

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ ХИМИИ

**История становления и эволюции представлений
о валентности и химической связи**

Учебно–методическое пособие

для студентов по специальности:

- Химия

шифр по учебному плану

ВОРОНЕЖ

2003

Утверждена научно-методическим советом химического факультета

Протокол № 5 от 18 марта 2003 г.

Составители: Миттова И.Я.

Самойлов А.М.

Научн. ред. профессор кафедры неорганической химии ВГУ

Угай Я.А.

Учебно-методическое пособие подготовлено на кафедре неорганической химии химического факультета Воронежского государственного университета.

Рекомендуется для студентов 4 курса дневного и вечернего отделения химического факультета

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	4
ГЛАВА 1. Первые представления о валентности химических элементов	
1.1. Теория валентности Э. Франкланда	5
1.2. Теория “парциальных валентностей”	9
1.3. Координационная теория Альфреда Вернера	12
1.4. Первые электронные теории валентности	16
1.5. Краткие биографические данные ученых	18
1.6. Вопросы для самоконтроля к Главе 1	22
ГЛАВА 2. Классические теории химической связи	
2.1. Теория ковалентной связи	23
2.2. Теория ионной связи	25
2.3. Краткие биографические данные ученых	28
2.4. Вопросы для самоконтроля к Главе 2	30
ГЛАВА 3. Квантово - химические представления о химической связи и валентности	
3.1. Метод валентных связей (МВС)	32
3.2. Метод молекулярных орбиталей (ММО)	42
3.3. Квантовая химия и строение твердого тела	46
3.4. Краткие биографические данные ученых	54
3.5. Вопросы для самоконтроля к Главе 3	59
 Литература	

Природа, которая нас окружает и звено которой составляем мы сами, состоит из определенных основных веществ или элементов. Познание этих элементов, их соединений друг с другом, сил, на которых это основывается, и законов, по которым эти силы действуют, мы называем химией.

Й. Я. Берцелиус

Введение

Валентность и *химическая связь* являются одними из основополагающих фундаментальных понятий в современной химической науке [1]. Содержание этих понятий неоднократно расширялось и изменялось по мере того, как экспериментальная химия находила все новые и новые классы соединений с неизвестными ранее типами взаимодействия атомов в молекуле. В последние 50 - 60 лет значительные коррективы в учение о валентности и химической связи внесло развитие квантовой химии.

Представления о валентности сыграли исключительно важную роль в понимании теории химического строения А.М. Бутлерова и создании Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Поскольку представления о *валентности* и *химической связи* можно считать едва ли не центральными фундаментальными понятиями в химии, перед тем, как перейти к изложению истории их становления и эволюции, было бы уместно напомнить о разграничении этих понятий.

В настоящее время под ***валентностью*** понимают способность атома химического элемента (или атомной группы) образовывать определенное число ***химических связей*** с другими атомами (или атомными группами).

Как видно из этого определения, *валентность* определяется как формальная численная характеристика элемента, в то время как *химическая связь* представляет собой *физико-химическое явление* [1]. Очевидно, что валентность является одним из внешних проявлений этого физико-химического явления. Таким образом, валентность отражает *форму* химического взаимодействия элементов, а химическая связь - его *содержание*. При этом необходимо подчеркнуть, что в диалектическом единстве формы и содержания (валентности и химической связи) определяющая роль, безусловно, принадлежит содержанию, т. е. химической связи [1].

Глава 1. Первые представления о валентности химических элементов

1.1. Теория валентности Э. Франкланда

Выяснение первопричин, позволяющих объяснить, почему одни вещества вступают с другими в химические реакции, волновало умы ученых практически на протяжении всего многовекового пути развития химии. Однако первые



подлинно научные концепции можно отыскать лишь в работах исследователей XVIII века. Среди первых естествоиспытателей, нашедших еще еле заметные тропинки к созданию учения о валентности и химической связи, следует назвать выдающегося шведского экспериментатора Карла Вильгельма Шееле¹ (рис. 1). Химическая интуиция К. В. Шееле была действительно поразительной, так что Ж.Б. Дюма справедливо сказал, что он “не мог прикоснуться к какому-либо телу, без того чтобы не сделать открытия” [5].

Изучая соединения различных металлов, К. В. Шееле смог установить, что в зависимости условий получения некоторые из них, например, железо, медь и ртуть, могут содержать разное количество муриевого радикала (хлорид-аниона). Таким образом, шведский ученый пришел к выводу о возможности существования разных степеней окисления у этих металлов.

В дальнейшем эти работы К. В. Шееле способствовали теоретическому развитию

Рис. 1. Карл Вильгельм Шееле.

химии, поскольку результаты его исследований соединений металлов (железа, ртути, меди) в различных степенях окисления повлияли на разработку теории валентности химических элементов.

Первую достаточно целостную концепцию, которая была нацелена на объяснение возможных причин, лежащих в основе природы химического взаимодействия, представил в начале XIX века английский ученый Гемфри Дэви². В результате анализа и сопоставления экспериментальных данных Г. Дэви опубликовал основные положения своей *электрохимической теории*:

- в химическое взаимодействие вступают вещества неодинаковой

¹В последнем разделе приводятся краткие биографические данные ученых, упоминающихся в данной Главе.

природы, имеющие противоположные электрические заряды;

- акт химического взаимодействия представляет собой процесс выравнивания зарядов, он протекает интенсивнее между исходными веществами, которые обладают большей разностью между противоположными зарядами;

- химическое сродство составных частей соединения связано с их электрической полярностью: чем больше полярность, тем больше сродство;

- между химическими и электрическими процессами существует однозначная связь; первые всегда связаны со вторыми и наоборот.

Взгляды Г. Дэви получили свое развитие в так называемой дуалистической теории выдающегося химика XIX столетия Йенса Якоба Берцелиуса³ (рис. 2). В отличие от взглядов английского ученого Берцелиус



считал, что электрические заряды уже присутствуют в атомах до их контакта, поэтому можно разделить элементы на электроотрицательные и электроположительные. Располагая элементы согласно их электрической полярности, Берцелиус выстроил их в ряд, первым членом которого был кислород, затем следовали сера, азот, фосфор и другие неметаллы с переходом через водород к натрию, калию и другим металлам. Таким образом, Берцелиус разделил все элементы на *металлы* и *металлоиды*. Шведский ученый был уверен, что химическое соединение образуется

Рис. 2. Йенс Якоб Берцелиус.

только путем объединения атомов с противоположными зарядами.

Согласно дуалистической теории Берцелиуса, электрическая полярность элементов не исчезает после образования ими сложных веществ. Цель дуалистической теории Берцелиуса заключалась в том, чтобы найти отправной пункт для суждения о *конституции* соединений. Попытка установить рациональные формулы химических соединений привела ученого к созданию так называемой *дуалистической системы* и в то же время к усовершенствованию номенклатуры, разработанной французской школой под руководством А. Лавуазье. Дуалистическая система предполагала, что каждое соединение состоит из двух частей, имеющих различную электрическую полярность. Таким образом, сульфат бария должен был иметь формулу: $(\text{BaO})^+ \bullet (\text{SO}_3)^-$, а карбонат кальция - $(\text{CaO})^+ \bullet (\text{CO}_2)^-$ и т. д. Согласно Берцелиусу, в растворах кислот вода имела слабо электроположительную функцию, таким образом, водную серную кислоту следовало изображать формулой $(\text{H}_2\text{O})^+ \bullet (\text{SO}_3)^-$, в то время как в водных растворах оксидов металлов вода слабоотрицательна, например, в $(\text{CaO})^+ \bullet (\text{H}_2\text{O})^-$.

Этих кратких сведений достаточно для того, что показать, насколько важна была для *своего времени* дуалистическая теория Й.Я. Берцелиуса [7]. Она была достаточно проста и плодотворна для описания *состава* и *строения* неорганических соединений, однако применять ее для органических веществ можно было лишь с большими оговорками.

В середине XIX века в связи с бурным развитием органической химии весьма остро стояла проблема систематизации органических соединений, число которых увеличивалось день ото дня. У теории типов были весьма сильные принципиальные противники, пытавшиеся на основе своих исследований утвердить в органической химии систему своих собственных взглядов. К ним следует отнести, прежде всего, немецкого ученого Германа Кольбе⁴ и англичанина Эдуарда Франкланда⁵.

Г. Кольбе (рис. 3) и Э. Франклэнд (рис. 4) продолжали попытки получить радикалы органических молекул в свободном состоянии. С этой целью Э. Франклэнд воспользовался реакцией взаимодействия между иодистым этилом C_2H_5I и цинком:



Изучая эту реакцию более подробно, он обнаружил еще одно достаточно необычное в те времена вещество $C_2H_5 - Zn - C_2H_5$, которое вызвало у химиков повышенный интерес:

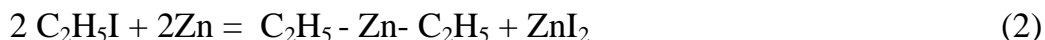


Рис. 3. Герман Кольбе.



Рис. 4. Эдуард Франклэнд.

Э. Франклэнд одним из первых заинтересовался *металлорганическими соединениями*, в которых органические группировки присоединены непосредственно к атомам металла, например цинка. Открытие цинкэтила, впоследствии сыгравшего большую роль в синтетической химии, принесло Э. Франклэнду почет и известность. Как было установлено, в соединениях этого типа каждый атом металла взаимодействует с *определенным числом*

органических радикалов, причем число это может меняться для разных металлов. Например, атомы Zn всегда соединяются только с двумя органическими группировками.

В 1852 г. Э. Франкленд выдвинул теорию, которая позднее стала известна как теория *валентности* (от латинского *valentia* - сила), согласно которой каждый атом обладает определенной способностью к насыщению (или *валентностью*). Было установлено, что атомы водорода, натрия, калия, серебра, хлора и брома имеют валентность, равную единице. Валентность кислорода, серы, магния, кальция и бария была принята равной двум. Атомы азота, фосфора, алюминия и золота оказались трехвалентными. Некоторые элементы, например железо, имели переменную валентность, равную двум или трем. В это время ученые еще не могли указать причину постоянной или переменной валентности элементов. В принципе вопрос о валентности оказался не столь простым, как представлялось вначале. Тем не менее, даже такой простейший вариант этой теории позволял сделать важные выводы.

Прежде всего, с введением понятия *валентность* удалось выяснить различие между *атомной массой* и *эквивалентной массой* элементов, поскольку даже в середине XIX века многие химики еще путали эти два понятия. Было установлено, что эквивалентная масса водорода $ЭМ(H) = 1$; кислорода $ЭМ(O) = 8$; хлора $ЭМ(Cl) = 35,5$; азота $ЭМ(N) = 14/3$. Следовательно, эквивалентная масса элемента равна его атомной массе, деленной на его валентность.

Теория валентности была в дальнейшем усовершенствована Ф. А. Кекуле, который следовал по пути, указанному Э. Франклендом. Многие специалисты, работающие в области изучения истории естествознания, установление факта *четырёхвалентности* углерода в органических соединениях приписывают именно Ф. А. Кекуле⁶. Теория валентности сыграла важнейшую роль в развитии фундаментальных основ химической науки вообще и органической химии в частности.



Выдающийся российский химик Александр Михайлович Бутлеров⁷ (рис. 5) рассматривал валентность как основополагающее понятие в процессе создания своей теории химического строения. 16 сентября 1861 г. на очередном собрании Общества немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере он выступил со своим знаменитым докладом “О химическом строении веществ”. Этот доклад был опубликован сначала на немецком, а затем и на русском языке.

Рис. 5. Александр Михайлович Бутлеров.

Центральным местом в разработанной А. М. Бутлеровым теории являлось понятие валентности. А. М. Бутлеров писал: “...в настоящее время лишь атомность (т. е. *валентность*) составляет определенное и неизменное свойство элементов и может служить основанием

общей теории и, в самом деле, основываясь на ней, возможно, кажется идти довольно далеко в наших научных соображениях...”.

