстро получить конкретные результаты.

Для описания симметрии используются пять типов элементов симметрии:

тождественный элемент, или тождественное преобразование, – обозначается **E** (или **C₁**) (соответствует операции идентичности);

ось собственного вращения – обозначается **C_n** (операция вращения вокруг оси симметрии);

зеркальная плоскость – обозначается **σ** (операция отражения в плоскости симметрии);

центр симметрии или центр инверсии, – обозначается **i** (операция инверсии относительно центра симметрии);

ось несобственного вращения (или зеркально-поворотная ось) – обозначается **S_n** (операция несобственного вращения, или вращение-отражение).

При рассмотрении кристаллов добавляется ещё неотличимость структуры при трансляционном сдвиге, т.е. параллельном переносе (симметрия кристаллов в данном учебном пособии не рассматривается).

Операции симметрии – определённые действия с объектом, которые должны приводить к такому же виду объекта. Применимость к объекту той или иной операции симметрии свидетельствует о наличии у него соответствующего элемента симметрии, причём таких элементов у объекта может быть несколько. Совокупность элементов симметрии объекта является основой его классификации по симметрии, т.е. отнесения объекта к той или иной группе симметрии.

Рассмотрим более подробно перечисленные выше операции симметрии.

Идентичность E. Поворот объекта вокруг любой оси на 360°. При операции тождественного преобразования никаких изменений с молекулой не происходит. Очевидно, что в результате этой операции ориентация молекул остаётся не только эквивалентной, но также и идентичной. Поскольку любой объект, даже не обладающий симметрией, неотличим от самого себя, то он обладает хотя бы этим элементом симметрии и

его можно классифицировать. Таким образом, несимметричные объекты могут быть классифицированы в отдельную группу. Кроме того, необходимость введения этой операции обуславливается тем, что в теории групп комбинация нескольких операций симметрии в результате может давать E. Другим обозначением этой операции может служить символ C_1 .

Ось собственного вращения C_n . Если в молекуле можно провести воображаемую ось, вращение вокруг которой приводит к эквивалентной (т.е. неотличимой от первоначальной) ориентации, то говорят, что эта молекула обладает осью вращения. Вращение на угол, кратный 360° (т.е. $360^\circ/n$, где n- целое число), вокруг некоторой оси даёт структуру, совмещающуюся с исходной. Например, рассмотрим ось, проходящую через центр атома азота в молекуле NH_3 перпендикулярно плоскости, в которой расположены атомы водорода (рис. 5). При вращении вокруг этой оси, совершаемом, как принято, по часовой стрелке, через каждые 120° можно дважды получить эквивалентную ориентацию. С учетом начальной ориентации мы имеем три различные эквивалентные ориентации. Порядок n этой оси равен трем, так как, чтобы вернуться к исходному положению, нужно совершить три поворота. В таком случае говорят, что молекула имеет ось вращения третьего порядка, обозначают её символом C_3 . Поворот молекулы на угол $2\pi/n$ (т.е. на 120°) приводит к эквивалентным ориентациям, а n операций, восстанавливающих исходную ориентацию, называют операциями тождественного преобразования. Символ C_3 применяют для обозначения поворота на 240° вокруг оси C_3 . Операция C_3 идентична вращению против часовой стрелки на 120° , что обозначают символом C_3 (следует отметить, что в ряде случаев принято обратное правило знаков, вращение против часовой стрелки имеет знак "+", а по часовой "-"). При вращении молекулы воды на 180° (n = 2) конфигурация молекулы совпадает с исходной (рис. 15), т.е. в данном случае имеем ось вращения второго порядка C_2 .

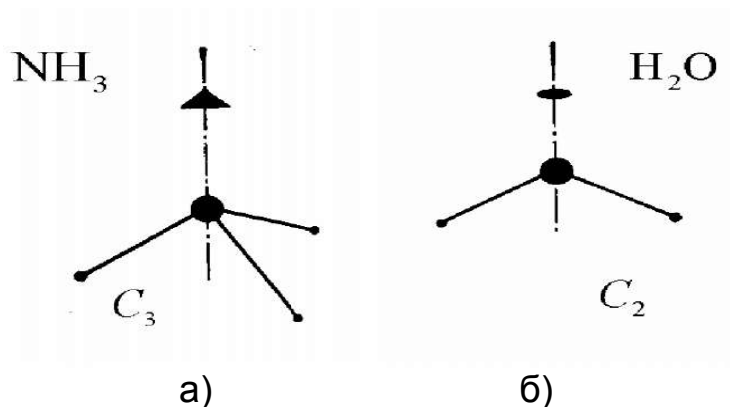


Рис. 15. Симметрия молекул аммиака (а) и воды (б)

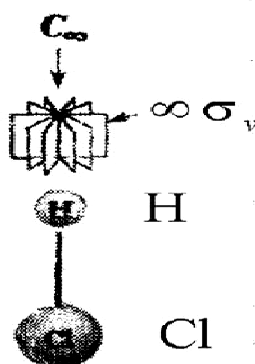


Рис. 16. Строение молекулы HCl

Ось вращения молекулы высшего порядка называется главной осью молекулы. Если все оси C_n эквивалентны, любую из них можно выбрать в качестве главной оси. Достаточно удобно рассматривать молекулу и её элементы симметрии в декартовой системе координат. Центр масс молекулы при этом помещают в начало координат. Если у молекулы имеется только одна ось симметрии, то она совпадает с осью z , если же осей несколько, то главной осью молекулы считают ту, которая совпадает с осью z . Если молекула имеет несколько осей высшего порядка, то за главную принимают ту ось, которая проходит через наибольшее число атомов. Если молекула плоская и ось z лежит в плоскости молекулы (как, например, в молекуле воды), за ось o выбирается ось, перпендикулярная плоскости.

Осью симметрии n -го порядка C_n называют ось, которая при вращении молекулы вокруг какой-либо проходящей через нее оси на угол $2\pi/n = 360^\circ/n$ приводит к структуре, не отличающейся от исходной.

Молекула хлорметана имеет ось симметрии третьего порядка C_3 , т.е. поворот на 120° приводит к идентичной структуре. Для бромхлорметана характерна ось C_2 , т.к. эквивалентная ориентация атомов отмечается при повороте на 180° . В бромфторхлорметане имеется ось вращения самого низкого – первого – порядка. В данном случае вращение на любой угол, кроме полного поворота на 360° , не приведет к идентичной ориентации. Если в молекуле имеется несколько осей симметрии различного порядка, то в таком случае в качестве главной оси (оси сравнения) выбирается ось симметрии самого высокого порядка. В молекуле бензола, например, это ось шестого порядка C_6 , а в случае ацетилена – ось C_∞ .

3. *Зеркальная плоскость σ* . Если существует плоскость, которая делит молекулу на две половины, являющиеся зеркальными отражениями одна другой, то молекула обладает элементом симметрии, который называется зеркальной плоскостью. Зеркальная плоскость не может лежать вне молекулы, она обязана проходить через неё. При отражении в зеркальной плоскости молекула (объект) неотличима от первоначальной формы. Термин "хиральность" означает, что два предмета относятся друг к другу как левая и правая руки (от греч. хирос – рука) и представляют собой зеркальные изображения, которые при попытке совместить их в пространстве не совпадают.

4. *Центр симметрии i* . Инверсия состоит в соединении любой рассматриваемой точки объекта с центром симметрии и продолжении этой прямой за центр симметрии на такое же расстояние. При этом в полученной точке должен находиться эквивалентный элемент объекта.

5. *Ось несобственного вращения S_n* . Эта операция включает вращение вокруг оси с последующим отражением от зеркальной плоскости, которая перпендикулярна оси вращения, или наоборот (т.е. вращение – отражение эквивалентно отражению – вращению). Если в результате этих двух операций появляется эквивалентная структура, то говорят, что молекула обладает зеркально-поворотной осью, или альтернантной, а операция, соответствующая этому элементу симметрии, часто называется несобственным вращением. Нижний индекс n в S_n указывает на поворот (по часовой стрелке) на $2\pi n$. Например,

S_2 указывает на два поворота по часовой стрелке на 180° . По определению S_2 эквивалентна i .

3.3 Классификация молекул по точечным группам

Группы симметрии, операции которых оставляют хотя бы одну точку пространства на месте, называются точечными группами симметрии. Типичные примеры точечных групп – группа вращений, группа линейных преобразований, зеркальная симметрия.

Точечные группы симметрии

Группы C_n

C_1 - нет элементов симметрии, за исключением поворотной оси первого порядка или тождественного преобразования

C_2 - одна поворотная ось второго порядка

C_3 , - одна поворотная ось третьего порядка

$C_4, C_5, C_6, C_7, \dots, C_n$ - может быть продолжено по аналогии для получения оси C_n -го порядка.

C_i - центр симметрии (инверсии).

C_s - одна зеркальная плоскость

Группы S_n

S_4 - одна зеркально-поворотная ось четвертого порядка.

S_6 - одна зеркально-поворотная ось шестого порядка (совершенно эквивалентна тройной поворотной оси вместе с центром симметрии).

Группы C_{nh}

C_{2h} - одна ось второго порядка и перпендикулярная ей зеркальная плоскость

$C_{2h}, C_{4h}, C_{5h}, \dots, C_{nh}$. одна поворотная ось n -го порядка вместе с перпендикулярной ей зеркальной плоскостью

Группы C_{nv}

C_{2v} - две перпендикулярные зеркальные плоскости, линия пересечения которых является поворотной осью второго порядка

C_{3v} - поворотная ось третьего порядка и три пересекающихся вертикальных зеркальных плоскости, содержащих эту ось (угол между плоскостями составляет 60°)

C_{4v} - поворотная ось четвертого порядка, через которую проходят четыре зеркальных плоскости (плоскости разбиты на две неэквивалентные пары, повернутые относительно друг друга на 45°)

$C_{7v}, C_{6v}, \dots, C_{nv}$, если n четно, то имеется два набора плоскостей симметрии, повернутых друг относительно друга на угол $(180/n)^\circ$. Угол между плоскостями в каждом отдельном наборе составляет $(360/n)^\circ$. Если n нечетно, то угол между плоскостями симметрии равен $(180/n)^\circ$.

$C_{\infty v}$ - поворотная ось бесконечного порядка, находящаяся на пересечении бесконечного числа плоскостей симметрии.

Группы D_n

D_2 - три взаимно перпендикулярные оси C_2 .

D_3 - одна ось C_3 и три оси C_2 , перпендикулярные ей, оси C_2 расположены под углом 120° , (минимальный угол между двумя осями равен 60°)

D_4 - одна ось C_4 и четыре оси C_2 , перпендикулярные ей

D_6, D_7, D_n - ряд можно продолжать по аналогии. Характерным является наличие оси n -го порядка и n осей второго порядка, перпендикулярных главной оси.

Группы D_{nd}

D_{2d} - три взаимно перпендикулярные оси второго порядка и две зеркальные плоскости. Каждая из плоскостей включает одну из осей второго порядка и делит пополам угол между остальными двумя осями.

D_{3d} - одна ось C_3 и три оси C_2 , перпендикулярные ей, а также три зеркальные плоскости. Угол между осями второго порядка равен 60° . Зеркальные плоскости включают ось C_3 и делят пополам углы между осями второго порядка.

D_{4d} - одна ось C_4 и четыре оси C_2 , перпендикулярные ей, а также четыре зеркальные плоскости. Угол между осями второго порядка составляет 45° . Зеркальные плоскости включают ось C_4 и делят пополам углы между осями второго порядка.

$D_{5d}, D_{6d}, D_{7d}, \dots, D_{nd}$. ряд можно продолжать по аналогии. Характерным является наличие оси n -го порядка, n осей второго порядка, перпендикулярных главной оси и n зеркальных плоскостей, проходящих через биссектрисы углов образованных осями второго порядка.

Группы D_{nh}

D_{2h} - три взаимно перпендикулярные зеркальные плоскости, их линии пересечения являются осями второго порядка, а точка их пересечения - центр инверсии.

D_{3h} - одна ось C_3 , три зеркальные плоскости (под углом 60°), которые включают главную ось, и зеркальная плоскость, перпендикулярная оси C_3 .

D_{4h} - одна ось C_4 с перпендикулярной ей зеркальной плоскостью и четыре зеркальные плоскости, содержащие ось C_4 . Четыре плоскости образуют две пары, повернутые друг к другу под углом 45° . Две плоскости, принадлежащие одной паре, взаимно перпендикулярны.

D_{5h} - одна ось C_5 с перпендикулярной ей зеркальной плоскостью и пять зеркальных плоскостей, содержащих ось C_5 . Угол между соседними пятью плоскостями составляет 36° .

D_{6h} - ось шестого порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и шесть плоскостей симметрии, содержащих шестерную ось. Шесть плоскостей образуют два набора, повернутых относительно друг друга на 30° . Угол между плоскостями внутри каждого набора составляет 60° .

D_{nh} - ряд можно продолжать по аналогии, главная ось n -го порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии и n плоскостей, содержащих главную ось. Если n четно, то имеются два набора плоскостей, повернутых на угол $(180/n)^\circ$ относительно друг друга. Между двумя плоскостями, входящими в одну группу, угол равен $(360/n)^\circ$. Если же n нечетно, то угол между плоскостями симметрии составляет $(180/n)^\circ$.

$D_{\infty h}$ - Имеется поворотная ось бесконечного порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии вместе с бесконечным числом плоскостей симметрии, проходящих через главную ось.

Точечные группы в которых присутствуют несколько осей высшего порядка

T - Три взаимно перпендикулярные оси второго порядка и четыре оси C_3 , которые проходят через вершину тетраэдра и центр противоположной грани. Оси второго порядка связывают середины противоположных ребер тетраэдра.

T_d - В дополнение к элементам симметрии группы T имеется шесть (попарно перпендикулярных) плоскостей симметрии. Все

эти плоскости симметрии содержат по две оси третьего порядка.

T_h - Кроме элементов симметрии группы T имеется центр симметрии, который также вводит еще три плоскости симметрии, перпендикулярные осям третьего порядка.

O - Три взаимно перпендикулярные оси четвертого порядка и четыре оси 3-его порядка, единообразно наклоненные к осям четвертого порядка.

O_h - В дополнение к элементам симметрии группы O имеется центр инверсии.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Практическое занятие. Строение атомов и молекул

Цель занятия: рассмотреть основные модели атомов, рассмотреть с квантово-химические аспекты строения атома, математическое выражение теории Бора.

План занятия

1. Модели строения атома и квантово-химическая интерпретация строения атома.

2. Исследовать зависимость геометрии молекул от типа гибридизации электронных орбиталей, а свойства веществ от геометрии молекул.

3. Раскрыть универсальный характер процесса гибридизации для органических, сложных неорганических веществ и аллотропных модификаций углерода.

Задачи:

1. Какое количество энергии несет один квант света с длиной волны $7,5 \cdot 10^{-7}$ м?
2. Чему равна энергия кванта света с длиной волны $5,7 \cdot 10^{-7}$ м?
3. Вычислите энергию (эВ), которой обладает электрон, находясь на третьем энергетическом уровне в атоме водорода?
4. Если в модели атома водорода по Бору принять, что радиус орбиты, по которой вращается электрон, равен $2,116 \cdot 10^{-10}$ м. Определите скорость вращения электрона по этой орбите.
5. Длина волны электрона $0,242 \cdot 10^{-7}$ м. Вычислите скорость движения электрона.
6. Рассчитайте длину волны электрона, имеющего скорость $2,2 \cdot 10^3$ м/с.
7. Масса фотона равна массе электрона ($9,108 \cdot 10^{-31}$ кг). Какая длина волны соответствует этому фотону?
8. Масса нейтрона $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг, а скорость движения его $4 \cdot 10^2$ м/с. Определите длину волны де Бройля.

9. Масса-частицы $6,644 \cdot 10^{-27}$ кг. С какой скоростью движется эта -частица, если длина волны де Бройля для нее равна $2 \cdot 10^{-12}$ м?

10. Рассчитайте длину волны де Бройля для молекул гелия и фтора, движущихся со скоростью 500 м/с.

11. Вычислите энергию (эВ) возбуждения электрона в атоме Na, если пары его поглощают фотон с длиной волны $4340 \cdot 10^{-10}$ м.

12. Какую энергию (эВ) надо сообщить невозбужденному атому водорода, чтобы он мог испускать излучение с длиной волны $\lambda = 1500 \cdot 10^{-10}$ м?

13. Для атома с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^3$ впишите в таблицу значения четырех квантовых чисел: n, l, m_l , m_s , определяющие каждый из электронов в нормальном состоянии.

Номер электрона ...	1	2	3	4	5	6	7
---------------------	---	---	---	---	---	---	---

n...

l...

m_l . .

m_s . . .

14. Сколько свободных d-орбиталей содержится в атомах Sc, Ti, V? Напишите электронные формулы атомов этих элементов.

15. Сколько свободных f-орбиталей содержится в атомах элементов с порядковыми номерами 59, 60, 90, 93? Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям для атомов этих элементов.

16. Энергетическое состояние внешнего электрона атома описывается следующими значениями квантовых чисел: $n=3$, $l=0$, $m_l=0$. Атомы каких элементов имеют такой электрон? Составьте электронные формулы атомов этих элементов.

17. Напишите электронные формулы для атомов натрия, хрома, европия, железа, аргона.

18. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим низшему энергетическому состоянию атомов: марганца, азота, кислорода, кремния, кобальта.

19. Для атома углерода возможны два различных электронных состояния: $1s^2 2s^2 2p^2$ и $1s^2 2s^2 2p^3$. Как называют эти состояния атома? Как перейти от первого состояния ко второму?

20. Атому какого из элементов отвечает каждая из приведенных электронных формул: а) $1s^2 2s^2 2p^3$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$?
21. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим высшему энергетическому состоянию атомов: фосфора, алюминия, кремния, серы, никеля.
22. Выразите электронную конфигурацию атомов, пользуясь электронными формулами, для элементов с порядковыми номерами 12, 20, 38, 48, 23.
23. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, соответствующим низшему энергетическому состоянию, для атомов элементов с порядковыми номерами 21, 35, 37, 73, 58.
24. Напишите все квантовые числа для электронов атомов: а) лития, бериллия, бора, углерода; б) азота, кислорода, фтора, неона.
25. Представьте электронную конфигурацию атома хлора и укажите, сколько электронных пар в атоме хлора и какие орбитали они занимают? Сколько неспаренных электронов в атоме хлора?

Практическое занятие. Геометрия молекул

Цель занятия: научиться на основании ТЭПВО определять геометрическую конфигурацию молекул и знать характеристики, описывающие геометрию молекул

План занятия:

1. Основные характеристики, описывающие геометрию молекул.
2. Теория отталкивания электронных пар Гиллеспи
3. Алгоритм определения геометрической формы молекул и ионов

Теоретическая часть

Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ТОЭПВО) - один из подходов в химии, необходимый для объяснения и предсказания геометрии молекул. Согласно этой теории молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних электронных пар минимально (принцип минимума энергии).

В 1940 г. Н. Сиджвик и Г. Пауэлл предложили модель отталкивания электронных пар, которая впоследствии была развита (1957) Р. Гиллеспи и Р. Найхолмом. Основные идеи этого подхода, приложимы только к соединениям непереходных элементов, сводятся к следующему:

1. Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обуславливается исключительно числом связывающих и несвязывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома.

2. Ориентация облаков электронных пар валентных орбиталей определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов.

Таблица 2. Конфигурация связей центрального атома А в зависимости от числа электронных пар q на его валентных орбиталях.

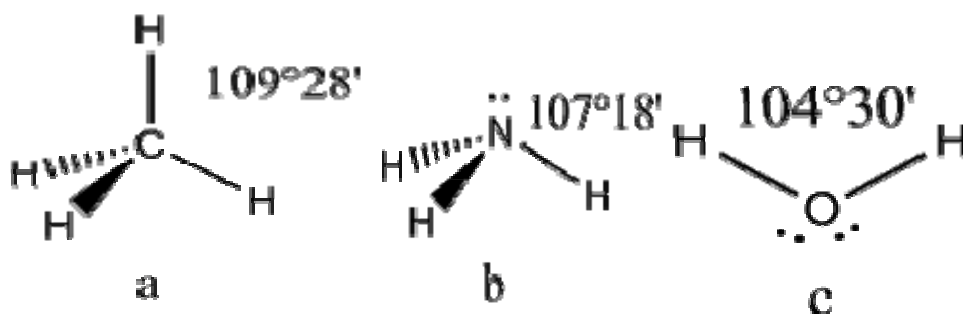
q	Конфигурация
2	Линейная
3	Равносторонний треугольник
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр
7	Октаэдр с дополнительной вершиной
8	Квадратная антипризма
9	Треугольная призма с тремя дополнительными вершинами
10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами
11	Икосаэдр без одной вершины
12	Икосаэдр

В таблице 2 в число q входят электронные пары как на связывающих ЛМО, так и на несвязывающих, то есть неподеленные электронные пары. Гиллеспи ввел для связывающих электронных пар обозначение X , а для несвязывающих - E . С учетом этих обозначений можно следующим образом представить геометрическую конфигурацию молекул типа AX_mE_n . Как видно из данных таблицы приложения А (приведены некоторые примеры), в рамках теории ОЭПВО для определения топологии связей центрального атома в молекулах, образованных непрерывными элементами, необходимо только сосчитать число электронных пар на связывающих и несвязывающих орбиталях и разместить их на осях соответствующего многогранника.

Современные дополнения к ТОЭП ВО

1. *Неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем пара электронов на орбитали, участвующей в образовании ординарной связи. Сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: неподеленная пара – неподеленная пара ($E - E$) > неподеленная пара -связывающая пара ($E-X$) > связывающая пара – связывающая пара ($X-X$).*

Это допущение вытекает из таких простых аргументов, как то, что неподеленная электронная пара находится в поле только одного положительного атомного остова и, следовательно, более диффузна, чем связывающая электронная пара, испытывающая сжатие полем зарядов двух атомных остовов. Отсюда следует вывод, что в серии изоэлектронных молекул (то есть содержащих равное число электронных пар в валентной оболочке) неподеленная пара, заменяя связывающую электронную пару, стремится занять больше пространства вокруг атома. Это уменьшает валентные углы между связями, например, в ряду



2 Объем электронной пары, участвующей в образовании связи, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.

Более электроотрицательный лиганд сильнее притягивает общее электронное облако связывающей пары, что можно представить как дополнительное сжатие этого облака. Данная электронная пара будет более удалена от центрального атома и испытывает меньшее отталкивание со стороны других соседних электронных пар. Все это поведет к тому, что валентные углы, составляемые связями центрального атома с наиболее электроотрицательными лигандами, должны иметь наименьшие значения.

3. Две электронные пары двойной связи или три электронные пары тройной связи занимают больший объем, чем электронная пара одинарной связи.

Это правило является основным при рассмотрении геометрической структуры молекул, содержащих кратные связи. Как и для остальных молекул, определение конфигурации связей центрального атома основывается на выделении электронных пар σ -связей и неподеленных электронов. Электроны π -связей на этой стадии не учитываются.

Алгоритм определения геометрической формы молекул и ионов

1. Определите в соединении центральный атом и по числу атомов, находящихся вокруг него, определите число σ -связей в соединении.

2. Напишите электронную и электронно-графическую формулу центрального атома в нормальном и возбужденном состоянии.

3. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома, окружающего центральный атом, в нормальном состоянии.

4. Установите тип гибридизации электронных облаков центрального атома.

5. Изобразите геометрическую форму молекулы или иона и обозначьте σ -связи.

Практическое занятие. Химическая связь. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей

Цель занятия: научиться определять типы связей различных молекул; изучить МВС и ММО ЛКАО для гомо- и гетероядерных молекул, уметь определять порядок связи простых веществ.

План занятия:

1. Виды химической связи.
2. Метод валентных связей (МВС).
3. Метод молекулярных орбиталей путем линейной комбинации атомных орбиталей (ММО ЛКАО).

Задачи:

1. Определение степени ионности связи по разности электроотрицательностей соединяющихся атомов. Какая из приведенных связей Cs-Cl, Ca-S, Ba-F – наиболее приближается к ионной?
2. Определение характера связи по разности электроотрицательностей атомов соединяющихся элементов. Какая из связей – H-N, H-S, H-Te, H-Li – наиболее полярна? К какому из атомов смещено электронное облако в каждом из приведенных примеров?
3. Какую ковалентность может проявлять бром в своих соединениях?
4. На основе разности относительных электроотрицательностей атомов элементов укажите, как изменяется степень ионности связи в соединениях HF, HCl, HBr, HI.
5. В каком из приведенных соединений: LiF, BeF₂, BF₃, CF₄ – связь Э-F будет больше всего приближаться к ионной.
6. Изобразите электронную конфигурацию следующих частиц: Cd²⁺, Al³⁺, Zr²⁺, Cl.
7. Определите ковалентность и степень окисления азота в соединениях HNO₃, HNO₂, N₂ и NH₃.
8. Какую ковалентность может проявлять сера в своих соединениях? Изобразите структуру атома серы в нормальном и возбужденном состояниях.

9. Расположите в порядке возрастания степень ионности связи В - Cl, Na - Cl, Ca - Cl, Be - Cl.
10. Объясните, почему максимальная ковалентность фосфора может быть равна пяти, а у азота такое валентное состояние отсутствует.
11. Указать тип химической связи в молекулах H_2 , Cl_2 , HCl.
12. Описать с позиции МВС электронное строение молекулы BF_3 и иона BF_4^- .
13. Как изменяется прочность связи в ряду HF-HCl-HBr-HI? Укажите причины этих изменений.
14. Запишите молекулярные орбитали молекулы O_2 и ионов O_2^+ и O_2^- . Вычислите порядок связи в каждой частице. Расположите энергии связей в возрастающей последовательности.
15. Нарисуйте энергетическую диаграмму для молекулы Li_2 . Расположите электроны на энергетических уровнях. Определите порядок связи. Установите, обладает ли молекула Li_2 магнитными свойствами.
16. Чем можно объяснить, что у молекулы H_2 равновесное межъядерное расстояние $0,741 \cdot 10^{-8}$ см, а у молекулы Li_2 $2,672 \cdot 10^{-8}$ см?
17. Нарисуйте энергетическую диаграмму для молекулы O_2 . Определите порядок связи. Молекула O_2 обладает магнитными свойствами.
18. Запишите МО молекулы Be_2 . Определите порядок связи. Сделайте заключение относительно межъядерного расстояния и энергии химической связи.
19. Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы BN. Определите порядок связи в молекуле. Молекула BN обладает магнитными свойствами. Электроотрицательность атома N больше электроотрицательности атома B.
20. Запишите МО иона CO^+ и молекул BO и CN. Определите порядок связи в каждой частице. Определите терм основного электронного состояния всех частиц.
21. Исходя из электронных структур молекул BN, BO и CO расположите их по возрастанию энергии химической связи.
22. Запишите МО молекулы O_2 и ионов O_2^+ и O_2^- . Расположите частицы в ряд по увеличению равновесного межъядерного расстояния на основании порядка связи.