А. М. Бутлерову принадлежит заслуга в определении фундаментальности понятия *химического строения* веществ: “...Я называю *химическим строением* распределение этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу”. На основе этого важнейшего понятия А. М. Бутлеров сформулировал и другие принципиальные положения своей теории, в том числе идею о взаимной связи и взаимовлияния атомов внутри молекулы. А. М. Бутлеров писал: “...*химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением*”.

В своей теории А. М. Бутлеров указал пути и определил основные правила установления химического строения молекул. Он подчеркнул, что единицей силы сродства атомов (*единичной валентностью*) в молекуле необходимо считать связь атомов водорода. В своей теории он указывал: “Минимальное количество этой силы принадлежит некоторым атомам, например, водороду. Отношение химической силы сродства водорода со сродством других элементов выражается всегда целым числом...”

Практически до самого конца XIX века на протяжении сорока лет ученые, работающие как в области органической, так и неорганической химии, испытывали потребность дальнейшего развития первоначальной теории валентности, разработанной Э. Франклендом. Необходимость эволюции теории валентности была обусловлена тем, что существующая в этой области теоретическая база оказывалась явно недостаточной для объяснения строения и свойств непрерывно возрастающего числа соединений, изучаемых как органической, так и неорганической химией.

1.2. Теория “парциальных валентностей”

Один из путей развития теоретических основ учения о валентности проходил через область органической химии. Немецкий профессор Иоганн Тиле⁸, пытаясь объяснить химические свойства ненасыщенных углеводородов, разработал теорию “*парциальных валентностей*”. Ее основные положения были получены, исходя из предпосылки, что состояние ненасыщенности в органических соединениях всегда обусловлено присутствием в них кратных связей. В таких соединениях, содержащих, например двойные связи, валентности между атомами углерода не насыщают друг друга полностью, и каждый из двух атомов сохраняет *резервную* часть химического сродства, так называемую *парциальную* или *вторичную валентность*. В статьях И. Тиле были

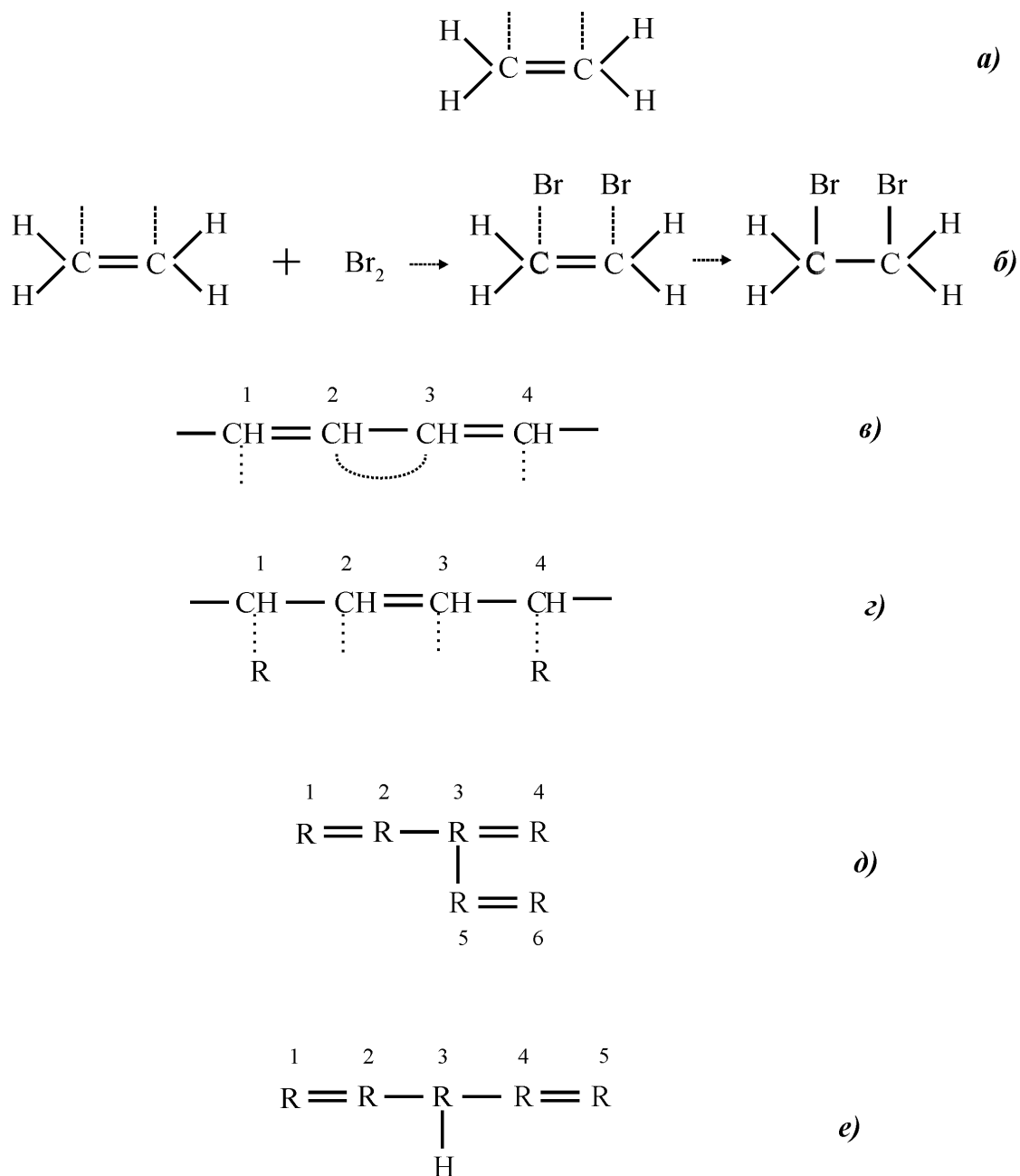


Рис. 6. Структура и реакционная способность органических соединений с позиций теории «парцмальных валентностей» И. Тиле.

затронуты и другие теоретические проблемы органической химии, в частности:

- а) природа двойной связи;
- б) сопряженные системы соседних двойных связей;
- в) реакционная способность диеновых углеводородов;
- г) перекрещивающиеся двойные связи;
- д) влияние двойных связей на соседние атомы водорода;
- е) притяжение двойных связей, не находящихся по соседству;
- ж) ароматические соединения.

Химическую связь в молекуле этилена И. Тиле представлял схемой (рис. 6, а), в которой две пунктирные линии изображали парциальную (вторичную) валентность. Когда ненасыщенные соединения вступают в реакции присоединения, то по мнению немецкого ученого, присоединяющиеся атомы, например галогена, сначала попадали в *валентное поле* углеводорода, а затем разрывали исходную двойную связь (рис. 6, б).

Если две двойные связи находились в углеродной цепочке в положении 1,3 - такая молекула определялась И. Тиле как система *сопряженных двойных связей*. При этом он предполагал, что парциальные валентности двух средних атомов углерода взаимно насыщаются, и при этом свободными остаются только две парциальные валентности в положении 1,4 (рис. 6, в).

При протекании реакций присоединения атомы или функциональные группы должны фиксироваться не в положении 1,2, а в положении 1,4, где согласно представлениям И. Тиле, имелись свободные парциальные валентности. При этом в положении 2,3 должна устанавливаться двойная связь со свободными парциальными валентностями (рис. 6, г).

Эта теоретическая модель хорошо объясняла особенности протекания реакций присоединения в диеновых углеводородах с сопряженными двойными связями. После присоединения атомов в положениях 1,4 образуется соединение, которое характеризуется определенной реакционной способностью. Атомы или группы атомов, присоединившиеся в положении 1,4, можно отщепить и вернуть соединение в первоначальное состояние из двух двойных связей.

В системах с перекрещивающимися двойными связями (рис. 6, д), атомы водорода, находящиеся вблизи двойной связи, становятся более подвижными. Это может проявляться в непосредственном замещении на атомы металла или усилении кислотного характера. Теория И. Тиле позволяла объяснить большую устойчивость конкретных форм в молекулах, расположение двойных связей в которых может быть различным (правило Эрленмейера). Если две двойные связи разделены радикалом схемой (рис. 6, е), взаимная компенсация парциальных валентностей невозможна.

И. Тиле применил свою теорию также и к ароматическим соединениям, что привело к усовершенствованию формул бензола, фенола, бензойных кислот, хинона и хиноидных соединений, конденсированных ароматических соединений (нафталина, фенантрена, антрацена), а также гетероциклических органических веществ (пиразола, фурана, пиррола и тиофена).

Теория И. Тиле представляла собой определенный этап в развитии первоначальных представлений о валентности. Многие экспериментальные факты находили объяснение в рамках концепции парциальных валентностей. Однако по мере накопления опытных данных о реакционной способности органических соединений многими учеными стала отчетливо осознаваться ограниченность этой теории. Химики-органики чувствовали необходимость такого усовершенствования теории парциальных валентностей, которое позволяло бы с единой точки зрения описывать и предсказывать строение и свойства соединений.

1.3. Координационная теория Альфреда Вернера



Рис. 7. Альфред Вернер.

Идея парциальных или вторичных валентностей оказала свое плодотворное влияние на процесс понимания строения многочисленных неорганических комплексных соединений. Сам факт существования этих соединений было невозможно объяснить с точки зрения положений первоначальной теории валентности. Швейцарский профессор из Цюриха Альфред Вернер⁹ (рис. 7), изучая свойства неорганических комплексных соединений, создал так называемую “*координационную теорию*”, которая позволила не только создать систематику комплексов, но и подойти к новому представлению о строении

неорганических веществ, достаточному для понимания отношений, существующих между различными классами соединений.

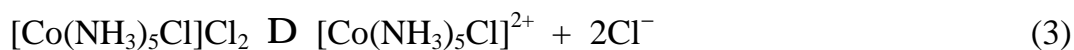
Основные положения координационной теории А. Вернера можно представить следующим образом:

а) значение валентности элемента, устанавливаемое сравнением с валентностью водорода, *недостаточно*, чтобы объяснить все способы соединения этого элемента;

б) помимо валентности, определяемой сравнением с водородом, атом может обладать другими силами сродства, которые в свою очередь приводят к соединениям между атомами;

в) понятие о *дополнительной* или *вторичной* валентности явилось результатом изучения *ионогенного* и *неионогенного* характера кислотных остатков, входящих в состав сложного неорганического соединения.

Методы качественного анализа, определения электропроводности и размеров частиц в водных растворах были использованы А. Вернером для установления строения комплексных соединений. Например, для реакции:



А. Вернер установил, что только два из трех атомов хлора, входящих в состав данного соединения имеют ионогенный характер, т. е. могут отщепляться в водном растворе с образованием ионов.

Полученные результаты явились первоначальной основой для разработки теории строения комплексных соединений. Швейцарский ученый заметил, что в большинстве случаев неионогенные радикалы тесно связаны с атомами металла, тогда как ионизируемые частицы расположены иным способом. Это было истинным достижением науки, позволившим перейти от эмпирических формул неорганических комплексных соединений к структурным. Чтобы

показать разницу в характере связи, А. Вернер в таких соединениях выделил квадратными скобками *внутреннюю сферу* комплекса, в которую поместил радикалы и другие группы атомов, непосредственно связанные с металлом. Символы ионогенных радикалов он вынес во *внешнюю сферу*. Таким образом, эмпирическая формула $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ хлорида пентаамминхлорокобальта (+3) превратилась в структурную $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

А. Вернера очень интересовала проблема изучения строения внутренней части комплексных соединений. Опыты, проведенные швейцарским ученым с этой целью для большого числа соединений, дали ему убедительные доказательства того, что все атомы и радикалы, заключенные внутри квадратных скобок, непосредственно связаны с центральным атомом металла. При этом сам атом или ион металла становится центральным ядром всего комплексного иона. Констатация этого факта позволила установить, что центральный атом или ион металла способен удерживать большее число групп по сравнению с числом, которое можно было предположить исходя из его нормальной валентности.