23. Исходя из электронных структур частиц BN, BO и CO расположите их в порядке возрастания равновесного межъядерного расстояния.

24. Как изменяется длина связи, энергия диссоциации и магнитные свойства в ряду: O_2^{2-} - O_2 - O_2^- - O_2^+ .

Практическое занятие.
Элементы теории симметрии молекул.
Точечные группы симметрии и
дипольный момент молекулы

Тема «Симметрия молекул» предусматривает изучение строения молекул математическими методами и является теоретическим фундаментом всего курса.

Нами разработаны методические рекомендации к практическому занятию по теме «Точечные группы симметрии и дипольный момент молекулы» (1 час) с применением квантово-химических программ HyperChem и SPARTAN.

Цель занятия: Изучить элементы симметрии, рассчитать точечную группу симметрии и дипольный момент молекул квантово-химическими методами

Оборудование: Компьютеры, проектор, программа HyperChem, SPARTAN.

Теоретическое часть

Дипольный момент – важная молекулярная константа, которая характеризует электрическую симметрию молекулы.

Величина электрического дипольного момента (μ) определяется соотношением:

$$\mu = q \cdot l,$$

где l - радиус-вектор, направленный от центра тяжести отрицательного электрического заряда к центру тяжести положительного заряда, абсолютная величина каждого заряда равна q . В химической литературе принято противоположное направление вектора дипольного момента. По порядку величины дипольный момент в системе CGSE равен заряду электрона ($4.8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.), умноженному на расстояние в 1 \AA (10^{-8} см), что состав-

ляет $4.8 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. Принято измерять дипольные моменты в единицах Дебая: $1 \text{ D} = 1 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. В системе единиц СИ $1 \text{ D} = 3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл*м.

Причиной появления дипольного момента являются несколько факторов. В первую очередь – это различия в природе составляющих молекулу атомов. Для двухатомной молекулы $\mu = 0$, если она состоит из двух одинаковых атомов. В двухатомной молекуле с атомами разной природы проявляется постоянный дипольный момент, т. к., вследствие разной электроотрицательности, характеризующей способность атома оттягивать электронную плотность, появляется асимметрия электронной плотности. Другие причины – разные гибридные состояния орбиталей атомов. Так, например, для связи H-Cl, образованной 1s-орбиталью водорода и 3p-орбиталью хлора, вследствие различной формы s- и p-орбиталей, центр тяжести заряда перекрывания смещен в сторону водорода на ΔL , за счет чего возникает дополнительный, т. н. гомеопольярный дипольный момент (рисунок 17):

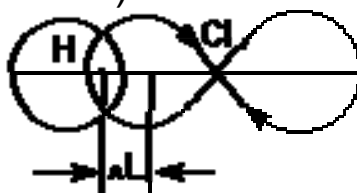


Рисунок 17. Схема происхождения гомеопольярного диполя

Методы определения дипольных моментов основаны на нахождении ориентационного эффекта полярных молекул в приложенном электрическом поле.

В 1923 году Томсон указал, что дипольный момент многоатомной молекулы m можно рассматривать как результат векторного сложения дипольных моментов, принадлежащих отдельным связям. Для молекулы, содержащей n связей различных типов,

$$\mu = \sum \mu_i,$$

где μ_i – момент, характеризующий i -ю связь.

Дипольные моменты связей и групп, в свою очередь, находят или путем теоретической оценки из квантово-химических расчетов, или полуэкспериментальными методами из интенсивностей колебательных полос поглощения, либо путем век-

торного сложения дипольного момента некоторых симметричных молекул. В последнем случае уравнение может быть использовано для решения обратной задачи: разложения суммарного дипольного момента на составляющие.

Естественно, если молекулы неплоские, то следует найти проекции векторов на соответствующие плоскости. Если молекулы некоторых соединений существуют в растворах или в газовой фазе в виде равновесной смеси двух или нескольких молекулярных форм: таутомеров, конформеров, мономеров и димеров, то экспериментально определяемый дипольный момент является в этом случае усредненной величиной.

Задание

1. Определите точечную группу симметрии синильной кислоты и рассчитайте ее дипольный момент в тетрадах для практических работ.

2. Определите симметрию и дипольный момент молекулы синильной кислоты в квантово-химических программах:

HyperChem:

- Постройте молекулу синильной кислоты.
- Проведите оптимизацию молекулы.
- Настройте отображение вектора дипольного момента.
- Откройте log-файл, найдите в нем значения дипольного момента и точечную группу симметрии.

Spartan:

- Постройте молекулу синильной кислоты.
 - Проведите оптимизацию молекулы.
 - Посмотрите в свойствах молекулы значение дипольного момента и точечную группу симметрии.
 - Включите отображение вектора дипольного момента.
3. По указанному алгоритму выполните расчеты для молекул: SO_2 , SO_3 , SF_6 , $\text{CH}_3\text{-CHFCI}$

Сравните рассчитанные значения в HyperChem и Spartan с самостоятельно выполненными расчетами, а также со справочными данными [1]. На основании соответствия экспериментальным данным, найдите наиболее точный метод и программу для расчетов.

Ход работы

1. Запустите программу HyperChem. Постройте молекулу синильной кислоты.

Для этого сделайте выберите атом углерода, постройте на рабочем поле программы молекулу этана, затем замените один из атомов углерода атомом азота, выбрав Draw with Nitrogen, учитывая валентности атомов, установите кратную связь. Добавьте атомы водорода и создайте модель синильной кислоты со стандартными значениями длин связей при помощи пункта Add H & Model Build пункта меню Build.

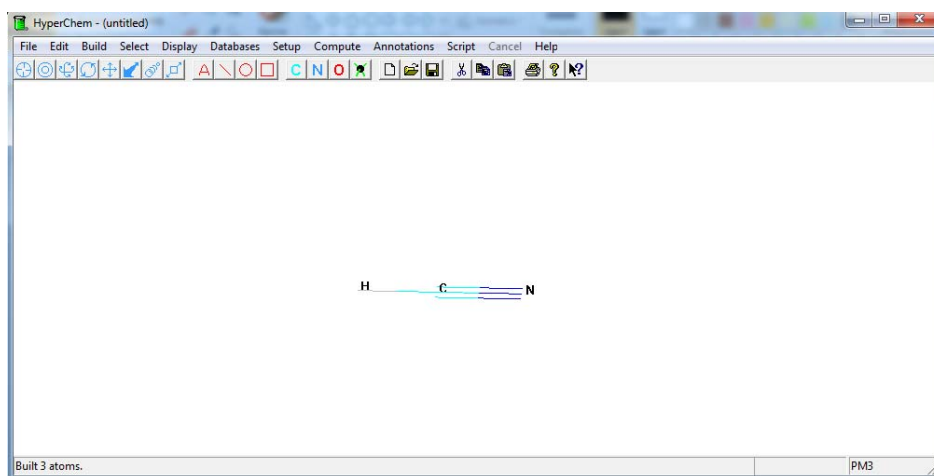


Рисунок 18. Модель синильной кислоты со стандартными значениями

3. Выберите полуэмпирический метод расчета PM3 в меню Setup.

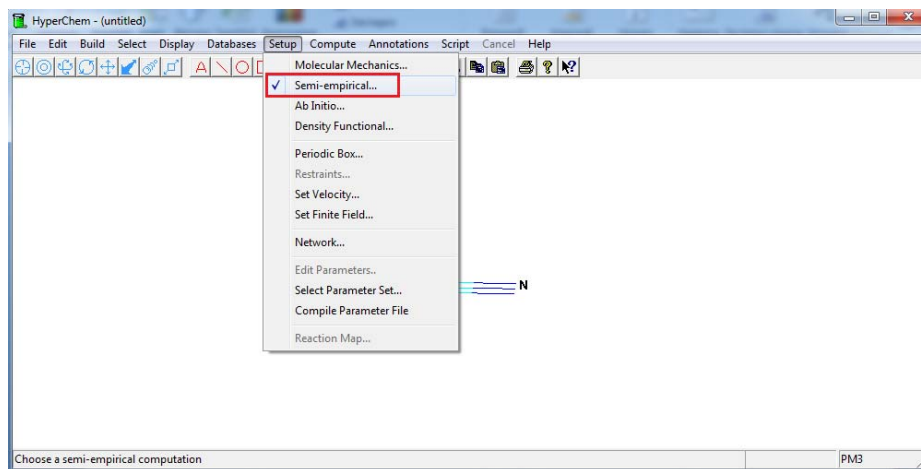


Рисунок 19. Установка полуэмпирического метода PM3

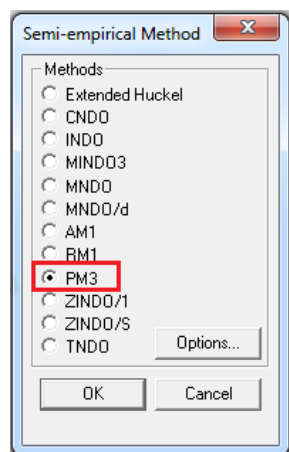


Рисунок 20. Выбор метода PM3

4. Запустите log-файл протокола расчета.

В меню File выберите StartLog. Файлу дайте название и установите степень полноты записи протоколов молекулярно-механического расчета Mechanics print level = 9.

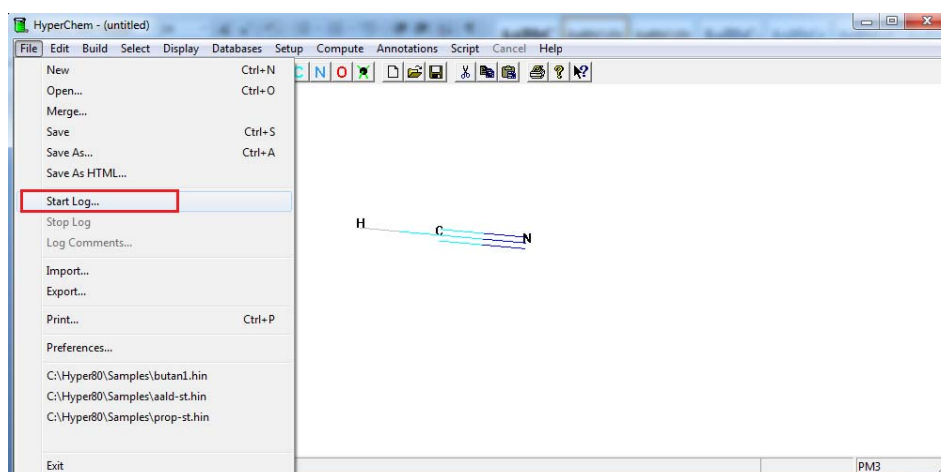


Рисунок 21. Запуск записи log-файла

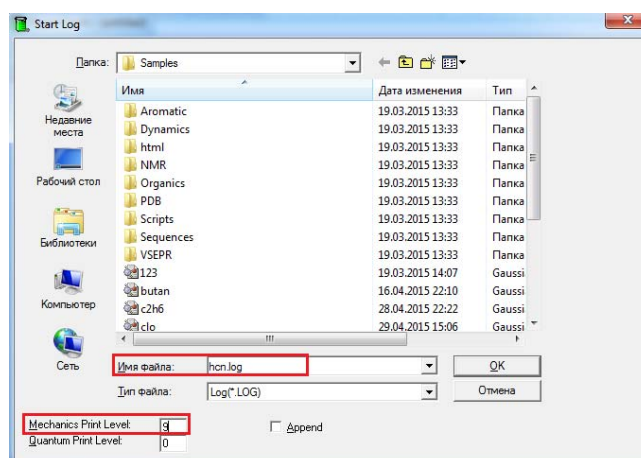


Рисунок 22. Сохранение файла и установка степени полноты записи протоколов расчета

5. Рассчитайте оптимизацию геометрии молекулы.

Запустите процесс оптимизации геометрии в меню Compute>Geometry Optimization.

После окончания процесса оптимизации в нижней строке окна появится надпись Converged=YES и исчезнет блокировка верхнего меню.

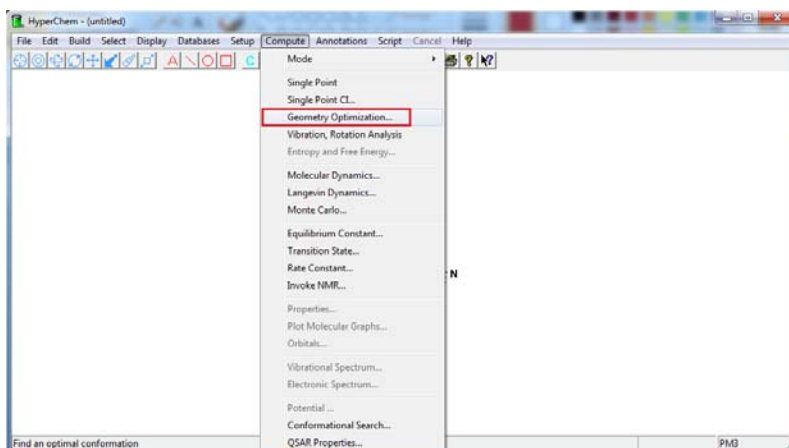


Рисунок 23. Оптимизация молекулы

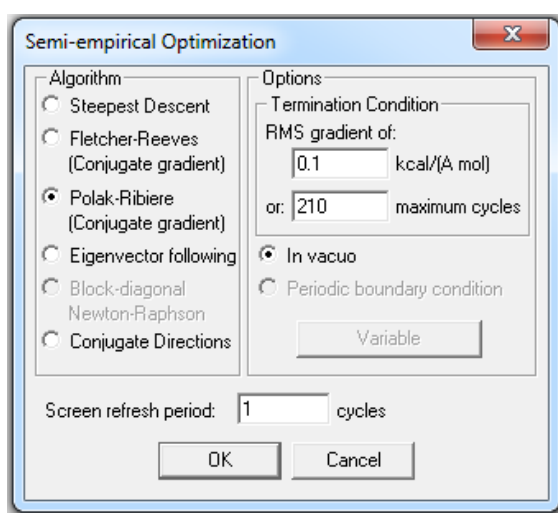


Рисунок 24. Окно настроек оптимизации молекулы

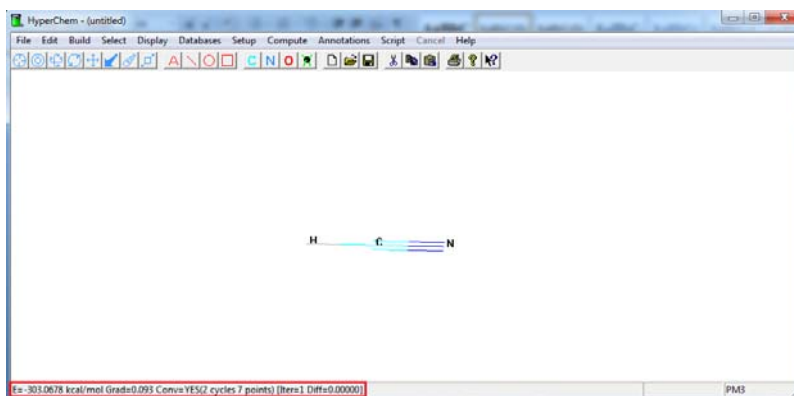


Рисунок 25. Энергия оптимизированной молекулы

6. Закройте log-файл.
Выберите в меню File>StopLog.

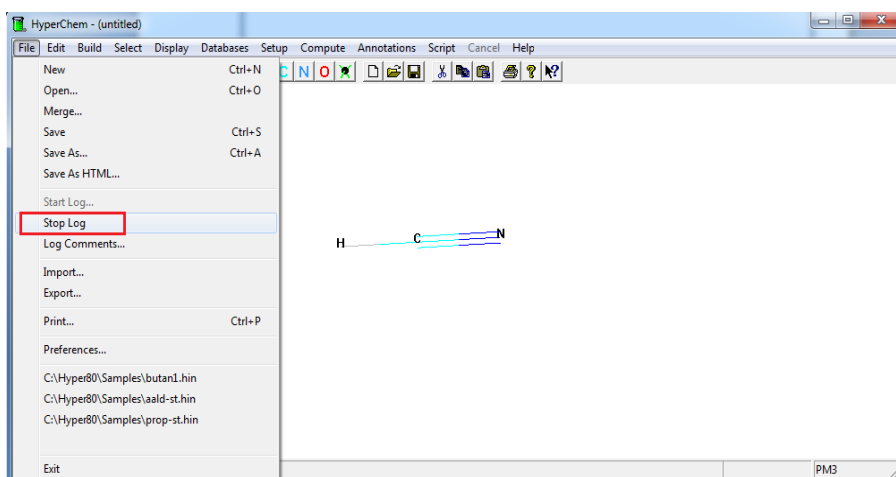


Рисунок 26. Остановка записи log-файла

7. Интерпретация результатов расчета полуэмпирическим методом

Рассчитайте дипольный момент и отображение направления его вектора

Включите отображение вектора дипольного момента, выбрав в меню Display>Show dipole moment. Если данная команда будет недоступна (серый цвет), то потребуются повторный запуск расчета молекулы (меню Compute>Single Point). Значения модуля дипольного момента приводятся в log-файле.

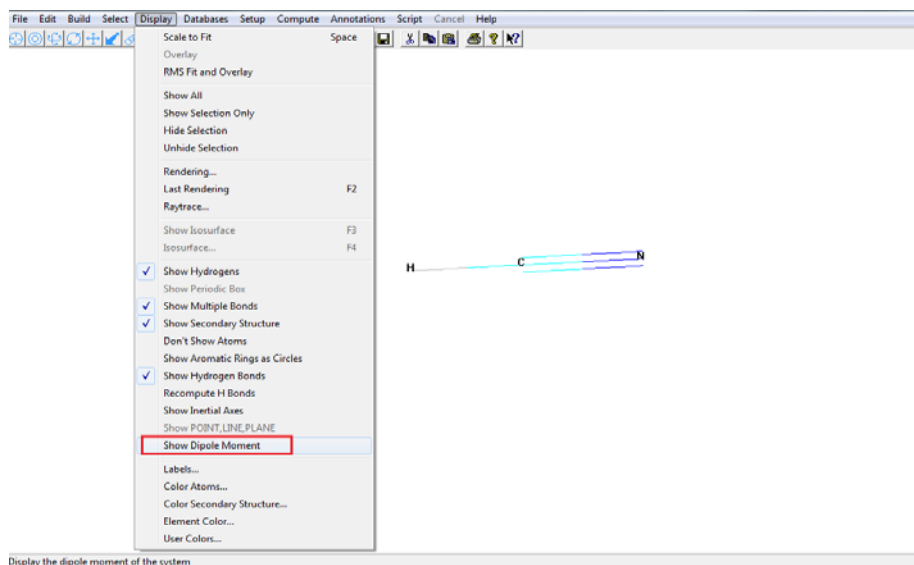


Рисунок 27. Настройка отображения дипольного момента

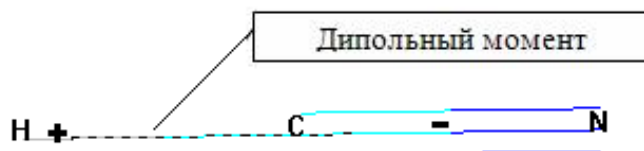


Рисунок 28. Вектор дипольного момента молекулы синильной кислоты

Значение дипольного момента в log-файле для оптимизированной молекулы находится в конце файла (рисунок 28). Все значения в единицах Дебая (D)

Dipole (Debyes)	x	y	z	Total
Point-Chg.	-0.000	-1.538	-0.000	1.538
sp Hybrid	0.000	-1.158	-0.000	1.158
pd Hybrid	0.000	0.000	0.000	0.000
Sum	0.000	-2.696	-0.000	2.696

Рисунок 29. Фрагмент из log-файла

Точечная группа симметрии находится в log-файле после энергетических характеристик молекулы в пункте Molecular Point Group.

MOLECULAR POINT GROUP
C[∞]v

Рисунок 30. Точечная группа симметрии синильной кислоты

1. Откройте программу Spartan. Постройте молекулу синильной кислоты. Выберите атом углерода с sp-гибридизацией, добавьте к нему атом водорода и атом азота с sp-гибридизацией.

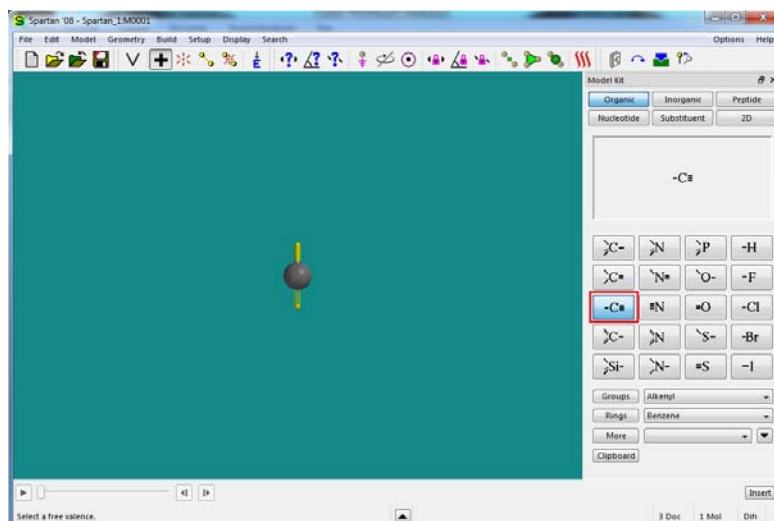


Рисунок 31. Атом углерода с sp-гибридизацией

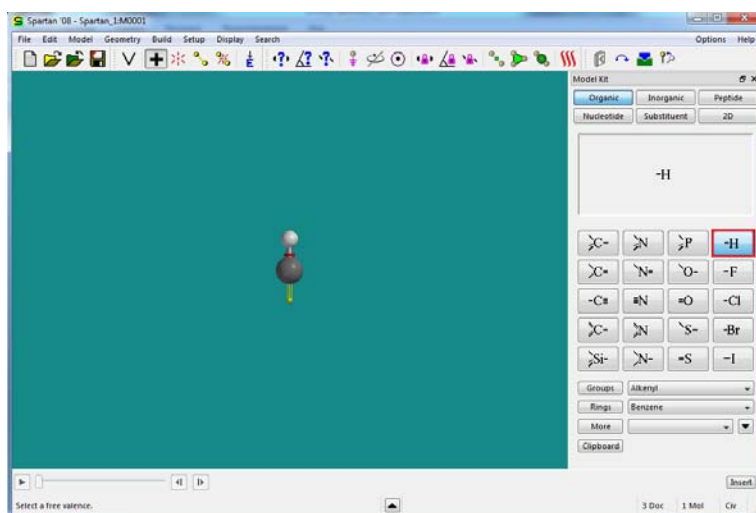


Рисунок 32. Добавление атома водорода

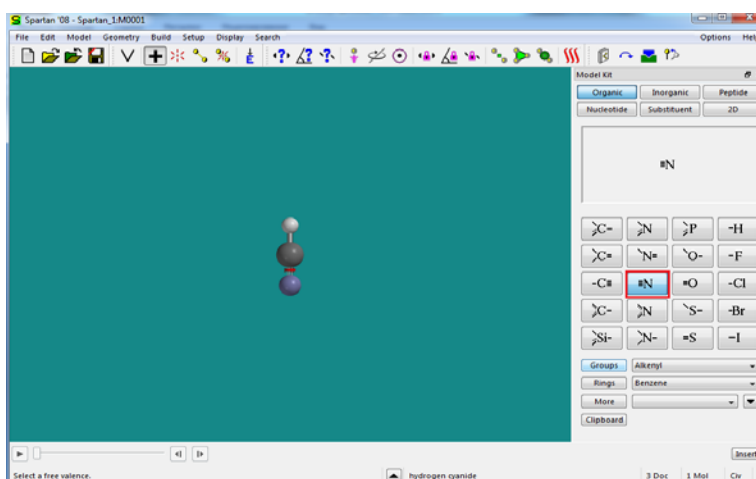


Рисунок 33. Добавление атома азота с sp-гибридизацией

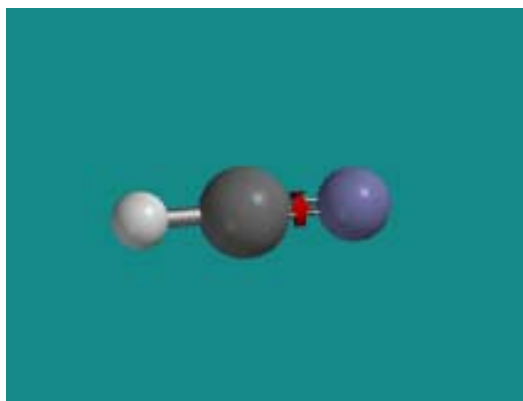


Рисунок 34. Молекула синильной кислоты

1. Провести оптимизацию молекулы. Выбрать Calculations в меню Setup.

В разделе Calculate установить полуэмпирических метод PM3 и провести расчет.

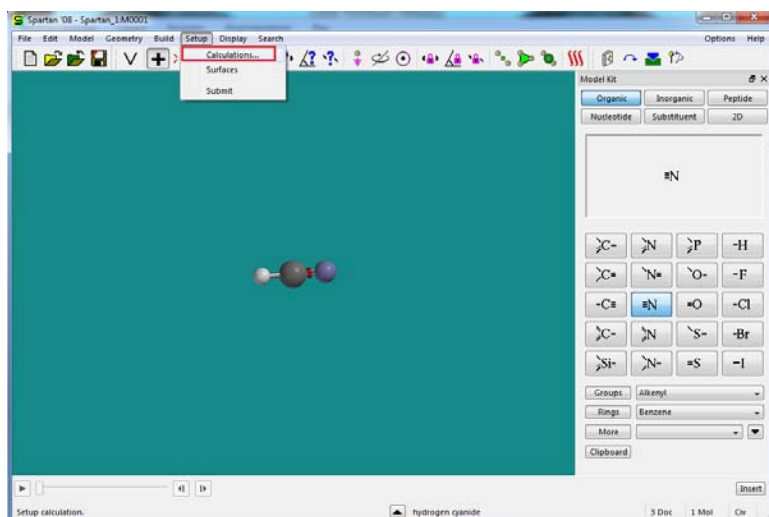


Рисунок 35. Установка метода расчета

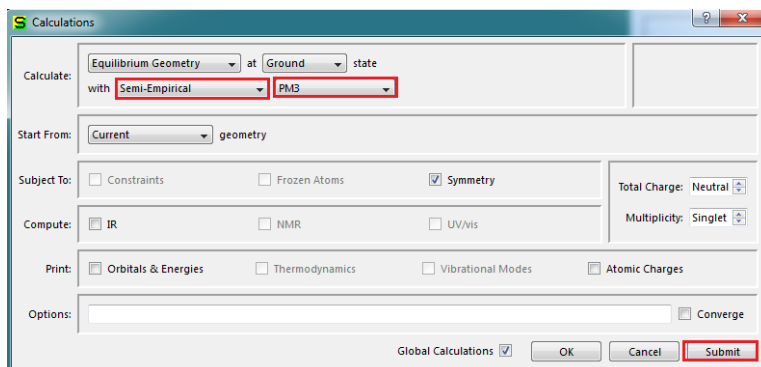


Рисунок 36. Выбор полуэмпирического расчета PM3 и переход к расчету

1. Просмотр в свойствах молекулы значения дипольного момента и точечной группы симметрии.