А. Вернер также обнаружил, что атомы или группы атомов, соединенные с металлом во внутренней сфере комплекса, обладали настолько своеобразным характером, который нельзя было предсказать согласно обычной теории валентности. Действительно, многие группы атомов, связанные с центральным атомом металла новой единицей насыщения, обладали функциями индивидуальных молекул, как например H_2O или NH_3 . В результате А. Вернер пришел к заключению, что атомы помимо обычных валентностей (*первичные валентности*), могут проявлять другие силы притяжения (*вторичные валентности*). Вторичными валентностями он предложил считать силы, при помощи которых устанавливаются связи с индивидуальными молекулами.

Для объяснения строения комплексных соединений А. Вернер применил использование новой терминологии. О всех группах, непосредственно связанных с центральным атомом или ионом металла, швейцарский ученый говорил, что они *координированы* вокруг этого центрального ядра. Количество этих групп он предложил выражать посредством *координационного числа*. На основании изучения огромного числа комплексных соединений Вернер показал, что по составу и свойствам их можно систематизировать, если принять новое допущение, согласно которому атом металла обладает способностью соединяться с *определенным числом* (обычно с четырьмя или шестью) других атомов, ионов или молекул и координировать их вокруг себя в определенном геометрическом порядке.

Большое теоретическое значение приобрело максимальное значение координационного числа. Было установлено, что для большого числа элементов оно равно *шести*.

Другим блестящим результатом *координационной теории* А. Вернера был вывод о существовании стереоизомеров. Подобно тетраэдрической модели Вант Гоффа - Ле Белля для атома углерода, на основании значения максимального координационного числа он принял *октаэдрическую*

координацию, изображающую шесть групп, связанных с центральным атомом или ионом металла. А. Вернер смог представить убедительные доказательства правильности своего предположения о том, что большинство комплексов с координационным числом 6, таких, как гексахлороплатинат (+4) - анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ или катион гексамминкобальта (+3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, имеют октаэдрическую конфигурацию, при которой шесть групп, окружающих центральный атом, располагаются вокруг него по вершинам правильного октаэдра. Он показал также, что для комплексов с координационным числом 4 могут существовать две различные конфигурации. Например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет тетраэдрическую конфигурацию, тогда как другие — плоскую квадратную конфигурацию, характерную для комплексов Pd (+2) и Pt (+2), например $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Общее признание теория Вернера получила в 1911 г. после его предсказания и экспериментального подтверждения существования оптической изомерии ряда октаэдрически координированных комплексов. В 1920 г. американские исследователи Р. У. Г. Уайкоф и Р. Г. Дикинсон рентгенографически

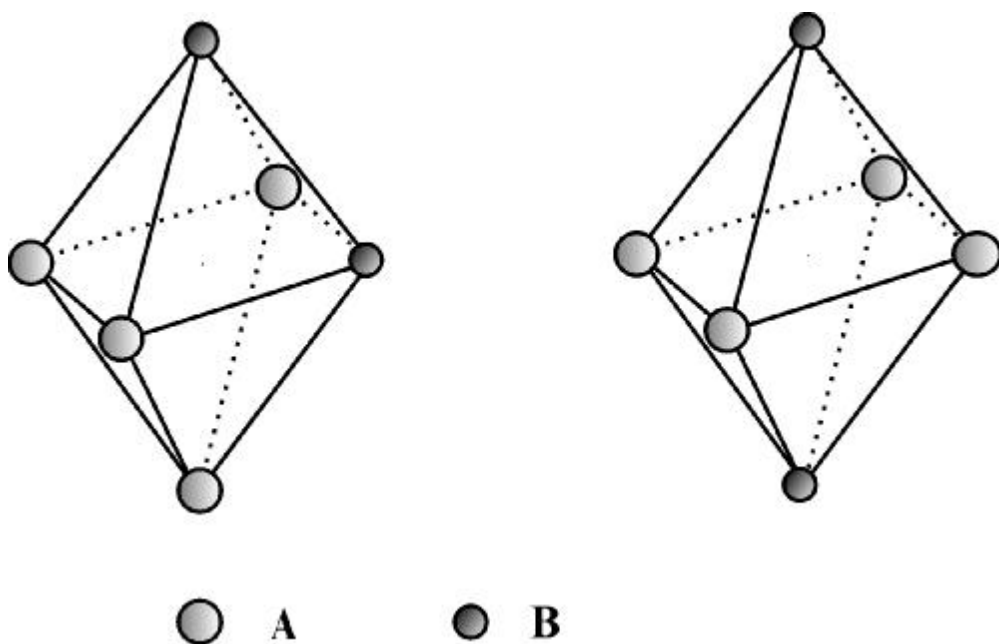


Рис. 8. Структура двух стереоизомеров октаэдрического комплексного иона $[\text{MeA}_4\text{B}_2]^{n+}$.

определили структуры кристаллов $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ и других координационных комплексов, что окончательно убедило всех химиков в существовании октаэдрических и плоскочватратных конфигураций.

Гипотеза об октаэдрической координации позволила предвидеть существование двух стереоизомеров для комплексного иона, отвечающего общей формуле $[\text{MeA}_4\text{B}_2]^{n+}$ (рис. 8). Позднее было установлено экспериментально, что кобальт, хром, платина и другие элементы могут образовывать комплексы, которые обнаруживают существование двух пространственных изомеров, строение которых отражает рис. 8.

Согласно координационной теории Вернера, ионы, образующие внешнюю сферу комплекса, не могут находиться в непосредственной связи с центральным атомом или ионом металла. Различая *непосредственную* и *опосредованную* связь, швейцарский профессор показал, что ионы внешней части комплекса связаны с его ядром *опосредованно*.

Таким образом, суть координационной теории А. Вернера можно выразить при помощи следующих важнейших положений:

- а) существует различие между первичной и вторичной валентностью;
- б) молекулы и радикалы внутренней сферы комплекса координированы вокруг центрального атома или иона металла;
- в) при максимальном значении координационного числа, равного шести, окружение центрального атома металла молекулами или группами атомов во внутренней сфере имеет форму октаэдра;
- г) ионы, находящиеся во внутренней и внешней сферах комплекса, проявляют различную реакционную способность.



Координационная теория А. Вернера имела фундаментальное значение для неорганической химии. Она позволила дать простую классификацию аммиачных и гидратных комплексов, а также разъяснила строение двойных солей. Благодаря этой теории многочисленные неорганические комплексные соединения были вовлечены в рамки общей теории валентности. В нашей стране основные классические работы по химии комплексных соединений принадлежат Л. А. Чугаеву¹⁰ (рис. 9).

Рис. 9. Лев Александрович Чугаев.

Его исследования были посвящены обоснованию и творческому развитию координационной теории А. Вернера. Л.А.Чугаев не только внес большой личный вклад в изучение химии комплексных соединений, но и создал в этой области неорганической химии отечественную научную школу. Он заложил основы *хелатной* теории строения комплексных соединений и, в частности, установил, что наиболее устойчивые из них содержат во внутренней сфере пяти- или шестичленные циклы (т. н. *правило циклов* Чугаева). В 1920 г. ему впервые удалось синтезировать предсказанные теорией пентамминовые соединения четырехвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_3$, где X - одновалентный анион (соли Чугаева). Работы Л. А. Чугаева носили не только фундаментальный, но и прикладной характер. Для развития методов аналитической химии очень важным стало открытие в 1905 г. чувствительной реакции на никель с диметилглиоксимом (реактив Чугаева), а в 1918 г. - на осмий с тиомочевинной.

Формирование *хелатной* теории строения комплексных соединений в своих работах продолжил английский химик Нэвилл Винсент Сиджвик¹¹. Английский ученый занимался выяснением структуры различных типов

комплексных соединений. В 1925 г. именно он выдвинул понятие *хелатов* и *хелатных колец* для характеристики молекул соединений, содержащих внутренние водородные связи. Однако главной заслугой Н. В. Сиджвика является то, что он в 1923 г. впервые объяснил координационную связь в комплексных соединениях с точки зрения электронной теории валентности. В своих книгах “Электронная теория валентности” (1927) и “Ковалентная связь в химии” (1933) Н. В. Сиджвик не только подробно изложил модель образования ковалентных связей в комплексных соединениях, но и сделал попытку объяснить их пространственное строение.

1.4. Первые электронные теории валентности

После открытия первой субатомной частицы - электрона, многие ученые почувствовали, что именно эта частица будет главным действующим лицом в учении о валентности и химической связи. К электрохимическим соображениям, которые благодаря Г. Дэви и Й.Я. Берцелиуса нашли применение уже в начале XIX века для объяснения природы химических соединений (см. Глава 1, п. 1.1), в конце столетия вновь обратились немецкие химики Р. Абегг¹² и Г. Бодлендер.

В основу теории валентности, разработанной этими учеными в 1899 г. (через два года после открытия электрона), были положены понятия *электросродства* и *электровалентности*. Согласно теории Р. Абегга и Г. Бодлендера, проявление сродства обязано действию противоположных электровалентностей.

Под *электросродством* авторы этой теории понимали сродство атома к единице электрического заряда - электрону, тогда как *электровалентностью* они предложили считать валентность, измеряемую зарядом иона. Таким образом в рамках этой теории, каждый элемент обладает двумя максимальными значениями валентности, одной положительной и одной отрицательной. Соотношение между ними регулирует так называемое *правило Абегга*: *сумма положительной и отрицательной валентности всегда равна восьми*. Необходимо подчеркнуть, что к аналогичному выводу несколько ранее пришел великий русский химик Д.И. Менделеев.

В результате высказанных предположений возникло представление о полярном характере электровалентности. По мнению Р. Абегга и Г. Бодлендера каждый элемент обязан проявлять одну *нормальную* валентность и одну *контрвалентность*, причем первая из них должна производить более сильное действие. В таблице 1 приведены значения нормальной валентности и контрвалентности для элементов семи групп Периодической системы Д.И. Менделеева.

Таблица 1.

Значения нормальной валентности и контрвалентности для элементов I - VII групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Нормальная валентность	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1
Контрвалентность	-7	-6	-5	-4	+5	+6	+7

Теория Р. Абегга и Г. Бодлендера явилась первой попыткой установить связь между электросродством с одной стороны, и конкретными экспериментальными данными о растворимости электролитов и степени их диссоциации - другой. В данной теории весьма большое внимание было уделено анализу положения элемента в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

В конце XIX века также вдруг обострился вопрос о равноценности всех четырех валентностей атома углерода в предельных углеводородах. Решить эту проблему взялись немецкий ученый К. Шорлеммер¹³ и французский химик Л. Анри. Для решения этой задачи ученым пришлось провести большое число экспериментов с различными галогенно-производными метана и с ацетонитрилом. Результатом этих безупречно выверенных исследований стало утверждение Л. Анри, что *все связи углерода в молекуле метана равноценны*. Органическая химия воспринимает это утверждение как один из своих основных *фундаментальных принципов*, на котором строится вся современная теория *структуры органических соединений*.