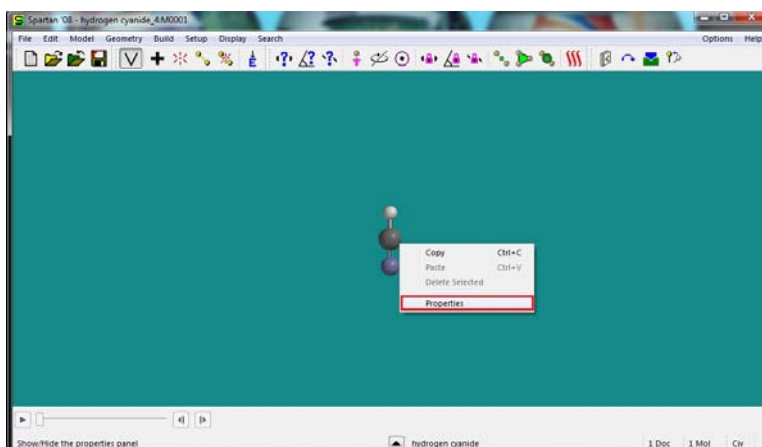


Рисунок 37. Просмотр свойств молекулы

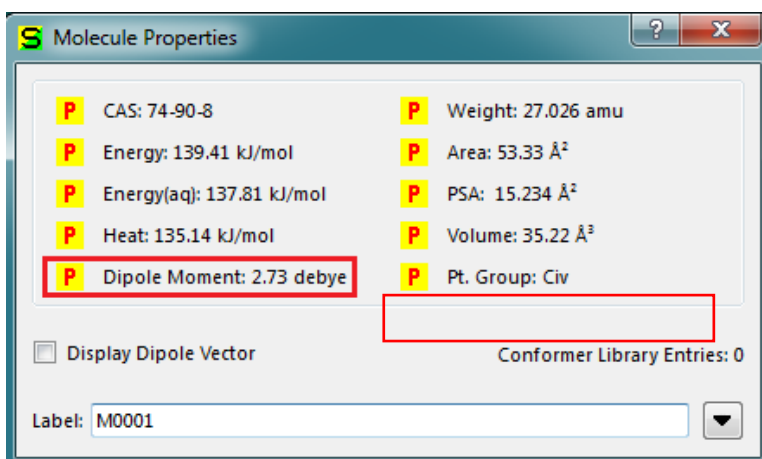


Рисунок 38. Поле Molecule Properties: значение дипольного момента и точечная группа симметрии

4. Настройка отображения вектора дипольного момента. В свойствах молекулы установить галочку в пункте Display Dipole Vector.

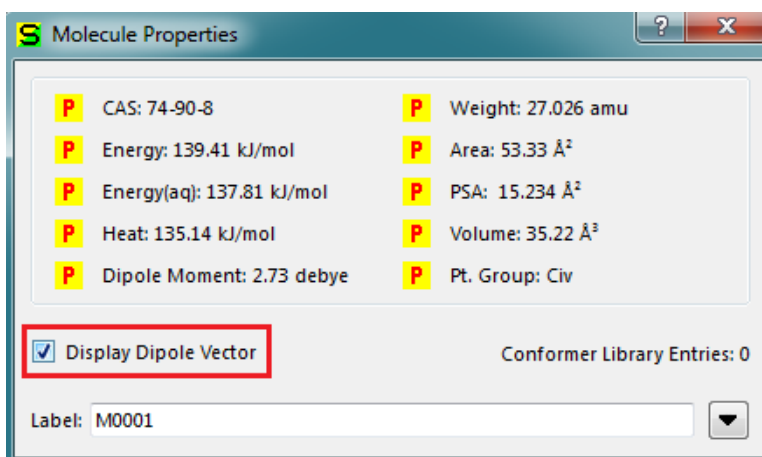


Рисунок 39. Настройка отображения вектора дипольного момента

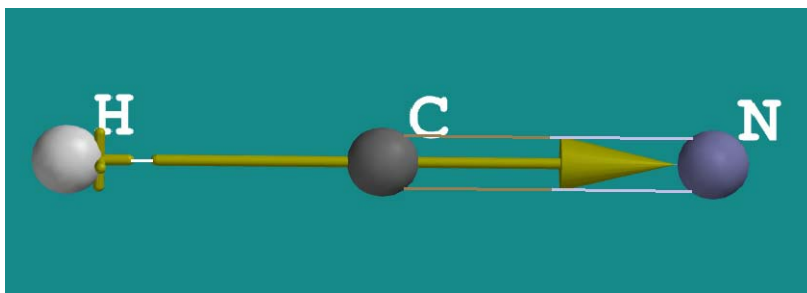


Рисунок 40. Вектор дипольного момента молекулы синильной кислоты

Заполните форму отчета (таблица 3), напишите вывод и сдайте преподавателю в файле с названием «Лабораторная работа. _Симметрия_Фамилия.doc».

Таблица 3 – Форма отчета студентов

Отчет студента _____ (Ф.И.О.)
Симметрия молекулы и дипольный момент

	HCN	SO ₂	SO ₃	SF ₆	CH ₃ -FCl
	Точечная группа симметрии				
Самостоятельный расчет					
HyperChem					
Spartan					
	Дипольный момент, D				
Самостоятельный расчет					
HyperChem					
Spartan					
Справочные данные	2,9	1,61	0	0	-
	Вектор дипольного момента				
HyperChem					
Spartan					
Вывод					

Задачи:

1. Произведите анализ элементов и операций симметрии молекулы NH₃.

2. На основании метода МО определите равновесную геометрическую конфигурацию молекулы CO_2 . Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.
3. Определите равновесную геометрическую конфигурацию иона NO_3^- . Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.
4. Определите равновесную геометрическую конфигурацию молекулы NH_3 . Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.
5. Определите равновесную геометрическую конфигурацию частицы PF_5 . Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.
6. Определите равновесную геометрическую конфигурацию IF_5 . Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.
7. Какой порядок имеет ось симметрии, проходящая через центр тяжести перпендикулярно плоскости молекулы бензола?
8. Определите равновесную геометрическую конфигурацию молекулы $\text{CHF}=\text{CHF}$. Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.
9. Определите равновесную геометрическую конфигурацию молекулы CHFCIBr . Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.
10. Определите равновесную геометрическую конфигурацию тетраэдрической молекулы CH_4 . Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.

Практическое занятие. Определение полярных и неполярных молекул и изомеров по их симметрии

Цель занятия: уметь определять полярность молекулы по элементам симметрии, и изомерии, знать электрические свойства молекул.

План занятий

1. Полярные и неполярные молекулы
2. Дипольный момент и симметрия молекулы
3. Дипольный момент и изомерия

Молекулы могут быть разделены на два типа. У одних молекул центр тяжести всех положительных зарядов совпадает с центром тяжести всех отрицательных зарядов, у других молекул такое совпадение не наблюдается. Первый тип – это неполярные молекулы, второй – полярные молекулы. Однако если неполярную молекулу поместить во внешнее постоянное электрическое поле или электрическое поле соседней молекулы или иона, то легко подвижные электроны претерпевают некоторое смещение, в результате которого появляется наведенный (индуцированный) дипольный момент. Смещение претерпевают и атомы, входящие в состав молекул.

Смещение электронов, атомов, ориентация молекул в электрическом поле называется поляризацией. Величина поляризации зависит от способности молекул к поляризации. Способность молекул поляризоваться характеризуется поляризуемостью α .

Полярные молекулы ориентируются в электрическом поле. При изменениях температуры, тогда как для других веществ в растворах и в газообразном состоянии они зависят от температуры. Если вещество находится в газообразном или растворенном состоянии, эта ориентация молекул-диполей нарушается вследствие теплового движения молекул. Поэтому слагающая поляризации, зависящая от ориентации молекул-диполей, уменьшается с повышением температуры.

Молекулярная поляризация веществ этого рода в газообразном состоянии и в растворах может быть вычислена по формуле Дебая:

$$P = a + \frac{b}{T}$$

Здесь a – постоянная, а величина b определяется из следующего выражения:

$$b = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3K}$$

где N - число молекул в грамм-молекуле вещества (число Авогадро); K - постоянная; μ - электрический момент молекулы-диполя, который и получил название *дипольного момента*.

Величину смещения электронов характеризует величина *дипольного электрического момента*.

Понятие дипольного момента молекулы позволяет разделить все молекулы на два класса, существенно отличающихся по характеру распределения положительных и отрицательных электрических зарядов в молекуле, следовательно, и по их электрическим свойствам:

1. *Полярные молекулы* - центры положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают для равновесной конфигурации ядер, молекула имеет отличительный от нуля собственный дипольный момент и обладает свойствами электрического диполя.

У полярных молекул постоянный (собственный) дипольный момент равен произведению расстояния r между центрами положительного и отрицательного зарядов на их величину q и направлен (условно) от отрицательного заряда к положительному:

$$\mu = qr$$

2. *Неполярные молекулы* – центры зарядов в молекуле совпадают, собственный дипольный момент молекулы равен нулю.

Молекулы, обладающие дипольным моментом равным нулю:

1. Одноатомные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, пары K, Na.
2. Симметричные двухатомные газы типа A-A: H₂, N₂, O₂, Cl₂.
3. Симметричные линейные трехатомные, четырехатомные и т. д. молекулы типа B-(A)_n-B: O=C=O, S=C=S, H—C≡C—H.
4. Симметричные тетраэдрические молекулы типа AB₄: CH₄, CCl₄, SiCl₄, SnJ₄.

Молекулы, обладающие дипольным моментом не равным нулю:

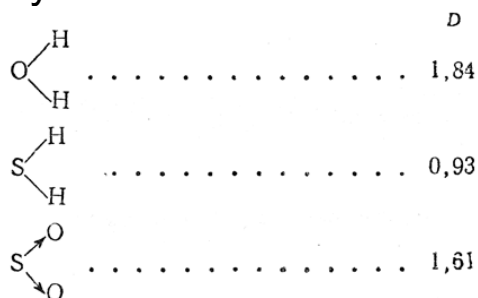
1. Несимметричные двухатомные молекулы типа A—B:

	D		D
CO	0,10	HBr	0,78
HCl	1,03	HJ	0,38

2. Несимметричные линейные молекулы типа B—A—C;

O=C=S	0,65
H—C≡N	2,6

3. Нелинейные молекулы типа В—А—В:



4. Молекулы типа АВ₃:

	<i>D</i>		<i>D</i>
NH ₃	1,46	AsH ₃	0,15
PH ₃	0,55	SbCl ₃	4,0

Дипольный момент и симметрия молекулы.

Существование или отсутствие электрического дипольного момента у молекулы связано с ее симметрией.

Если молекула имеет плоскость симметрии σ , ось симметрии C_n , центр симметрии i , зеркально-поворотную ось, то при отражении в этой плоскости, при повороте вокруг оси, μ не должен менять ни своей абсолютной величины, ни своего направления в пространстве. Это возможно, если μ лежит в плоскости σ , направлен вдоль оси C_n , равен нулю при отражении в центре симметрии i и при повороте вокруг зеркально-поворотной оси S_n .

Дипольный момент и изомерия молекул.

Независимо от вида изомерии изомерные молекулы отличаются равновесной геометрической конфигурацией и симметрией равновесной геометрической конфигурации. Одни изомеры могут иметь такую симметрию, что их собственный момент оказывается равным нулю, а другие изомеры – такую симметрию, что их собственный момент будет отличен от нуля.

Таким образом, измерения дипольных моментов могут служить для идентификации цис- или транс-изомерных молекул.

Задачи:

1. Длина диполя молекулы равна $3 \cdot 10^{-9}$ см. вычислить дипольный момент молекулы аммиака.

2. Дипольный момент воды равен 1,84 Д. чему равна длина диполя у полярной молекулы воды.

4. Дипольный момент полярной группы C-Cl равен 2,05 Д. чему равна длина вектора диполя и как он направлен в указанной полярной группе.

5. Вычислить дипольный момент молекул вещества:

а) использовать данные зависимости Π_{∞}^* от температуры, приведенные в [М.];

б) использовать данные поляризации Π_{∞} , плотности и показатели преломления при одной температуре [М.].

Полученные разными методами дипольные моменты сравнить и дать заключение о причинах расхождения.