Следующую попытку создания теории валентности, которая полностью основывалась на электронной концепции, сделал первооткрыватель электрона Дж. Дж. Томсон. Впоследствии идеи Томсона развил и усовершенствовал И. Штарк¹⁴, применив понятие о валентных электронах для объяснения обычных связей между атомами в химических соединениях. Согласно представлениям Томсона и Штарка, валентность элемента определяется числом *периферийных* (внешних) электронов. Для объяснения сродства элементов друг к другу Штарк использовал термин "*валентное поле*". В теории Томсона - Штарка валентное поле было *электроположительным*, если валентный электрон отстоял от положительной поверхности своего атома на расстоянии, равном или превышающем диаметр атомного ядра. В том случае, когда это условие не соблюдалось, и расстояние между валентным электроном и положительной поверхностью было меньше диаметра атомного ядра, валентное поле атома считали *электроотрицательным*. Дальнейшее развитие концепции Томсона - Штарка привело к пониманию, что валентность элемента может быть выражена числом электронов, которые он может потерять или приобрести в химических реакциях. Подробный анализ химических процессов с этой точки зрения позволил разделить их на две группы: одна из них характеризуется сохранением алгебраической суммы положительных или отрицательных зарядов данного атома в молекуле, другая сопровождается изменением этой

суммы. К первой группе были отнесены реакции обмена, ко второй - все окислительно-восстановительные процессы. Таким образом, применение концепции Томсона - Штарка позволило на данном этапе внести ясность в механизм протекания окислительно-восстановительных реакций. Стало очевидным, что *окисление* атома влечет за собой потерю электронов (увеличение положительного заряда), а *восстановление* сопровождается увеличением числа электронов (уменьшение положительного или возрастание отрицательного заряда).

1. 5. Краткие биографические данные ученых

¹**ШЕЕЛЕ (Scheele) Карл Вильгельм** (1742-1786), шведский химик, чл. Королевской АН Швеции. По профессии аптекарь, работал в Гетеборге. Шееле был прекрасным экспериментатором. Его работы охватывают многие разделы химии. Первым получил многие неорганические и органические соединения, в т. ч. хлор (1774), глицерин, синильную кислоту (1782), ряд органических кислот, доказал сложный состав воздуха.

²**ДЭВИ (Дейви) (Davy) Гемфри (Хамфри)** (1778-1829), английский химик и физик, один из основателей электрохимии, иностранный почетный член Петербургской АН (1826). Получил электролизом водород и кислород (из воды), К, Na, Ca, Sr, Ba, Mg и Li. Описал электрическую дугу. Предложил водородную теорию кислот. Открыл обезболивающее действие гемииоксида азота. Изобрел безопасную рудничную лампу.

³**БЕРЦЕЛИУС (Berzelius) Йенс Якоб** (1779-1848), шведский химик и минералог, иностранный почетный член Петербургской АН (1820). Открыл церий (1803), селен (1817), торий (1828). Создал (1812-1819 гг.) электрохимическую теорию химического сродства, на ее основе построил классификацию элементов, соединений и минералов. Определил (1807-1818 гг.) атомные массы 45 элементов, ввел (1814 г.) современные химические знаки элементов. Предложил термин «катализ».

⁴**КОЛЬБЕ (Kolbe) Адольф Вильгельм Герман** (1818-1884), немецкий химик. Разработал методы синтеза уксусной (1845), салициловой (1860, реакция Кольбе — Шмитта) и муравьиной (1861) кислот, электрохимического синтеза углеводов (1849, реакция Кольбе).

⁵**ФРАНКЛЕНД (Frankland) Эдуард** (1825-1899), английский химик-органик, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1876). Ввел термин «валентность» (1853).

⁶**КЕКУЛЕ ФОН СТРАДОНИЦ (Kekule von Stradonitz) Фридрих Август** (1829-1896), немецкий химик-органик, внесший огромный вклад в развитие учения о валентности, теорию строения органических молекул. Иностраный член-корреспондент Петербургской АН (1887). Труды по теории строения органических соединений. Показал, что углерод четырехвалентен (1857) и его атомы могут соединяться друг с другом в цепи (1858). Предложил (1865) циклическую формулу бензола.

⁷**БУТЛЕРОВ Александр Михайлович** (15.09.1828 - 17.08.1886), российский химик-органик, академик Петербургской АН (1874). Родился в с. Чистополь Казанской губернии

(ныне Татарстан). В 1844 Бутлеров поступил в Казанский университет, где обратил на себя внимание известных химиков Н. Н. Зинина и К. К. Клауса. По окончании университета в 1849 г. Бутлеров был привлечен к преподаванию (за него ходатайствовали Клаус и Н. И. Лобачевский) и читал лекции по физике, химии и физической географии. В 1851 г. Бутлеров получил степень магистра, в 1854 г. защитил в Московском университете докторскую диссертацию («Об эфирных маслах»), после чего был избран экстраординарным, а в 1857 г. — ординарным профессором химии Казанского университета. Большое значение для формирования научных интересов имела его командировка в 1857-1858 гг. в Европу, где Бутлеров ознакомился с лучшими химическими лабораториями и рядом химических предприятий. Он посещал лекции Э. Мичерлиха, Ю. Либиха, познакомился с А. Кекуле, около полугода работал в лаборатории А. Вюрца в Париже. Собственные экспериментальные работы, знакомство с состоянием химии за рубежом, глубокий интерес к теоретическим основам химии привели Бутлерова к идеям, с которыми он выступил в 1861 г. на Съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере. Доклад «О химическом строении вещества» — первое изложение Бутлеровым его знаменитой теории химического строения, которую он разрабатывал и развивал в течение всей своей научной деятельности. Во время третьей поездки за границу (1867-1868 гг.) Бутлеров был избран профессором химии Петербургского университета. В 1880-1883 гг. Бутлеров — президент Русского физико-химического общества. В 1875 г. Бутлерову, после 25-летней службы, полагалась отставка, но Совет Петербургского университета дважды отодвигал этот срок на 5 лет. Последнюю лекцию Бутлеров прочитал 14 марта 1885 г. Судьба Бутлерова как ученого сложилась удачно. Его работы при жизни получили полное признание и в России, и за рубежом, а без его научной школы (среди учеников — В. В. Марковников, А. М. Зайцев, А. Е. Фаворский, И. Л. Кондаков) невозможно представить развитие химии в России. Современники отмечали большое обаяние личности Бутлерова, его разностороннюю талантливость, широту взглядов и интересов, открытый, общительный характер, добродушие, деликатное и снисходительное отношение к ученикам.

⁸**ТИЛЕ (Thiele) Фридрих Карл Иоганнес** (13.05.1865 — 17.04.1918), немецкий химик-органик. Учился (в 1883 г.) в Бреслау (Вроцлав) и Галле (1884—1888). Профессор Мюнхенского (с 1893 г.) и Страсбургского (с 1902 г.) университетов. Исследовал азотсодержащие соединения; выдвинул гипотезу «парциальных валентностей»; исследовал изомеры ненасыщенных лактонов; открыл окрашенные фульвены (1900); изучал различные иодсодержащие вещества, в том числе иодозо- и иодосоединения; точно определил (1896, совместно с В. Гемпелем) атомную массу кобальта. Изучал отравляющие вещества.

⁹**ВЕРНЕР (Werner) Альфред** (12.12.1866 — 15.11.1919), швейцарский химик-неорганик, один из основателей химии комплексных соединений. В 1889 г. окончил высшую политехническую школу в Цюрихе. В 1890 г. защитил докторскую диссертацию «О пространственном распределении атомов в соединениях азота». С 1893 г. профессор Цюрихского университета. В 1891 г. опубликовал работу о химическом сродстве и валентности, а в 1893 г. — свой первый труд о строении неорганических соединений. Вернер решительно отверг общепринятые представления о постоянной и направленной валентности для истолкования строения неорганических соединений и предложил координационную теорию комплексных соединений, обоснованию и разработке которой посвящены его дальнейшие работы. Синтезировал большое число соединений, систематизировал их, а также

и все известные до него соединения и разработал экспериментальные методы доказательства их строения. Представление Вернера о внутрикомплексных соединениях помогло уяснить строение многих органических веществ (хлорофилла, гемоглобина и др.). Координационная теория Вернера получила широкое приложение в различных областях знаний и легла в основу химии комплексных соединений. Лауреат Нобелевской премии (1913).

¹⁰**ЧУГАЕВ Лев Александрович** (16.10.1873 — 23.09.1922), российский, советский химик. По окончании Московского университета (1895) заведовал химическим отделением Бактериологического института в Москве. Профессор (1904—1908 гг.) Императорского технического училища (с 1917 г. — МВТУ), Петербургского технологического института (1909—1922 гг.), Петербургского (с 1914 г. — Петроградского) университета (1908—1922 гг.). Основатель и директор (с 1918 г.) Института по изучению платины и других благородных металлов (институт в 1934 г. вошёл в состав Института общей и неорганической химии АН СССР). Первые работы посвящены бактериологии и биохимии: открыл чувствительную реакцию на обычную кишечную палочку, отличающую ее от бактерий брюшного тифа. В области органической химии исследовал ряд терпенов, камфору; разработал «ксантогеновый» метод синтеза непредельных углеводородов. Разработал метод определения подвижных атомов водорода в органических соединениях, т. н. метод Чугаева — Церевитинова. Открыл (1911) новый тип аномальной вращательной дисперсии, обусловленной наличием в молекуле органического соединения двух асимметрических центров. Внес большой вклад в химию комплексных соединений: установил, что наиболее устойчивые из них содержат во внутренней сфере 5- или 6-членные циклы (т. н. правило циклов Чугаева). Впервые синтезировал (1920) предсказанные теорией пентаминовые соединения четырехвалентной платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_3$, где X — одновалентный анион (соли Чугаева). Открыл (1915) превращение комплексных аминосоединений в соответствующие амидосоединения. Для аналитической химии важно открытие Чугаевым чувствительной реакции на никель с диметилглиоксимом (1905) и на осмий с тиомочевинной (1918). В области комплексных соединений Чугаев создал в СССР научную школу. Премия им. В. И. Ленина (1927, посмертно).

¹¹**СИДЖВИК Невилл Винсент** (08.05.1873 - 15.03.1952), английский химик. Член Лондонского королевского общества (с 1922 г.). Родился в Оксфорде. Закончил Оксфордский университет. Совершенствовал образование в Германии в Тюбингенском университете (1899 - 1901 гг.). Работал в Оксфордском университете (с 1935 г. профессор). Основные труды посвящены развитию электронных представлений в органической химии. Занимался выяснением структуры различных типов комплексных соединений. Объяснил (1923) координационную связь в рамках представлений электронной теории валентности; выдвинул (1925) понятие хелатов и хелатных колец для характеристики молекул соединений, содержащих внутренние водородные связи. Занимался определением дипольных моментов молекул с целью выяснения корреляции между их значениями и свойствами веществ. Автор книг “Электронная теория валентности” (1927), “Ковалентная связь в химии” (1933), “Химические элементы” (1950). Президент Фарадеевского общества (1932-1934 гг.) и Лондонского химического общества (1935-1937 гг.).

¹²**АБЕГГ Рихард** (1869 - 1910), немецкий физикохимик, ученик В. Нернста. Профессор физической химии в университете Бреслава. Исследования относятся главным образом к

физической химии, где благодаря его новаторской деятельности была внесена ясность в различные разделы этой науки, например в теорию растворов и электролиза. Написал несколько монографий по физической химии. В 1905 г. начал издание подробного “Руководства по неорганической химии”, которое получило широкое распространение. Умер во время подъема на аэростате.

¹³**ШОРЛЕММЕР (Schorlemmer) Карл** (1834-1892), немецкий химик-органик. Труды по химии предельных углеводородов, истории органической химии. Установил равнозначность четырех валентностей углерода (1868). Автор руководств и учебников по химии.

¹⁴**ШТАРК (Stark) Йоханнес** (1874-1957), немецкий физик. Открыл (1913) расщепление спектральных линий в электрическом поле (эффект Штарка). Нобелевская премия (1919). Во время гитлеровского режима — активный нацист.

1. 6. Вопросы для самоконтроля к Главе 1

1. Как соотносятся между собой такие основополагающие понятия химии как *валентность* и *химическая связь*?

2. В чем заключаются заслуги шведского химика XVIII века К. В. Шееле в процессе становления учения о валентности и химической связи?

3. Какой ученый представил первую теорию, призванную объяснить причину взаимодействия различных веществ между собой? Как называлась эта теория? Назовите ее основные положения.

4. Какой ученый развил теорию Г. Дэви? В чем заключалось усовершенствование первоначальной теории?

5. Какой ученый впервые использовал понятие валентности? Какой смысл он вкладывал в это понятие?