№ варианта	вещество	№ варианта	вещество
1	CHCl ₃	11	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅
2	C ₂ H ₅ OH	12	C ₆ H ₅ Br
3	CH ₃ COCH ₃	13	C ₆ H ₅ Cl
4	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	14	C ₆ H ₅ NO ₂
5	C ₆ H ₅ Br	15	CHCl ₃
6	C ₆ H ₅ Cl	16	C ₂ H ₅ OH
7	C ₆ H ₅ NO ₂	17	CH ₃ COCH ₃
8	CHCl ₃	18	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅
9	C ₂ H ₅ OH	19	C ₆ H ₅ Br
10	CH ₃ OCH ₃	20	C ₆ H ₅ Cl

5. Определите дипольный момент для нелинейной молекулы FNO.

6. Определить дипольный момент для пирамидальной молекулы BF₃.

Практическое занятие. Расчет молярных рефракций

Цель занятия: уметь рассчитывать значения молярной рефракции, показателей преломления

План занятий

1 Виды поляризации

2 Расчет молярной рефракции

Теоретическая часть

Поляризация полярных молекул складывается из ориентационной, атомной и электронной:

$$P = P_{op} + P_{am} + P_{эл}$$

Сумма электронной и атомной поляризации называется деформационной поляризацией P_d . Таким образом, поляризация молекул складывается из ориентационной и деформационной:

$$P = P_{op} + P_d$$

Атомная и электронная поляризации не зависят от температуры, а ориентационная поляризация уменьшается с повышением температуры.

При помещении неполярной молекулы в электрическом поле происходит смещение зарядов друг относительно друга. Это явление называют *поляризацией*. В частице возникает индуцированный (наведенный) дипольный момент μ_i .

$$\mu_{инд} = qr$$

Для не очень сильных полей индуцированный дипольный момент пропорционален напряженности поля E :

$$\mu_{инд} = \alpha E$$

Коэффициент пропорциональности α называется *поляризуемостью*.

Собственно, общая поляризуемость молекул равна сумме:

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{op}$$

Поляризация диэлектрика связана с диэлектрической проницаемостью:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

P – полная мольная поляризация, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, ρ – плотность, M – молярная масса

Поляризуемость, связанная с деформацией частицы, называется *деформационной*. Характеризует смещение электронного облака и ядер, относительно прежних положений, а также смещения атомных групп:

$$\alpha_d = \alpha_{эл} + \alpha_{ат}$$

Уравнение применимо к разряженным газам и приближенно справедливо в случае мало- или неполярных жидкостей. Не

применимо к жидкостям с высокой диэлектрической проницаемостью.

Электронную поляризацию иначе называют *молярной рефракцией*:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{эл}$$

Поляризация зависит также от частоты внешнего поля. Если она $\sim 10^{10}$ Гц (длина волны $\lambda \sim 1$ см), то полярные молекулы не успевают ориентироваться и $P_{ор}$ исчезает, при частоте 10^{13} Гц ($\lambda = 10^{-4}$ см) и выше исчезает $P_{ат}$ и остается только $P_{эл}$.

Экспериментальное измерение дипольных моментов имеет очень большое значение для понимания структуры молекул. Определение дипольного момента в большей степени помогает интерпретировать растворимость, свойства растворов, отклонения от законов идеальных газов и идеальных растворов, влияние растворителей на скорость реакции.

Можно оценить распределение электрических зарядов в молекуле и степень ионности или ковалентности химических связей.

Задачи:

1. При 293 К плотность $a\%$ -ного раствора вещества А в растворителе В равна d , показатель преломления раствора равен n .

Вычислить молярную рефракцию вещества А, если при 293 К плотность растворителя В равна d_0 , а его показатель преломления n_0 .

№ варианта	$a, \%$	А	В	$d \cdot 10^{-3}$	n_0
1	20	HCl	CH ₃ OH	0,915	1,374
2	31	HCl	H ₂ O	1,157	1,407
3	30	HCl	H ₂ O	1,220	1,370
4	40	H ₂ SO ₄	H ₂ O	1,293	1,367
5	17	HClO ₃	H ₂ O	1,129	1,362
6	35	LiBr	H ₂ O	1,174	1,414
7	24,5	LiCl	H ₂ O	1,187	1,377

8	12,5	NaCl	H ₂ O	1,116	1,352
9	9	Na ₂ SO ₄	CH ₃ COOC ₂ H ₅	1,075	1,345
10	50	K ₂ SO ₄	H ₂ O	1,487	1,476
11	44	SnCl ₄	C ₃ H ₇ OH	1,121	1,400
12	90	CO (NH ₂) ₂	H ₂ O	1,866	1,503
13	22	C ₂ H ₄ Br ₂	H ₂ O	1,128	1,365
14	29	CCl ₃ COOLi	C ₆ H ₆	1,038	1,353
15	50	CH ₃ COOH	C ₆ H ₆	0,947	1,434
16	50	CH ₃ COOH	H ₂ O	0,839	1,428
17	45	CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	1,255	1,395
18	42	CCl ₃ COOH	H ₂ O	1,295	1,397
19	52	CCl ₃ COONa	o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	1,075	1,580
20	25	CSNC ₃ H ₅	H ₂ O	0,968	1,551

Данные для решения задачи взять из таблицы

B	d ₀ *10 ⁻³ , кг/м ³	n ₀	B	d ₀ *10 ⁻³ , кг/м ³	n ₀
H ₂ O	1,000	1,333	CSNC ₃ H ₅	1,019	0
CH ₃ OH	1,329	1,329	C ₅ H ₁₀ NH	0,863	1,461
C ₂ H ₅ OH	0,808	1,364	C ₆ H ₆	0,885	1,504
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,903	1,375	C ₆ H ₅ CH ₃	0,867	1,497
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0,807	1,386	o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,881	1,505

2. Показатель преломления n_D^{20} четыреххлористого углерода 1,4573, плотность при 20° 1,595 г·см⁻³ и молекулярный вес 153,84. вычислить мольную рефракцию CCl₄.

3. Вычислить мольную рефракцию водяного пара и сравнить ее с мольной рефракцией жидкой воды. Показатель преломления водяного пара при 20° для линии D натрия 1,000241 при давлении 1 атм. Плотность водяного пара в этих условиях 0,749 г·л⁻¹

4. Вычислить атомную рефракцию атома водорода, если мольная рефракция гексана 29,908 см³·моль⁻¹. Значение рефракции для CH₂ равно 4,618 см³·моль⁻¹.

5. Вычислить показатель преломления n_D^{20} при 20° триметилкарбинола $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ из атомных рефракций. Плотность $0,7864 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. значение n_D^{20} равно $1,3878$.

6. Молярная рефракция хлороформа (жидкого) для линии натрия D при 20° $21,25 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. вычислить показатель преломления парообразного хлороформа при гипотическом давлении 1 атм при 20° . Измеренное значение $1,00137$.

7. Коэффициент преломления газообразного хлора при 273 К и $1,01\cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ (1 атм) равен $1,000773$. Определить молярную рефракцию и сопоставить эту величину с коэффициентом b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

8. Коэффициент преломления SO_2 при 273 К и $1,01\cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ (1 атм) равен $1,000686$.

Определить молярную рефракцию и результат сопоставить с коэффициентом b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Практическое занятие. Магнитный момент и магнитная восприимчивость молекулы

Цель занятия: знать магнитные свойства молекул, намагничиваемость и классификацию веществ

План занятий

1. Основные характеристики магнитных свойств

2. Намагничиваемость и классификация веществ

Атомные ядра и электроны, имея определенный электрический заряд, могут обладать некоторым магнитным моментом причем у ядра он примерно на три порядка меньше, чем у электрона. Молекула как система состоящая из этих заряженных частиц, характеризуется вектором магнитного момента, который главным образом связан с орбитальным и спиновым движением электронов. В отсутствии внешнего поля, в силу хаотической ориентации магнитных моментов отдельных молекул суммарный магнитный момент тела равен нулю. Под действием поля магнитные моменты молекул приобретают преимущественно ориентацию в одном направлении, вследствие чего

вещество намагничивается – его суммарный магнитный момент становится отличным от нуля.

Намагничиваемые вещества естественно характеризовать магнитным моментом единицы объема. Эту величину называют вектором намагничивания и обозначается J . Как показывает опыт, вектор намагничивания связан с напряженностью поля H в той же точке соотношением

$$J = \chi_M \cdot H \quad (1)$$

где χ_M – величина называемая магнитной восприимчивостью вещества. Поскольку размерности J и H одинаковы, χ_M оказывается безразмерной величиной. Часто вместо единицы объема χ_M пользуются отнесенной к одному киломолю вещества киломолярной (для химически простых веществ – килоатомной) восприимчивостью χ_{KM} . Между значениями этих восприимчивостей имеется соотношение: $\chi_{KM} = \chi_M V_{KM}$, где V_{KM} – объем киломоля вещества, м³/кмоль.

В зависимости от знака и величины магнивосприимчивости все вещества подразделяются на три группы:

- 1) Диамагнетики, у которых χ_M отрицательна и мала по абсолютной величине ($\chi_{KM} \sim 10^{-8} \div 10^{-7}$ м³/кмоль);
- 2) Парамагнетики, у которых χ_M тоже невелика, но положительна ($\chi_{KM} \sim 10^{-7} \div 10^{-6}$ м³/кмоль);
- 3) Ферромагнетики, у которых χ_M положительна и достигает очень больших значений ($\chi_{KM} \sim 10^3$ м³/кмоль). Кроме того в отличие от диа- и парамагнетиков, для которых χ_M постоянна, магнитная восприимчивость ферромагнетиков является функцией напряженности магнитного поля.

Таким образом вектор намагничивания J может как совпадать по направлению с H (у пара- и ферромагнетиков), так и может быть направленным в противоположную сторону (у диамагнетиков).

Чтобы описать поведение вещества в магнитном поле, удобно воспользоваться параметром, называемым магнитной индукции B . Эта величина характеризует силовое действие магнитного поля на ток и, следовательно является аналогом напряженности электрического поля E , которая характеризует силовое действие электрического поля на заряд. Магнитная

индукция связана с напряженностью магнитного поля в вакууме соотношением:

$$H = \frac{B}{\mu_0}, \quad (2)$$

Где μ_0 – магнитная постоянная, ее численное значение равно $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м.

Для описания поля в веществе служит следующее уравнение:

$$H = \frac{B}{\mu_0} - J \quad (3)$$

Подставляя в формулу (3) значение J из равенства (1), получим

$$H = \frac{B}{\mu_0} - \chi_M H,$$

откуда

$$H = \frac{B}{\mu_0(1 + \chi_M)}$$

Безразмерная величина $\mu = 1 + \chi_M$ называется относительной магнитной проницаемостью вещества. Отметим, что в Гауссовой системе $\mu = 1 + 4\pi\chi_M$

Итак, если магнитный момент атомов μ_M отличен от нуля, вещество оказывается парамагнетиком. Магнитная восприимчивость χ_M парамагнитных веществ, при $\mu_M B \ll kT$, выражается по теории Ланжевена формулой

$$\chi_M = \mu_0 n \frac{\mu_M^2}{3kT} \quad (4),$$

где n – концентрация частиц; k – постоянная Больцмана. Учитывая зависимость

$$n = \frac{\rho}{M} N_A,$$

из уравнения (4) получим

$$\chi_M = \mu_0 \frac{\rho N_A}{M} \frac{\mu_M^2}{3kT} \quad (5)$$

П.Кюри экспериментально установил закон, согласно которому парамагнитная восприимчивость вещества

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (6),$$

где C – постоянная Кюри, зависящая от рода вещества. Сопоставление формул (5) и (6) дает для постоянной Кюри следующее выражение:

$$C = \mu_0 \frac{\rho N_A \mu_B^2}{M \cdot 3k}$$

Наибольший вклад в парамагнитный эффект вносит спиновый магнитный момент электронов μ_S , который обусловлен движением свободного электрона вокруг собственной оси. Величина μ_S зависит от спинового квантового числа S :

$$\mu_S = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)}, \text{ где } \mu_B - \text{ магнетон Бора } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Для атома или иона, имеющего n неспаренных электронов со спином $S=1/2$ и спиновый магнитный момент составляет:

$$= 2$$

Следует обратить внимание на то, что магнитный момент не изменяется прямо пропорционально числу неспаренных электронов.

При низких температурах в парамагнитном твердом веществе может произойти фазовый переход в ферромагнитное состояние (при температуре Кюри) – когда спины на больших участках ориентируются параллельно, или антиферромагнитное состояние (при температуре Нееля) – когда спины чередуются.

Практическое занятие. Энергетические состояния молекул. Методы расчета энергий веществ

Цель занятия: Знать энергетические состояния молекул, виды энергии, уметь рассчитывать теплоты химических реакций по энергии связей, энергии ионизации

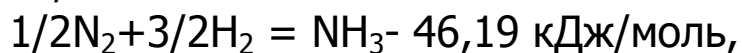
План занятия

1. Энергетическое состояние молекул с точки зрения классической теории квантовой механики
2. Виды энергии и методы расчета на основе теплот образования и энергии связей

Задачи:

1. Константа кристаллической решетки KCl равна $3,16 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте эффективный радиус иона K^+ , если иона Cl равен $1,811 \cdot 10^{-10}$ м.
2. Определите энергию связи кислород-водород в молекуле H_2O , если энергия связей водород-водород и кислород-кислород соответственно равны 435,9 и 498,7 кДж/моль, а при сгорании 2 моль водорода выделяется 483,68 кДж теплоты.
3. Рассчитайте изменение энтальпии реакции $C_2H_2 + 2 Cl-Cl \rightarrow HCCl_2 - CCl_2H$, если энергии связей C-C, $C \equiv C$, Cl-Cl, C-Cl соответственно равны -347,3, -823,1, -242,3 и -345,2 кДж/моль.
4. Вычислите энергию s-рковалентной связи в молекуле H - Cl, если стандартная энтальпия образования HCl (г) равна 92,3 кДж/моль, а энергии связей H - H и Cl - Cl соответственно равны (кДж/моль): - 435,9 и -242,3.
5. Рассчитайте изменение энтальпии в процессе образования оксида азота (II), если энергии кратных связей азот — азот, кислород - кислород и азот -кислород соответственно равны (кДж/моль): - 945,6, - 498,7 и - 631,0.
6. Вычислите энергию - связи C- C, если стандартная теплота образования C_2H_6 из газообразных углерода и водорода равна -2815,0 кДж/моль, а энергия σ -связи C-H равна - 411,3 кДж/моль.
7. Определите стандартную теплоту образования из простых веществ этилена, если энергии связей H-H, C-H и C=C соответственно равны (кДж/моль): - 435,9, -587,8, а теплота возгонки графита равна +715,88 кДж/моль.
8. Вычислите среднюю энергию связи H-Te и H-Te для соединений H_2Te и H_2Te , если стандартные теплоты образования энтальпий их соединений соответственно равны 85,77 и 154,39 кДж/моль. Энергия диссоциации H_2 равна 435,9 кДж/моль.
9. Энергия диссоциации HI равна 298,4 кДж/моль. Можно ли разложить HI на элементы при облучении ультрафиолетовым светом ($\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$ м)? Какую энергию надо затратить, чтобы разложить $5 \cdot 10^{-3}$ г HI?

10. Определите среднюю энергию связи N-H в молекуле аммиака, если



а энергии диссоциации N_2 и H_2 соответственно равны (кДж/моль) : 945,6 и 435,9 кДж/моль.

11. Вычислите энергию кратной связи (σ и 2π) $C\equiv C$ в молекуле ацетилена, если стандартная теплота образования ацетилена из простых веществ равна 226,75 кДж/моль. Теплота возгонки графита равна +715,88 кДж/моль, а энергия диссоциации водорода +435,9 кДж/

моль. Энергия связи C-H равна - 402,9 кДж/моль.

12. Рассчитайте энтальпию реакции $6C_{(г)} + 6H_{(г)} = C_6H_{6(г)}$

а) по энтальпиям образования;

б) по энергиям связи, в предположении, что двойные связи в молекуле C_6H_6 фиксированы.

Практическое занятие.

Электронно-колебательно-вращательные состояния двухатомных и многоатомных молекул

Изложить кратко и в то же время точно теорию электронной структуры молекул нелегко. Поэтому мы по-прежнему ограничимся формулировкой основных понятий, определений и правил. Следуя трактовке Хунда, электронные термы двухатомных молекул подобны термам „соединенного" атома, возникающим при совмещении обоих ядер молекулы в сильном электрическом поле, направленном вдоль линии, соединяющей ядра. Для соединенного атома в случае связи Рэссел - Саундерса сильное электрическое поле приведет к результирующему орбитальному моменту электронов, определяемому квантовым числом L . Этот момент ориентируется по отношению к полю так, что энергия определяется квантовым числом M_L , которое принимает значения $L, L-1, L-2, \dots - L$. Отсюда следует, что в пренебрежении взаимодействием с молекулярным вращением, как и в случае эффекта Штарка, термы с равными и имеющими противоположные знаки значениями M_L имеют одну и ту же энергию. Поэтому M_L фактически принимает лишь значения $L, L-1, L-2, \dots, 0$, причем термы с $M_L > 0$ состоят из двух совпадаю-

щих термов с одной и той же энергией. Для молекулы квантовое число M_L заменяется квантовым числом Λ . Оно является самым важным при определении типа молекулярного состояния и аналогично атомному азимутальному квантовому числу l , но не тождественно ему. Подобно тому как атомные состояния с $l = 0, 1, 2, 3$ и т. д. обозначаются S, P, D, F и т. д., молекулярные термы с $\Lambda = 0, 1, 2, 3$ и т. д. обозначаются соответствующими заглавными греческими буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ и т. д. Результирующий спин S соединенного атома расщепляется полем на компоненты с $M_s = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$.

Для молекулы это квантовое число M_s заменяется квантовым числом Σ . Мультиплетность снова, как и в случае атомов, равна $2S+1$. Это есть число подуровней, на которые терм может быть расщеплен благодаря спину.

Подобно связи Рэссел - Саундерса для атома, в молекуле квантовое число Λ , являющееся результирующим электронным (орбитальным) моментом относительно оси ядер, и квантовое число компоненты спина S относительно той же оси комбинируют между собой (в этом случае путем простого сложения), образуя результирующее квантовое число. Оно обозначается Ω , аналогично атомному J , и принимает значение $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Продолжая формальную аналогию с термами атомного типа, отмечают мультиплетность, равную $2S+1$, числом, расположенным сверху слева от греческой буквы, обозначающей величину Λ , тогда как значение Σ пишется снизу справа от той же буквы. Например, символ ${}^3\Pi_2$ обозначает молекулярное состояние, для которого мультиплетность равна трем (триплет, спин $S=1$), $\Lambda=1$ и $\Omega=2$, следовательно, $\Sigma = +1$).

Для атомных термов полная мультиплетность фактически реализуется только в том случае, когда L больше или равно S . Для молекул при $\Lambda=0$ (т. е. для Σ -состояний) терм тоже будет одиночным, если пренебречь вращением. Но фактически имеет место малое расщепление, вызванное взаимодействием с вращением молекулы. Для других молекулярных термов мультиплетность реализуется полностью. Состояния с мультиплетностью, превышающей триплетную, встречаются редко, но даже в том случае, когда S превосходит Λ , полная мультиплетность все-таки обнаруживается.

Порядок определения терма основного состояния атома:

1. Записывается электронная конфигурация незаполненных оболочек атома.
2. Электроны распределяются по соответствующим ячейкам, так чтобы в соответствии с первым и вторым правилом Хунда получить максимальные значения S и L , т.е. составляется конфигурация с максимальным числом неспаренных спинов и максимально возможным числом электронов в ячейках с наибольшим значением m .
3. Квантовые числа m неспаренных электронов суммируются и дают M_L . Полученное значение M_L определяет величину квантового числа L .
4. По числу неспаренных электронов определяется мультиплетность терма.
5. В соответствии с третьим правилом Хунда находится квантовое число J .

Задачи

1. Найти термы основного состояния атомов Mg, P, S и Cl
2. Найти термы основного состояния атомов кислорода, хрома.

Практическое занятие.

Электронно-колебательно-вращательные спектры двухатомных и многоатомных молекул

Молекулярные спектры гораздо сложнее и разнообразнее атомных. Это обусловлено тем, что в молекулах имеются дополнительные степени свободы и наряду с движением электронов вокруг ядер атомов, образующих молекулу, происходят колебания самих ядер относительно равновесного положения, а также вращение молекулы как целого. Ядра в молекуле образуют линейную, плоскую или трехмерную конфигурацию. Плоская и трехмерная молекулы, состоящие из N атомов, обладают $3N-6$ колебательными и тремя вращательными степенями свободы, а линейная – $3N-5$ колебательными и двумя вращательными степенями свободы. Таким образом, молекула кроме

электронной энергии имеет колебательную и вращательную внутренние энергии, а также новые системы уровней.

У молекул имеется большое число возбужденных электронных уровней, переходы между которыми сопровождаются изменением колебательной и вращательной энергии. В результате этого структура электронных спектров молекул существенно усложняется, поскольку: 1) электронные переходы часто перекрываются; 2) не соблюдается правило отбора для колебательных переходов (отсутствует ограничение по Δv); 3) сохраняется правило отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ для разрешенных вращательных переходов. Электронный спектр представляет собой серию колебательных полос, каждая из которых содержит десятки или сотни вращательных линий. Как правило, в молекулярных спектрах наблюдаются несколько электронных переходов в близкой инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Например, в спектре молекулы йода (J_2) имеется около 30 электронных переходов.

С появлением лазеров исследование электронных спектров молекул, вышло на новый уровень. Перестраиваемое в широких пределах интенсивное лазерное излучение используется в спектроскопии высокого разрешения для точного определения молекулярных констант и потенциальных поверхностей.

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Энергию вращательного движения молекулы выражают уравнением

$$\epsilon_{\text{вр}} = h^2 / (8\pi^2 I) j(j + 1) \quad (1)$$

где I - момент инерции, $\text{кг} \cdot \text{м}^2$; h - постоянная Планка; j - вращательное квантовое число 0, 1, 2, 3, 4 и т. д.; $\epsilon_{\text{вр}}$ - энергия вращательного движения, Дж.

Если принять, что при вращении параметры молекулы остаются постоянными $I = \text{const}$, то уравнение (1) можно записать:

$$\epsilon_{\text{вр}} = B j(j + 1) \quad (2)$$

где $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ - вращательная постоянная, Дж.

Если молекула переходит из состояния, характеризующегося вращательным квантовым числом j' , в состояние с вращательным квантовым числом j'' , то

$$\Delta \varepsilon_{\text{вр}} = \varepsilon_{\text{вр}}'' - \varepsilon_{\text{вр}}' = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [j''(j'' + 1) - j'(j' + 1)] \quad (3)$$

Так как Δj по правилу отбора может быть ± 1 , то в спектре поглощения $\Delta j = +1$, $j'' - j' = 1$, и тогда

$$\Delta \varepsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [(j' + 1)(j' + 2) - j'(j' + 1)] = \frac{h^2}{4\pi^2 I} (j' + 1) \quad (4)$$

Энергия $\Delta \varepsilon_{\text{вр}}$, расходуемая на увеличение скорости вращательного движения, поглощается из потока квантов света, падающего на вещество; и в спектре света, прошедшего через вещество, наблюдается появление целого ряда максимумов поглощения. Энергию кванта света, соответствующую максимуму поглощения, можно приравнять к изменению энергии вращательного движения молекул:

$$\Delta \varepsilon_{\text{вр}} = hc\omega, \quad (5)$$

откуда

$$\omega = \frac{\Delta \varepsilon_{\text{вр}}}{hc} = \frac{h}{4\pi^2 c I} (j' + 1) \quad (6)$$

$$\omega = B'(j' + 1) \quad (7)$$

где $B' = \frac{h}{4\pi^2 c I}$ - вращательная постоянная, м^{-1}

Момент инерции I равен сумме произведений масс на квадрат расстояния их от оси вращения γ :

$$I = \sum_1^i m_i r_i^2 \quad (8)$$

Для несимметричной двухатомной молекулы $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

При свободном вращении $m_1 r_1 = m_2 r_2$ и если обозначить $\gamma_1 + \gamma_2 = r_0$, где r_0 - длина связи или расстояние между центрами тяжести атомов, то

$$r_1 = \frac{r_0 m_2}{m_1 + m_2}, \quad r_2 = \frac{r_0 m_1}{m_1 + m_2} \quad (9)$$

$$I = \mu r_0^2 \quad (10)$$

где μ – приведенная масса, которая может быть выражена через атомные веса:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} * \frac{\mu_0}{16}, \quad (11)$$

где a_1 и a_2 — атомные веса; m_0 – масса атома кислорода, кг; $m_0/16 = 1,66 * 10^{-27}$ кг.

Из уравнений (7) и (10)

$$I = \frac{h}{4\pi^2 B' c} = \mu r_0^2, \quad (12)$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 B' c \mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{B' c \mu}}$$

Значение B' можно определить по разности волновых чисел соседних максимумов поглощения:

$$\omega_1 = B'(j + 1), \omega_2 = B'j, \quad \Delta\omega = \omega_1 - \omega_2 = B' \quad (13)$$

Поглощение света с возбуждением вращательного движения возможно только в том случае, если молекула имеет постоянный дипольный момент.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Приближенно колебания двухатомных молекул при малых амплитудах могут быть описаны уравнением

$$F = -f(r - r_0) \quad (14)$$

где F - сила притяжения, н; f - коэффициент пропорциональности, или силовая постоянная, н/м; r , r_0 - расстояние между атомами, м.

Уравнение (14) не может удовлетворительно описать колебательное движение с большими амплитудами. Более приемлемым является уравнение Морзе:

$$U_r = D \{1 - e^{-\alpha(r - r_0)}\}^2 \quad (15)$$

где U_r - потенциальная энергия колебательного движения, Дж; D , α - постоянные величины;

$$D\alpha^2 = 2\pi^2 \mu \omega_0^2 e^2 \text{ Дж} * \text{м}^{-2}, \quad (16)$$

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 \mu \omega_0 x c}{h} M^{-2}, \quad (17)$$

где μ - приведенная масса, кг; ω_0 - волновое число, равное частоте колебаний атомов, деленной на скорость света: $\omega_0 = \frac{v_0}{c} M^{-1}$; h - постоянная Планка, x - коэффициент ангармоничности.

Согласно законам квантовой механики полная энергия колебательного движения может быть выражена уравнением

$$\varepsilon_{\text{кол}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 h \nu_0 x \quad (18)$$

где $\varepsilon_{\text{кол}}$ - энергия колебательного движения атомов или групп атомов в молекуле, Дж; ν - колебательное квантовое число, принимающее значения целых чисел, начиная с нуля; ν_0 - частота колебаний атомов или групп атомов в молекуле, сек^{-1} , Гц; x - коэффициент ангармоничности.