5. Какое место занимало понятие о валентности в теории химического строения А. М. Бутлерова?

7. Кто был создателем теории «парциальных валентностей»? В чем заключается основное содержание этой теории?

8. Какую теорию создал швейцарский ученый А. Вернер? Укажите ее основные положения. В чем заключается значение этой теории для развития химии в целом?

9. Какой российский ученый явился идейным наследником А. Вернера в России. Назовите его основные научные достижения.

10. Какой ученый впервые объяснил природу химической связи в комплексных соединениях с точки зрения электронной теории?

11. Какие ученые на рубеже XIX - XX столетий занимались развитием идей Г. Дэви и Й. Я. Берцелиуса?

12. Какой российский ученый сформулировал правило, аналогичное правилу Абегга?

13. Какие ученые установили факт равноценности всех четырех связей в молекуле метана? Какое значение этот факт имел для дальнейшего развития органической химии?

14. Какие ученые сделали попытку создания первой теории валентности с учетом модели сложного строения атома. Какое положение этой теории можно считать фундаментальным?

Глава 2. Классические теории химической связи

2.1. Теория ковалентной связи



В истории становления учения о валентности и химической связи своего рода эпохальными событиями отмечен 1916 г. Именно в это время американский химик Гилберт Ньютон Льюис¹⁵ (рис. 10) опубликовал свою теорию *ковалентной связи*, в основу которой были заложены представления о так называемом *кубическом атоме*. Исходя из химической инертности элементов главной подгруппы VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева (благородных газов), Г. Н. Льюис пришел к заключению, что конфигурация из двух

электронов для K - оболочки (энергетический уровень с $n = 1$) или

Рис. 10. Гилберт Ньютон Льюис.

из восьми электронов для L - и M - оболочек (энергетический уровень с $n = 2$ и $n = 3$ соответственно) являются чрезвычайно устойчивыми. Согласно теории Льюиса, атом гелия (электронная конфигурация $1s^2$) имеет два электрона в K - оболочке, а атом неона также характеризуется наличием двух электронов, расположенных внутри куба, образованного восемью электронами L - оболочки (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$). В атоме аргона еще восемь электронов M - оболочки (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) расположены в вершинах куба, внешнего по отношению к кубу неона. Такие двух- (для K - оболочки) или восьми электронные (для L - и M - оболочек) конфигурации американский ученый предложил считать *завершенными*.

Принимая во внимание тот факт, что атомное состояние для одного и того же элемента характеризуется гораздо более высокой химической активностью, нежели молекулярное, Г. Н. Льюис предложил теорию образования ковалентной связи, согласно которой каждый атом при образовании молекулы стремится получить *завершенную электронную конфигурацию*. Он сформулировал следующий принцип: *атомы образуют химические связи в результате потери, присоединения или обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести завершенную электронную конфигурацию атомов благородных газов*. Впоследствии этот принцип получил название *правила октета*.

При образовании молекулы с ковалентной связью должно происходить *обобществление электронов* двух взаимодействующих атомов. Тезис об *обобществлении электронов* является *центральной положением* в теории ковалентной или *парноэлектронной* связи. Согласно концепции Льюиса, ковалентная связь является *парноэлектронной* и *двухцентровой*. Для отображения процесса образования молекулы за счет обобществления электронов американский ученый предложил использовать специфические формулы (названные позднее *Льюисовыми формулами* или *структурами Льюиса*), в которых валентные электроны обозначались точками. И хотя современное толкование химической связи основывается на гораздо более глубоких представлениях, электронно-точечные формулы Льюиса (рис. 11) по-прежнему находят широкое применение, особенно в учебной литературе.

Примерно в это же время американский физикохимик Ирвинг Ленгмюр¹⁶ в рамках теории Г. Н. Льюиса провел различие между тремя типами валентности:

- а) *положительная валентность* определяется числом электронов, которые атом может отдать;
- б) *отрицательная валентность* определяется числом электронов, которые атом может принять;
- в) *ковалентность* определяется числом электронных пар, которыми атом может владеть совместно с другими атомами.





	Хлороводород	Кислород	Ацетилен	Оксид углерода (IV)
Эмпирическая формула	HCl	O ₂	C ₂ H ₄	CO ₂
Графическая формула	H—Cl	O=O	H—C≡C—H	O=C=O
Модель точек и крестиков	$\begin{array}{c} \times \times \\ \text{H} \times \text{Cl} \times \\ \times \times \end{array}$	$\begin{array}{c} \times \times \\ :\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}: \\ \times \times \times \times \end{array}$	$\begin{array}{c} \times \\ \text{H} \times \text{C} \times \text{C} \times \text{H} \\ \times \end{array}$	$\begin{array}{c} \times \times \times \times \\ \times \text{O} \times \times \text{C} \times \times \text{O} \times \\ \times \times \times \times \end{array}$
Формулы Льюиса	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}:\ddot{\text{Cl}}: \\ \text{H}-\ddot{\text{Cl}}: \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} :\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}: \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H} \\ \text{H}:\text{C}\equiv\text{C}:\text{H} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} :\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}: \end{array} \right.$
Формулы Ленгмюра				

Рис. 11. Различные типы формул, используемые для обозначения химической связи.

Для истолкования природы соединений на основе октетной модели в рамках теории ковалентной связи Ленгмюр выдвинул следующие постулаты:

- а) наивысшей устойчивостью характеризуется электронная пара атома гелия (конфигурация $1s^2$);
- б) несколько меньшей устойчивостью характеризуется группа из восьми электронов, составляющая октет (конфигурация ns^2np^6);
- в) октетные конфигурации двух соседних атомов в молекуле могут иметь одну, две и в некоторых случаях три общие пары электронов (рис. 11).

Создание теории ковалентной связи имеет чрезвычайно важное фундаментальное значение, поскольку с ее помощью стало возможным объяснить причину образования молекул многих неорганических и органических веществ. Вне всякого сомнения, ковалентная связь - самый распространенный тип химической связи [1]. Созданная Г. Н. Льюисом теория

показала, что по фундаментальной характеристике молекул - природе межатомной химической связи - не существует принципиального различия между неорганической и органической химией.

2.2. Теория ионной связи

Исходя из безусловного признания правила октета, т. е. устойчивости двух- (для K



- оболочки) или восьми электронных (для L - и M - оболочек) завершенных конфигураций благородных газов, немецкий ученый Вальтер Коссель¹⁷ (рис. 12) в 1916 - 1917 гг. представил результаты своего углубленного изучения представлений об *электровалентности* или *полярной* валентности. В. Коссель предположил, что достижение устойчивых завершенных электронных конфигураций атомов может осуществляться не только за счет обобществления электронов (теория ковалентной связи Г. Н. Льюиса), но и в результате переноса электронов от атома одного элемента к атому другого элемента. Другими словами, устойчивые конфигурации благородных газов образуются в результате отдачи и присоединения одного или нескольких электронов нейтральными

Рис. 12. Вальтер Коссель.

атомами химических элементов. Согласно идее немецкого ученого, атомы, отдающие свои электроны, превращаются в положительно заряженные ионы (катионы) и проявляют *положительную электровалентность*. Атомы, присоединяющие электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы (анионы) и проявляют *отрицательную электровалентность*. Модель электронного переноса, разработанная немецким ученым, объясняла образование большого числа соединений. В таблице 2 приведены примеры таких соединений. Химическая связь осуществляется за счет электростатического притяжения образовавшихся разноименных ионов. В этом заключается существо высказанной В. Косседем теории *ионной* (или как называл ее сам автор, *электровалентной* связи).

Таблица 2.

Ионы, являющиеся членами изоэлектронных рядов благородных газов неона и аргона.

Благородный газ	Неон	Аргон
Электронная конфигурация	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Атомы или ионы	Ne	Ne
	O^{2-}	S^{2-}
	F^-	Cl^-
	Na^+	K^+
	Mg^{2+}	Ca^{2+}

Согласно теории Косседа в решетке ионного кристалла, например NaCl (рис. 13), происходит не только притяжение разноименных ионов,

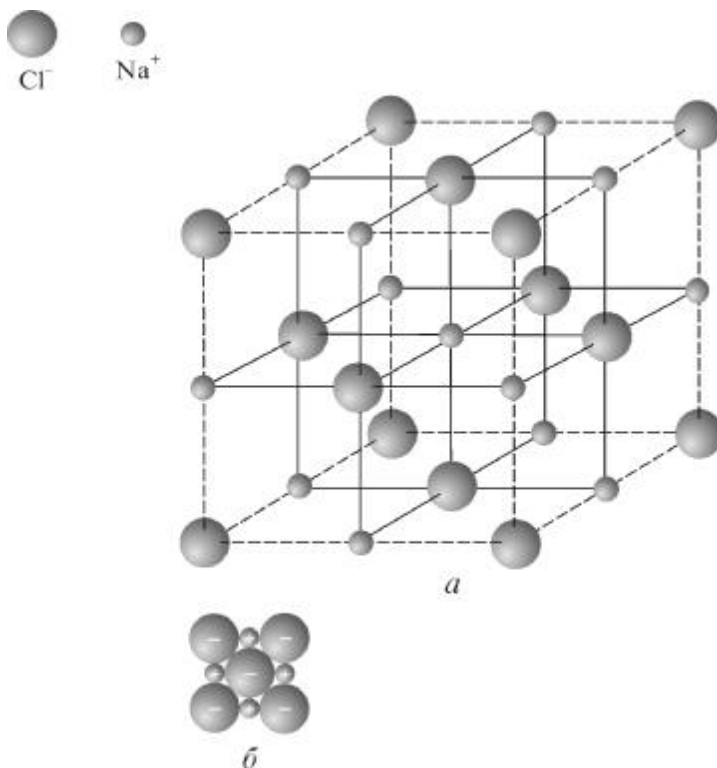


Рис. 13. Кристаллическая структура хлорида натрия.

но и отталкивание одноименных. Устойчивость ионных кристаллов (рис. 13) объяснялась тем, что ближайшими соседями по отношению к рассматриваемому иону являются частицы с противоположным зарядом. Каждый ион притягивает соседние ионы противоположного знака и создает из них окружение. В случае хлорида натрия это приводит к устойчивому упорядоченному расположению, отвечающему кристаллической структуре, при которой каждый ион имеет шесть ближайших соседей противоположного знака и двенадцать соседей того же знака, находящихся на расстоянии в $2^{1/2}$ раза большем. Общая кулоновская энергия для такого расположения находится суммированием по парам ионов, и она равна для пары ионов Na^+Cl^- :

$$E = -\frac{1,7476e^2}{R}, \quad (4)$$

где R - расстояние между центрами ионов ближайших соседей,
 e - заряд иона.

Поскольку расстояния между разноименными ионами меньше, чем между одноименными, кулоновские силы притяжения преобладают над силами отталкивания, что и обеспечивает ионную связь. Ионный кристалл оказывается стабилизированным кулоновским притяжением, энергия такой системы на 75% превышает энергию системы положительных и отрицательных зарядов, находящихся на тех же расстояниях R друг от друга.

В 1923 г. американский физикохимик Казимир Фаянс¹⁸ выдвинул предположение, что все соединения характеризуются *определенной степенью*

ковалентности. Причиной появления ковалентной составляющей является *поляризация ионной связи*, проявляющаяся в деформации электронных облаков анионов. Поляризация ионной связи, а следовательно, и ковалентная составляющая становится заметной в тех случаях, когда:

- а) велики заряды у катиона и аниона;
- б) катион обладает маленьким радиусом;
- в) анион обладает большим радиусом.

Установленные закономерности получили названия *правил Фаянса*.

Последующие экспериментальные и теоретические исследования доказали справедливость идеи К. Фаянса, что идеальных ионных соединений с абсолютно ионной связью не существует. Прежде всего, об этом свидетельствовали экспериментальные данные по определению *эффективных зарядов* атомов или ионов, входящих в состав соединений, которые оцениваются величиной алгебраической суммы отрицательного заряда электронов и положительного заряда ядра. В настоящее время существует более десятка методов экспериментального определения значений эффективных зарядов, точность которых достаточно высока (0,1 - 0,3 e) и соизмерима с точностью вычисления этих зарядов в рамках квантово-химических методов. Как свидетельствуют эти данные, наиболее близки к чисто ионным соединениям галогениды щелочных металлов. Однако и в этих соединениях эффективные заряды не достигают единицы. Например, в ряду хлорид натрия NaCl, бромид натрия NaBr, иодид натрия NaI значения эффективных зарядов $|\delta^-|$ у атомов щелочных металлов снижаются в пределах 0,87; 0,83; 0,75 соответственно.

Современные методы исследования находят и другие аргументы в пользу идеи о том, что ионная связь по В. Косселю представляет собой крайний, практически нереализуемый вид химического взаимодействия элементов. Самопроизвольная передача электрона от атома металла к атому неметалла вряд ли возможна и с энергетических позиций. К примеру, энергия ионизации первого порядка для атома натрия составляет 5,14 эВ, а энергия сродства к электрону для атома хлора всего 3,7 эВ. Затраты энергии на отрыв электрона у атома металла не компенсируются полностью экзотермическим процессом присоединения электрона к атому неметалла.

К тем же выводам можно прийти и в результате квантово-механических расчетов. Полное разделение зарядов, приводящее к возникновению идеально ионной связи $A^{+1}B^{-1}$, не может произойти, поскольку в силу волновых свойств электрона вероятность нахождения валентных электронов вблизи ядра атома А может очень малой, но всегда отличной от нуля величиной.

Таким образом, с современных позиций понятно, что ионная связь по В. Косселю представляет собой типичный случай научной абстракции наряду с понятиями об идеальных газах или идеальных растворах. Однако использование этой теоретической модели явилось весьма плодотворным для многих разделов неорганической химии. Во-первых, для описания процессов, происходящих в растворах и расплавах электролитов, поскольку в них реально существуют одноатомные и многоатомные ионы. Во-вторых, в создании

играющей важную роль в неорганической химии электронной теории окислительно-восстановительных реакций, которая постулирует непосредственный переход электронов от окислителя к восстановителю.

2. 3. Краткие биографические данные ученых

¹⁵**ЛЬЮИС (Lewis) Гилберт Ньютон** (23.10.1875 — 23.03.1946), американский физикохимик, член Национальной АН в Вашингтоне. Окончил Гарвардский университет (1896). С 1912 г. профессор Калифорнийского университета в Беркли. Основные работы в области химической термодинамики и теории строения вещества. Предложил новую формулировку 3-го начала термодинамики, что дало возможность точно определить абсолютную энтропию. Разработал методы расчета свободных энергий химических реакций, ввел понятия термодинамической активности (1907), летучести. В 1912 - 1916 гг. предложил электронную теорию химической связи. Впервые получил тяжелую воду D₂O (1933, совместно с Р. Макдональдом), выделил тяжелый изотоп водорода дейтерий. Ряд работ Льюиса посвящен теории кислот и оснований, комплексообразованию, растворимости, цветности органических соединений. Создал школу химиков. Почетный член АН СССР (1942).

¹⁶**ЛЕНГМЮР (Langmuir) Ирвинг** (31.01.1881 — 16.08.1957), американский физик и физикохимик. Окончил Колумбийский горный институт (1903) и Геттингенский университет (1906). Исследования Ленгмюра (начиная с 1909 г.) электрических разрядов в газах, изучение термоэлектронной эмиссии были использованы при конструировании газонаполненных электроламп накаливания и электронных ламп в радиотехнике. Предложил (1913) формулу для плотности эмиссионного тока. Исследовал (1924) термическую ионизацию газов и паров соприкасающимися с ними металлическими поверхностями. В 1911 г. Ленгмюр получил атомарный водород и разработал процесс сварки металлов в его пламени. В 1916 г. сконструировал первый конденсационный парортутный вакуумный насос. Изучая адсорбцию газов на твердых поверхностях (1909—1916 гг.), установил существование предела адсорбции и предложил уравнение изотермы адсорбции (изотерма Ленгмюра). Исследовал строение мономолекулярных адсорбционных слоев, разрабатывал теоретические вопросы коллоидных систем. Нобелевская премия (1932) за открытия в области поверхностных явлений в химии.

¹⁷**КОССЕЛЬ (Kossel) Вальтер** (04.01.1888 — 22.05.1956), немецкий физик. Сын А. Косселя. Окончил Гейдельбергский университет (1911). Профессор Кильского университета (с 1921) и Высшей технической школы в Данциге (с 1932 г.). С 1947 г. директор Физического института в Тюбингене. В 1916 г. выдвинул гипотезу, которая легла в основу теории ионной химической связи и гетеровалентности. В 1928 г. одновременно с немецким физиком И. Н. Странским предложил молекулярно-кинетическую теорию роста кристаллов. Обнаружил эффект возникновения дифракционных линий при дифракции расходящегося пучка рентгеновских лучей в кристалле (линии Косселя).

¹⁸**ФАЯНС (Fajans) Казимир** (1887-1975), американский физико-химик, иностранный член-корреспондент АН СССР (1925; иностранный член-корреспондент Российской АН с 1924). Родился в Польше, с 1936 г. в США. Труды по радиохимии, теории растворов, адсорбции. Сформулировал (1913, одновременно с Ф. Содди) правило смещения при распаде

радиоактивных элементов. Установил (1923, совместно с Ф. Панетом) т. н. правило Фаянса — Панета.

2. 4. Вопросы для самоконтроля к Главе 2

1. Кто является основоположником классической теории ковалентной связи?
2. Какие представления были положены в основу теории ковалентной связи?
3. Какое положение является центральным в теории ковалентной связи?
4. Какой ученый внес существенные дополнения в первоначальную теорию ковалентной связи? Каково содержание этих дополнений?
5. Почему классическая теория ковалентной связи носит фундаментальный характер?
6. Кто был создателем теории ионной связи? В чем заключается основное содержание этой теории?
7. Какое дополнение к теории ионной связи высказал К. Фаянс? Какие закономерности получили название правил Фаянса?
8. Укажите, какую роль сыграла теория ионной связи в развитии неорганической химии?

Глава 3. Квантово - химические представления о химической связи и валентности

Начиная с конца 20-х годов XX столетия, представления о природе и характере валентности постоянно развивались параллельно с расширением и углублением учения о химической связи. Существенный прогресс в понимании двух этих фундаментальных положений химической науки связан с использованием методов и принципов квантовой механики при изучении природы химической связи и законов строения вещества.

Молекула представляет собой систему ядер и электронов, между которыми действуют электрические (кулоновские) силы (притяжения и отталкивания). В классической механике и электростатике доказывается, что такого типа система не имеет устойчивого равновесия. Поэтому, даже если принять устойчивость атомов, которую нельзя объяснить на основе законов классической физики, невозможно без специфических квантово-механических закономерностей объяснять устойчивость молекул. Особенно непонятным с точки зрения классических представлений являлось существование молекул из одинаковых атомов, (например, простейшей молекулы — H_2). Рождение *квантовой химии*, области теоретической химии, в которой вопросы строения и реакционной способности химических соединений, химические связи рассматриваются на основе представлений и методов квантовой механики, поистине открыло новую эпоху в процессе эволюции учения о валентности и химическом сродстве элементов. Различные физические характеристики молекулы (энергия, электрические и магнитные дипольные моменты и др.) с помощью методов квантовой химии могут быть получены как собственные значения операторов соответствующих величин, если известен точный вид волновой функции. Однако для систем, содержащих два и более электронов, пока не удалось получить точного аналитического решения уравнения Шредингера. Если же использовать функции с очень большим числом переменных, то можно получить лишь приближенное решение, по числовой точности аппроксимирующее сколь угодно точно идеальное решение. Поскольку химическую науку интересуют системы с десятками и даже сотнями

электронов, при решении уравнения Шредингера ученые вынуждены использовать различного рода упрощения. Поэтому для описания таких многоэлектронных и многоядерных систем были выдвинуты различные приближенные квантово-химические теории, более или менее удовлетворительные в зависимости от характера рассматриваемых задач: *теория* или *метод валентных связей* (МВС), *теория кристаллического поля* (ТКП) и *метод молекулярных орбиталей* (ММО). На протяжении долгого времени эти приближенные теории сосуществовали и даже взаимно дополняли друг друга.

3.1. Метод валентных связей (МВС)

Теоретические основы метода валентных связей (МВС) были заложены в 1927 г. немецкими физиками Вальтером Гейтлером¹⁹ и Фрицем Лондоном²⁰. В начале 30-х годов фундаментальные положения этого метода получили свое дальнейшее развитие в работах американских ученых Джона Кларка Слэтера²¹ и Лайнуса Карла Полинга²².

Первой попыткой применения квантово-механического подхода для описания *многоядерных систем* был расчет *одноэлектронного* молекулярного иона водорода H_2^+ , который выполнил в 1927 г. датский физик О. Бурро. Используя уравнение Шредингера, измененное для случая нахождения одного электрона в поле двух ядер, О. Бурро показал, что единственный электрон в этой частице занимает орбиталь, которая простирается вокруг обоих протонов. Теоретический расчет энергии связи этого молекулярного иона, т. е. разности между суммарной энергией отдельного атома и протона и энергией иона в его основном состоянии, привел к значению 255 кДж/моль, прекрасно согласующемуся с экспериментом. В результате этих исследований было отмечено, что электронную структуру молекулярного иона водорода H_2^+ можно рассмотреть, используя волновую функцию основного состояния атома водорода. По мере сближения атома водорода и протона появляется возможность выхода электрона из области, окружающей одно ядро, в область, окружающую второе ядро, причем в каждом случае электрон занимает $1s$ -орбиталь.

Пример с ионом водорода H_2^+ вдохновил В. Гейтлера и Ф. Лондона на проведение квантово-механический расчета *двухэлектронной* и *двухядерной* системы - молекулы водорода H_2 . При построении волновой функции электронов в молекуле H_2 немецкие ученые воспользовались волновыми функциями исходных атомов H_a и H_b , где (1) и (2) - символы координат первого и второго электронов:

$$\psi_a(1) \equiv \psi_a(x_1, y_1, z_1) \quad (5)$$

$$\psi_b(2) \equiv \psi_b(x_2, y_2, z_2) \quad (6)$$

Волновая функция молекулярной системы была выражена как произведение исходных атомных функций:

$$\psi = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \quad (7)$$

Вследствие принципа тождественности электронов:

$$\psi = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1) \quad (8)$$

Волновая функция для молекулы H_2 была выражена В. Гейтлером и Ф. Лондоном как линейная комбинация функций (7) и (8), в которой два электрона менялись местами — электрон атома H_a находился у второго атома H_b , и наоборот, электрон второго атома H_b находился у первого атома H_a :

$$\Psi = c_1 \cdot \psi_a(1)\psi_b(2) \pm c_2 \cdot \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (9)$$

В случае молекулы H_2 коэффициенты c_1 и c_2 были равны, поскольку два атома водорода обеспечивали одинаковый вклад в образование общей электронной пары.

Подставив молекулярную волновую функцию (9) в видоизмененное уравнение Шредингера, Гейтлер и Лондон получили выражение для полной энергии системы E :

$$E = \frac{K \pm O}{1 \pm P^2}, \quad (10)$$

где K - кулоновский интеграл, характеризующий электростатическое взаимодействие заряженных частиц в молекуле;

O - обменный интеграл, соответствующий возникновению общей электронной пары в молекуле ($O < 0$);

P - интеграл перекрывания, характеризующий степень перекрывания атомных волновых функций.