Заменив собственную частоту колебания атомов в молекуле ν_0 на волновое число ν_0/c , получим уравнение

$$\varepsilon_{\text{кол}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 h \nu_0 x, \quad (19)$$

При поглощении света энергия колебательного движения атомов в молекуле ν_0 увеличивается на величину, соответствующую разности энергии колебания на двух допускаемых квантовых уровнях:

$$\Delta \varepsilon_{\text{кол}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \quad (20)$$

Если принять, что изменения энергии вращательного движения не происходит, то $\Delta \varepsilon_{\text{кол}}$ можно приравнять энергии света, поглощенного данными молекулами. При поглощении больших квантов света амплитуда колебания возрастает настолько, что происходит диссоциация молекул. Это отражается на спектре: дискретный спектр в виде полос поглощения (каждому колебательному уровню соответствует свой набор вращательных уровней и спектр имеет вид постепенно сближающихся полос) переходит в сплошной спектр поглощения.

Максимальное значение колебательного квантового числа можно определить, дифференцируя уравнение колебательного движения (18) и приравнявая производную $d\varepsilon/d\nu$ нулю:

$$\frac{d\varepsilon}{dv} = hv_0 - 2\left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) hv_0 x$$

$$v_{\text{макс}} = \frac{1-x}{2x} \quad (21)$$

Подставляя максимально возможное колебательное квантовое число в уравнение энергии колебательного движения вместо v , получим максимальное значение энергии колебательного движения:

$$\varepsilon_{\text{макс}} = \frac{hc\omega_0}{4x} \quad (22)$$

Подставляя же любое колебательное квантовое число, меньшее $v_{\text{макс}}$, получим энергию колебательного движения на любом колебательном квантовом уровне. Разность энергий есть энергия поглощенного кванта света. Коэффициент ангармоничности и собственную частоту (волновое число) колебаний определяют экспериментально по частотам (волновым числам) основной полосы поглощения, первого и второго обертона. Если для основной полосы поглощения

$$\omega_1 = \omega_0(1 - 2x),$$

то для первого обертона

$$\omega_2 = 2\omega_0(1 - 3x) \quad (23)$$

для второго обертона

$$\omega_3 = 3\omega_0(1 - 4x),$$

где ω_1 – волновое число основной полосы поглощения; ω_2 – волновое число первого обертона; ω_3 – волновое число второго обертона; ω_0 – частота колебаний атомов в молекуле.

Задачи:

1. Во вращательном спектре поглощения некоторого вещества HX в дальней ИК-области спектра наблюдается несколько линий поглощения с волновыми числами (м^{-1}): 13649,4; 15355,6 и 17061,8 м^{-1} . Равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1,4146 \cdot 10^{-10}$ м. Определите атомную массу атома X .
2. В дальней ИК-области спектра HCl поглощает излучение с волновыми числами:

№ линии	1	2	3	4	5	6	7
$\tilde{\nu}, \text{м}^{-1}$	8538,4	10673,0	12807,6	14942,2	17076,8	19211,4	21346,6

Определите среднее значение момента инерции и межъядерное расстояние.

3. Рассчитайте волновое число линии во вращательном спектре поглощения $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, которая соответствует переходу молекулы с уровня $j = 1$ на вращательный квантовый уровень $=2$, если равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1,7555 \cdot 10^{-10}$ м.

4. Определите энергию вращательного движения $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ на вращательном квантовом уровне $j = 1$, если равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1,7555 \cdot 10^{-10}$ м.

5. На какую величину будут отличаться волновые числа линий поглощения во вращательных спектрах $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ и $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$, если линия связана с переходом молекулы с вращательного квантового уровня $j = 6$ на вращательный квантовый уровень $j = 7$. Равновесное межъядерное расстояние у обеих молекул одинаковое и равно $1,2746 \cdot 10^{-10}$ м.

6. Значения равновесного межъядерного расстояния в молекуле $^1\text{H}^{127}\text{I}$ [М]. Рассчитайте момент инерции молекулы.

7. Определите энергию вращения молекулы на десяти первых вращательных квантовых уровнях и волновые числа девяти первых линий во вращательном спектре поглощения, если момент инерции молекулы $I = 4,295 \cdot 10^{-47}$ кг · м². Молекула $^1\text{H}^{127}\text{I}$ - жесткий ротатор.

8. Определите волновые числа первых десяти линий в спектре поглощения $^1\text{H}^{19}\text{F}$ в дальней ИК-области. Момент инерции молекулы возьмите из справочника [М.].

9. По разности волновых чисел соседних линий поглощения в дальней ИК-области спектра рассчитайте момент инерции и равновесное межъядерное расстояние в молекуле А.

№ варианта	Молекула А	$\Delta \tilde{\nu}$, см ⁻¹	№ варианта	Молекула А	$\Delta \tilde{\nu}$, см ⁻¹
1	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	21,35	14	$^2\text{H}^{81}\text{Br}$	8,64
2	$^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	10,97	15	$^3\text{H}^{81}\text{Br}$	5,83
3	$^3\text{H}^{35}\text{Cl}$	7,51	16	$^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$	1,03
4	$^1\text{H}^{37}\text{Cl}$	21,32	17	$^{37}\text{Cl}^{19}\text{F}$	1,01
5	$^2\text{H}^{37}\text{Cl}$	10,94	18	$^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	0,195
6	$^3\text{H}^{37}\text{Cl}$	7,48	19	$^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}$	0,194
7	$^1\text{H}^{79}\text{Br}$	17,06	20	$^{37}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	0,188

8	${}^2\text{H}^{79}\text{Br}$	8,64	21	${}^{37}\text{Cl}^{81}\text{Br}$	0,187
9	${}^3\text{H}^{79}\text{Br}$	5,83	22	${}^1\text{H}^{127}\text{I}$	13,13
10	${}^1\text{H}^{19}\text{F}$	42,22	23	${}^2\text{H}^{127}\text{I}$	6,61
11	${}^2\text{H}^{35}\text{F}$	22,17	24	${}^3\text{H}^{127}\text{I}$	4,44
12	${}^2\text{H}^{35}\text{F}$	15,48	25	${}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	3,80
13	${}^2\text{H}^{35}\text{Br}$	17,06			

10. Определите межъядерное расстояние r_e c-o в молекуле CO_2 , если момент инерции $I = 71,758 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Молекула CO_2 имеет симметрию $D_{\infty h}$

11. Определите момент инерции и вращательную постоянную (м^{-1}) молекулы OCS , если в микроволновой области спектра в спектре поглощения наблюдаются максимумы поглощения (м^{-1}): 81,143; 121,714; 126,686; 202,886. Молекула OCS линейная, тип симметрии $C_{\infty v}$.

12. Определить максимальное колебательное квантовое число для ${}^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$, если $\omega_e = 672,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $\chi_e = 6,69 \cdot 10^{-3}$.

13. Определить энергию колебательного движения атомов в молекуле ${}^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ на нулевом и максимальном колебательных квантовых уровнях. Определите энергию химической связи, если $\omega_e = 672,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $\chi_e = 6,69 \cdot 10^{-3}$ и $U_{\text{max}} = 74$.

14. Вычислите число максимумов поглощения в чисто вращательном спектре HF , если $\omega_e = 4139 \text{ м}^{-1}$ и $\chi_e = 0,0215$.

15. Определите энергию колебательного движения молекулы ${}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ на нулевом и первом колебательных уровнях. $\omega_e = 2028,62 \text{ м}^{-1}$ и $\omega_e \cdot \chi_e = 13,11 \text{ см}^{-1}$.

16. Определить максимальное квантовое число, энергию колебаний на нулевом и максимальном квантовых уровнях и энергию химической связи молекулы ${}^1\text{H}^{19}\text{F}$, если $\omega_e = 4141,03 \text{ см}^{-1}$ и $\chi_e = 0,0218$.

17. Определите силовую постоянную для молекулы ${}^1\text{H}^{19}\text{F}$, если $\omega_e = 4,141 \text{ м}^{-1}$.

18. Определите энергии колебательного движения атомов в молекуле ${}^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ на колебательных квантовых уровнях $u = 5, 20, 30$, если $\omega_e = 672,6 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ и $\chi_e = 6,69 \cdot 10^{-3}$.

Практическое занятие. Межмолекулярные взаимодействия

Цель занятия: уметь различать виды межмолекулярного взаимодействия, расчетным путем уметь определять тип кристаллической решетки по рентгенограммам.

План занятия

1. Виды межмолекулярного взаимодействия
2. Решение задач.

Теоретическая часть

Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе лежат электрические взаимодействия.

Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Они получили название в честь Я.Д. Ван-дер-Ваальса. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга, и образуется устойчивая система.

Ван-дер-ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl_2 между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

Ориентационное взаимодействие. Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например HCl , H_2O , NH_3 , ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.

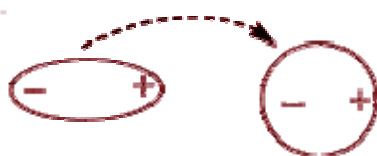


Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними (энергия Кеезома) выражается соотношением:

$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3,$$

где μ_1 и μ_2 - дипольные моменты взаимодействующих диполей, r - расстояние между ними. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это имеет место в твердых и жидких веществах. Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород).

Индукционное взаимодействие. Если рядом с полярная молекула окажется полярная рядом с неполярными, она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости γ . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы.



Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем (энергия Дебая) определяется выражением:

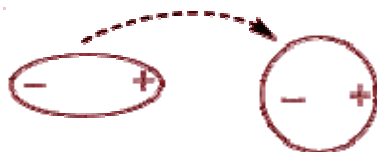
$$E_D = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6,$$

где $\mu_{\text{нав}}$ - момент наведенного диполя.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявля-

ется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие. Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сконцентрированными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи:



Энергия такого взаимодействия (энергия Лондона) дается соотношением:

$$E_{\text{л}} = -2 \mu_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / r^6,$$

где $\mu_{\text{мгн}}$ – момент мгновенного диполя. Лондоновские силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) являются весьма короткодействующими. Эти связи очень слабые – самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами.

Межмолекулярное отталкивание. Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться. Энергия отталкивания дается выражением

$$E = + k / r^n,$$

где k - постоянная отталкивания, n принимает различные целые значения (5-15). Силы межмолекулярного отталкивания действуют на очень малых расстояниях.

Общее уравнение межмолекулярного взаимодействия при постоянной температуре (уравнение Леннарда-Джонсона) в большинстве случаев имеет вид

$$E_{\text{м}} = - a / r^6 + b / r^{12}$$

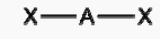
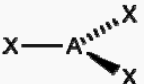

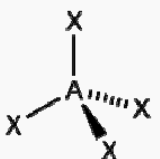
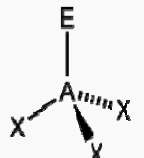

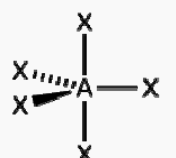

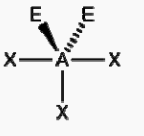
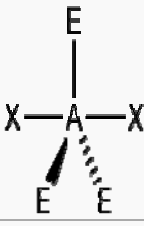
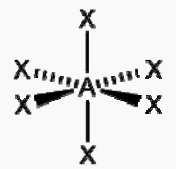
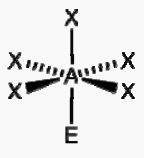
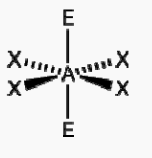
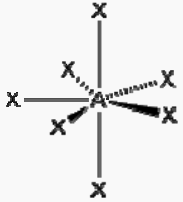
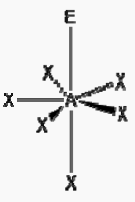
и носит название "потенциала 6-12", поскольку энергия притяжения пропорциональна $1 / r^6$, а энергия отталкивания - $1 / r^{12}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татевский В.М. Строение молекул. М., 1977. – 512 с.
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М., 1979. – 407с.
- 3.Татевский В.М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М., 1973. – 516 с.
4. Пресс И.А. Химия. СПб.:СЗТУ, 2004. – 151 с.
5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь.М., 1977. – 279с.
6. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М., 1977. – 278с.
7. Кухтин Б.А., Лобко В.И. Строение вещества. Владимир, 2003. – 76с.
8. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высш.шк.,1991. – 527с.
9. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1987. – 272с.
10. Романцева Л.М., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. М.: Высш.шк., 1991. – 288с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Геометрия структуры молекул типа $AХ_mE_n$
без кратных связей

Общее число электронных пар.	Геометрия 0 свободных пар	1 свободная пара	2 свободные пары	3 свободные пары
2	 Линейная			
3	 Равносторонний треугольник	 Искаженная		
4	 Тетраэдр	 Тригональная пирамида	 Искаженная	
5	 Тригональная бипирамида	 Искаженная	 Искаженная	 Искаженная
6	 Октаэдр	 Квадратная пирамида	 Искаженная	
7	 Пентагональная бипирамида	 Пентагональная пирамида		

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Геометрическая структура молекул непереходных элементов,
содержащих кратные связи

q	Число σ -связей	E	Конфигурация связей	Примеры
2	2	0	Линейная	$O=C=O$, $H-C\equiv N$
3	3	0	Треугольная	
	2	1	Угловая	
4	4	0	Тетраэдрическая	
	3	1	Пирамидальная	
	2	2	Угловая	
5	5	0	Тригональная бипирамида	
	4	1	Бисфеноидная	
6	6	0	Октаэдрическая	