Принимая во внимание численные значения K , O и P , немецкие ученые сделали вывод, что основной вклад в энергетику молекулы вносят кулоновский и обменный интегралы. Гейтлер и Лондон установили, что именно обменный интеграл обуславливает уменьшение энергии молекулярной системы по сравнению с изолированными атомами (рис. 14). На графике зависимости энергии молекулы водорода от расстояния между ядрами (*кривая Морзе*) сплошная линия характеризовала взаимодействие

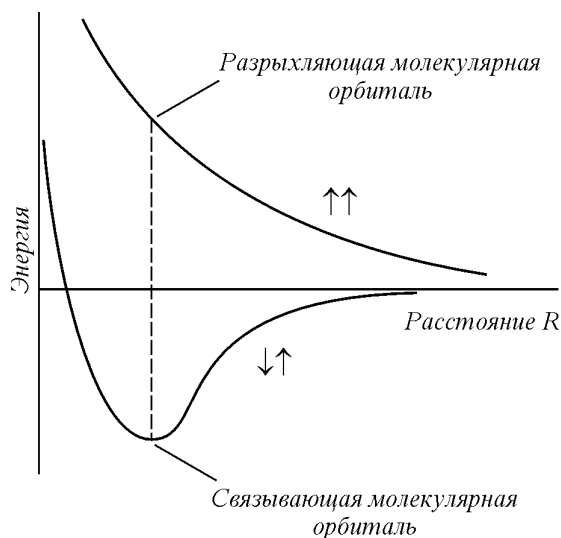


Рис. 14. Энергетическая диаграмма, соответствующая образованию молекулы водорода из изолированных атомов (кривая Морзе).

атомов ($E = K + O$), что соответствовало так называемой *симметричной* молекулярной волновой функции, когда спины двух электронов антипараллельны, т. е. их суммарный спин равен нулю (рис. 14):

$$\Psi_+ = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (11)$$

Иначе говоря, в соответствии с принципом Паули, координатная функция должна быть симметричной относительно перестановки координат обоих электронов.

При учете свойств симметрии волновой функции (11), помимо плотности обычного вида $\psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_a^2(2)\psi_b^2(1)$, соответствующих движению отдельных электронов у разных ядер, В. Гейтлер и Ф. Лондон установили появление дополнительной плотности вида $2\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)$

$$|\Psi_+|^2 = \psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_a^2(2)\psi_b^2(1) + 2\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1) \quad (12)$$

Именно ее Гейтлер и Лондон называли обменной плотностью, потому что возникает как бы за счет обмена электронами между двумя атомами. Такая обменная плотность, приводящая к увеличению плотности отрицательного заряда между двумя положительно заряженными ядрами, и обеспечивает устойчивость молекулы в случае ковалентной химической связи.

Штриховая линия на рис. 14 характеризовала отсутствие химического взаимодействия между атомами водорода и соответствовала *антисимметричной* молекулярной волновой функции, когда спины электронов параллельны. Очевидно, что при суммарном спине двух электронов, равном 1, координатная часть волновой функции антисимметрична, т. е. в (13) перед вторым слагаемым стоит знак минус:

$$\Psi_- = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (13)$$

и обменная плотность имела отрицательный знак. По мнению В. Гейтлера и Ф. Лондона это означало, что плотность отрицательного электрического заряда между ядрами уменьшалась, т. е. возникало как бы к дополнительное отталкивание ядер.

Таким образом, было установлено, что не участвуя непосредственно динамически во взаимодействии, спины электронов благодаря квантово-механической специфике свойств тождественных частиц фактически определяют химическую связь.

Проведенные расчеты привели Гейтлера и Лондона к выводу об устойчивости молекулы водорода с энергией связи, превышающей приблизительно в 1,7 раза энергию связи в молекулярном ионе водорода. Полученные расчетные данные $E = 414,0$ кДж/моль оказались очень близки к экспериментальным: погрешность составила всего 10 %.

Расчет молекулы водорода, осуществленный В. Гейтлером и Ф. Лондоном, убедительно доказал возможность применения методов квантовой механики при решении проблем образования химической связи. Исследования немецких ученых обогатили химическую науку еще одним фундаментальным принципом: природа ковалентной связи заключается в электрическом взаимодействии, осуществляемом в условиях квантово-механической микросистемы. Согласно МВС *пребывание двух электронов с антипараллельными спинами в поле двух ядер энергетически более выгодно, чем нахождение электрона в поле своего ядра.*

Именно с таких позиций в рамках МВС была доказан идентичность результатов образования химической связи по обменному и донорно-акцепторному механизму (рис. 15):

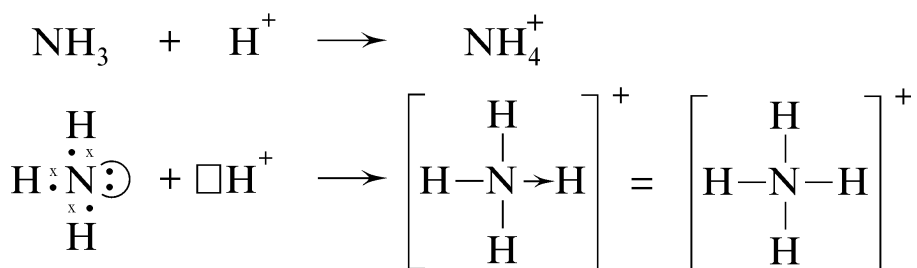


Рис. 12. Схема образования ковалентной связи в ионе NH_4^+ по донорно-акцепторному механизму.

Пространственное расположение и энергия всех связей N – H, образованных по этим двум механизмам, в ионе аммония NH_4^+ оказываются совершенно одинаковыми.

Позднее американские ученые Дж. Слейтер и Лайнус Полинг (рис. 16)



усовершенствовали и дополнили основные положения МВС. Занимаясь изучением строения и природы химической связи в гетероатомных молекулах, Л. Полинг подошел к формулировке такого фундаментального понятия как *относительная электроотрица-тельность*.

Сразу после создания учения о ковалентной и ионной химической связи, когда еще не были известны основные принципы электронного строения атомов и молекул, велась широкая дискуссия о том, как описывать гетероатомные

Рис. 16. Лайнус Карл Полинг.

молекулы, например HCl , как имеющие ковалентную связь или как имеющие ионную связь. Ионная структура H^+Cl^- представлялась удовлетворительной, поскольку было известно о существовании соответствующих ионов, а ион хлора имеет устойчивую структуру аргона. Точно так же и ковалентная структура казалась вполне обоснованной, поскольку включала поделенную электронную пару, что создавало устойчивую конфигурацию гелия для водорода и устойчивую конфигурацию аргона для хлора. Диэлектрическая проницаемость газа, однако, соответствует электрическому дипольному моменту, составляющему лишь 19% величины, ожидаемой для ионной структуры при известном межатомном расстоянии 0,127 нм. Решение этой проблемы было найдено с помощью общей квантово-механической теории в рамках МВС. Оно сводилось к тому, что действительное строение молекулы в основном состоянии может быть описано волновой функцией, представляющей собой сумму функций, отвечающих ионной структуре и ковалентной структуре. В случае молекулы HCl связь может быть описана как ковалентная с небольшой долей ионности (19%).

Рассматриваемая молекула в ее основном состоянии имеет, конечно, единственное строение, которое может быть представлено единственной формулой $\text{H}-\text{Cl}$. В случае ковалентной связи между одинаковыми атомами, как в $\text{H}-\text{H}$ или $\text{Cl}-\text{Cl}$, связывающая электронная пара поделена поровну между двумя атомами. Для ряда одинарных связей между неодинаковыми атомами энергия связи равна средней энергии, отвечающей связям между одинаковыми атомами. Примером может служить HI с энергией связи 299 кДж/моль, которая всего лишь на 5 кДж/моль больше среднего значения для H_2 (436 кДж/моль) и I_2 (151 кДж/моль). Электрический дипольный момент молекулы HI также близок к нулю, а это указывает на то, что поделенная электронная пара почти в равной мере относится к обоим атомам. Связь в молекуле HI может быть описана как ковалентная с очень малой степенью ионности.

Таким образом, при проведении квантово-механических расчетов остро встала проблема определения значений коэффициентов c_1 и c_2 в уравнении (9). Когда же связь имеет высокую степень *полярности*, энергия такой связи

значительно превышает величину, отвечающую идеальной ковалентной связи; в случае HCl она на 92 кДж/моль больше. Эта величина, представляющая собой энтальпию образования HCl из элементарных веществ, является *энергией резонанса* при 19% ионности, т. е. энергией, соответствующей *резонансу* между ионной структурой и идеальной ковалентной структурой.

Было установлено, что одинарные связи между неодинаковыми атомами вообще несколько прочнее, чем средняя энергия соответствующих связей между одинаковыми атомами. Теоретически объяснить данный факт была призвана фундаментальная концепция *электроотрицательности* χ , представленная Л. Полингом в 1932 г. Спустя два года американский физик Р.С. Малликен^{23*} показал, что электроотрицательность χ можно выразить величиной, являющей среднеарифметическим значением между сродством к электрону E и энергией ионизации атома I :

$$\chi = \frac{E + I}{2} \quad (15)$$

Л. Полинг количественно оценил электроотрицательности элементов, сопоставляя энергию связи в гетероатомной молекуле АВ со среднеарифметическим и среднегеометрическим значением энергий связи в гомоатомных молекулах A_2 и B_2 . Причину “избыточной” энергии Δ американский ученый видел в частично ионном характере связи в гетероатомной молекуле АВ, который, по его мнению, обусловлен различием электроотрицательностей у элементов А и В:

$$\Delta = \text{ЭД}_{AB} - [(\text{ЭД}_{A_2})(\text{ЭД}_{B_2})]^{1/2}, \quad (16)$$

где - ЭД_{*i*} - энергия диссоциации соответствующей связи.

Для определения “избыточной” энергии Δ через значения относительных электроотрицательностей элементов χ_A и χ_B Л. Полинг предложил использовать эмпирическое соотношение:

$$\chi_A - \chi_B = 0,102\Delta^{1/2} \quad (17)$$

Соотношение (17) показало, что выигрыш в энергии, в первом приближении, пропорционален квадрату разности электроотрицательностей атомов. Несколько лучшее приближение достигается с учетом члена в четвертой степени; тогда приближенное уравнение для энергии (E) одинарной связи А—В (в кДж/моль) между различными атомами А и В будет иметь вид:

$$E(A-B) = \frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)] + 100[c(A) - c(B)]^2 + 6,5[c(A) - c(B)]^4 \quad (18)$$

Использование уравнения (17) применительно к молекуле HCl при $E_{H-H} = 436$ кДж/моль, $E_{Cl-Cl} = 243$ кДж/моль и $\chi_H - \chi_{Cl} = 0,9$ давало значение

417 кДж/моль, которое на 4% меньше экспериментального значения 432 кДж/моль.

Наблюдая величины электрических дипольных моментов молекул, Л. Полинг установил, что степень ионности связи А–В повышается с увеличением разности $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$ и составляет приблизительно 22% для $\Delta\chi = 1,0$; 63% для $\Delta\chi = 2,0$ и 89% для $\Delta\chi = 3,0$.

Исследования Л. Полинга привнесли в химию еще одно важное фундаментальное представление - понятие о *гибридизации* как о квантово-механической операции, которой подвергаются валентные орбитали атома независимо от степени заселенности их электронами, в результате чего все исходные орбитали *выравниваются по форме и энергии*. Теория гибридизации не учитывала внутренние электронные орбитали атома, но накладывала определенные энергетические ограничения на валентные орбитали. В процесс гибридизации могут вовлекаться орбитали, энергия которых не слишком различается между собой. В самом общем случае в процессе гибридизации могли участвовать ns , np , $(n-1)d$ и $(n-2)f$ орбитали. Теория гибридизации позволила объяснить пространственное строение таких молекул, как PCl_5 , и ответить, почему в этих молекулах все связи P–Cl являются равноценными по длине и энергии. Существенным дополнением к теории гибридизации при объяснении пространственного строения молекул явился метод отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП), разработанный в 1927 г. Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом. Согласно этой теории, форма молекул и многоатомных ионов определяется главным образом имеющимися в них электронными парами, а не атомами как таковыми. Концепция ОВЭП доказывала, что электронные пары в молекуле располагаются в пространстве таким образом, чтобы энергия их взаимодействия (отталкивания) была минимальной. Другими словами, форма молекул и валентные углы между связями в них определяются в первую очередь суммарным числом электронных пар. При этом *неподеленные* электронные пары отталкивают другие пары сильнее, чем связывающие пары электронов. Сила отталкивания между электронными парами уменьшается в такой последовательности:

сильное отталкивание	неподеленная пара - неподеленная пара
↓	неподеленная пара - связывающая пара
слабое отталкивание	связывающая пара - связывающая пара

В таблице 3 представлены данные о молекулах и многоатомных ионах, пространственная структура которых получила удовлетворительное объяснение в рамках МВС при использовании теории гибридизации и ОВЭП.

В методе валентных связей большое развитие получили полуэмпирические квантово-химические расчеты. Эти расчеты также опирались на уравнение Шредингера, но вместо того чтобы вычислять миллионы интегралов, большую часть из них опускали (руководствуясь порядком их малости), а остальные упрощали. Потерю точности компенсировали соответствующей калибровкой параметров, которые брались

непосредственно из эксперимента. На определенном этапе развития МВС полуэмпирические расчеты пользовались большой популярностью, ибо оптимальным образом сочетали в себе простоту и точность в решении различных проблем. Ввиду специфики используемых параметров при полуэмпирическом подходе было нельзя надеяться получить волновую функцию, удовлетворительно описывающую различные (а тем более все) одноэлектронные свойства. В этом состоит коренное отличие полуэмпирических расчетов от расчетов неэмпирических, которые могут, хотя бы в принципе, привести к универсальной волновой функции. Поэтому сила и привлекательность

Таблица 3.

Структура молекул и ионов с точки зрения теории гибридизации и ОВЭП.

полуэмпирических расчетов заключалась не в получении количественной информации как таковой, а в возможности интерпретации получаемых результатов в терминах физико-химических концепций. К числу бесспорных удач полуэмпирического подхода МВС следует отнести вполне адекватное описание при помощи представлений о σ - и π - связях энергетики, пространственного строения и реакционной способности молекул с кратными связями, например этилена C_2H_4 и ацетиленом C_2H_2 .

Кроме количественных и полуквантитативных расчетов, МВС включал также большую группу результатов качественного рассмотрения. Зачастую удавалось получать весьма убедительную информацию о строении и свойствах молекул без всяких громоздких вычислений, используя различные фундаментальные концепции, основанные главным образом на рассмотрении симметрии. К таким методам можно отнести предложенную Л. Полингом в 1928-1931 гг. *теорию резонанса (мезомерии)*, дополняющую постулаты классической теории химического строения. Эта теория утверждала, что если для данного соединения классическая теория допускает построение нескольких приемлемых структурных формул, то действительному состоянию молекул этого соединения (его химическим свойствам) отвечает не какая-либо одна отдельная формула, а некоторое их сочетание (наложение или резонанс структур).

Примером такого подхода является описание пространственного строения оксоанионов, например нитрат-аниона NO_3^- (рис. 17, г), сульфат аниона SO_4^{2-} (рис. 17, д), а также ортофосфат аниона (рис. 17, е) при помощи анализа так называемых *резонансных структур*.

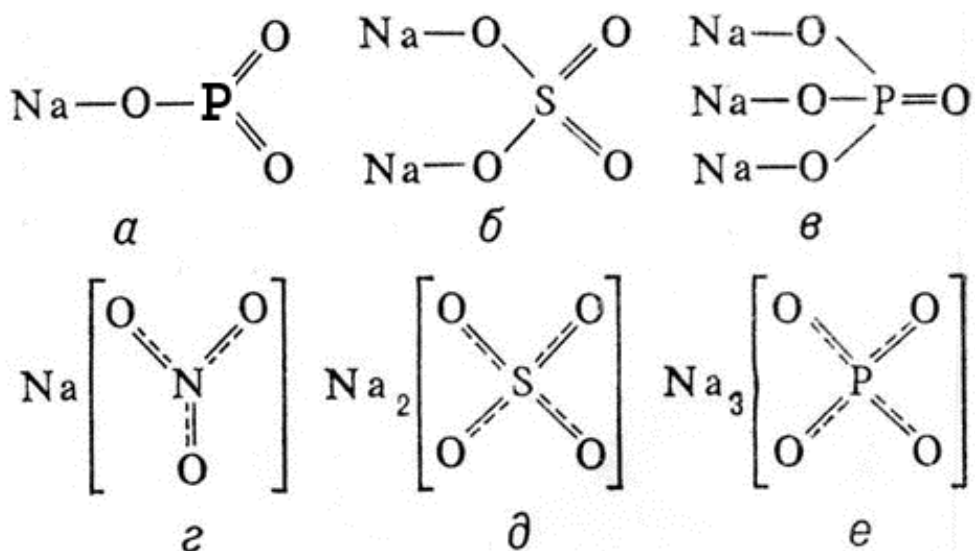


Рис. 17. Графические формулы метафосфата (а), сульфата (б) и ортофосфата натрия (в), а также резонансные структуры нитрат – аниона NO_3^- . (г), сульфат-аниона SO_4^{2-} и ортофосфат-аниона PO_4^{3-} (е).

Наряду с явными успехами МВС необходимо признать и его определенную ограниченность, главная причина которых видится именно в проведении полуэмпирических расчетов. В результате применения таких способов описания сложных многоядерных молекул в рамках МВС ученые были вынуждены прибегать к таким понятиям, как например *двухэлектронная трехцентровая* связь в молекуле диборана B_2H_6 (рис. 18). Весьма заметно ограниченность МВС проявилась также при описании

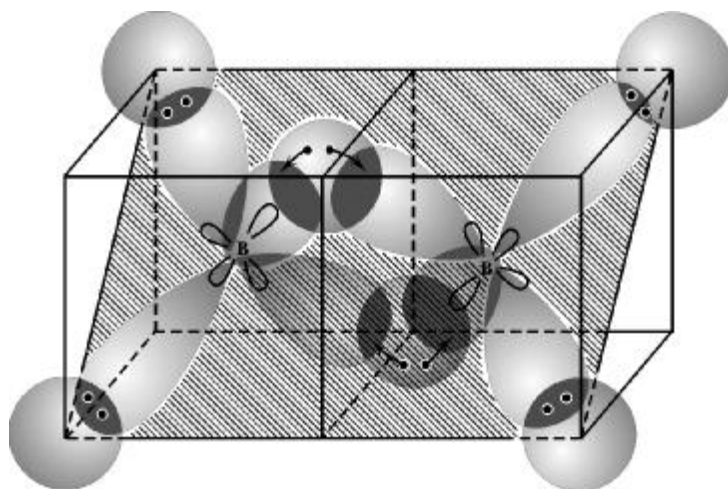


Рис. 18. Строение молекулы диборана B_2H_6 по методу ВС.

строения и свойств комплексных соединений. Данный метод оказался не в состоянии объяснить окрашивание комплексных соединений.

Значительных успехов при изучении строения и физико-химических свойств комплексных соединений удалось добиться при использовании теории *кристаллического поля*. Эту теорию предложил немецкий ученый Ханс Альбрехт Бете²⁴ в 1929 г. В последующие годы данная теория была усовершенствована американским физикохимиком Джоном Хансбруком Ван Флеком²⁵. Свое применение в химии она получила в 1950-е гг. как *теория поля лигандов*, благодаря исследованиям английского химика Л. Оргела и датских ученых К. Йоргенсена и К. Бальхаузена.

Тем не менее, следует признать, что, несмотря на отдельные ограничения, МВС на определенном этапе развития квантовой химии (когда проведение точных неэмпирических расчетов было лимитировано недостаточной мощностью вычислительной техники) сыграл ведущую роль в становлении фундаментальных химических концепций. В этот период такая интерпретация и приводила к действительному пониманию теоретических основ химической науки, так как без него на основании расчета можно лишь констатировать те или иные количественные характеристики явлений, которые надежнее определить на опыте. Именно в этой специфической особенности полуэмпирических расчетов и заключается их *непреходящая ценность*, позволяющая им выдерживать конкуренцию с полными неэмпирическими расчетами, которые по мере развития вычислительной техники становятся все более легко осуществимыми. Основная проблема в полуэмпирических расчетах МВС заключалась не в том, чтобы вообще определить параметры, а в том, чтобы одну группу параметров (например, полученных из оптических спектров) суметь использовать для расчетов других характеристик молекулы (например, термодинамических). Именно в этом проявилось определенное преимущество МВС, который был нацелен на работу с физически осмысленными величинами, имеющими некое общее значение и полезными для концептуального химического мышления.

3.2. Метод молекулярных орбиталей (ММО)

Теоретические основы метода молекулярных орбиталей (ММО) были заложены работами американского физика Э. У. Кондона, который рассчитал энергию молекулы водорода, приписав ей структуру, в которой за основу была принята орбиталь H_2^+ , рассчитанная О. Бурро, причем к этой орбитали были отнесены оба электрона с противоположными спинами. С конца 1920-х гг. над усовершенствованием метода молекулярных орбиталей (МО) работали Дж. Леннард-Джонс²⁶ (Великобритания), Р. С. Малликен (США), Ф. Хунд (Германия) и другие исследователи. Долгое время оба квантово-механических метода (МВС и ММО) сосуществовали и даже дополняли друг друга. Однако теперь, когда достигнуты огромные успехи в синтезе молекул и определении их структуры, а вычислительная техника получила широкое развитие, симпатии ученых склонились в сторону метода МО.

В основу теории ММО его создателями было положено одноэлектронное приближение, при котором каждый электрон считается квазинезависимой частицей и описывается своей волновой функцией. Обычно вводится и другое приближение - одноэлектронные молекулярные орбитали (МО) получаются как линейные комбинации атомных орбиталей (АО) (приближение ЛКАО - МО).

Теория МО исходила из того, что каждый электрон молекулы находится в поле всех ее атомных ядер и остальных электронов. Теория атомных орбиталей (АО), описывающая электронное строение атомов, включалась в теорию МО как частный случай, когда в системе имеется только одно атомное ядро. Далее, теория МО рассматривала все химические связи как многоцентровые (по числу атомных ядер в молекуле) и тем самым полностью делокализованные. С этой точки зрения всякого рода преимущественная локализация электронной плотности около определенной части атомных ядер есть приближение, обоснованность которого должна быть выяснена в каждом конкретном случае.

В общем случае метод МО рассматривал образование химических связей как результат движения всех электронов в суммарном поле, созданном всеми электронами и всеми ядрами исходных атомов. Однако поскольку основной вклад в образование связей дают электроны наружных (валентных) оболочек, обычно ограничивались рассмотрением только этих электронов. Полная волновая функция Ψ молекулы конструировалась из одноэлектронных МО ψ_i с учетом требования антисимметрии волновой функции, вытекающего из принципа Паули.

Согласно основной идее МО ЛКАО волновая функция для двухатомной молекулы А-В должна быть записана в виде:

$$\Psi_{\text{МО}} = c_1 \psi_A \pm c_2 \psi_B \quad (19)$$

При взаимодействии атомов различных элементов коэффициенты c_1 и c_2 выражают меру полярности связи, а также показывают долю участия соответствующей АО при конструировании МО. Представления В. Косселя о возникновении в химических соединениях обособленных ионов или воззрения Дж. Льюиса об образовании двухцентровых двухэлектронных химических связей естественно включаются в теорию МО как некоторые частные случаи.

При подстановке волновой функции (19) в уравнение Шредингера можно получить выражение для энергии образования МО, которое подобно соответствующей характеристике для МВС и представляет собой алгебраическую сумму кулоновского Q и обменного β интегралов:

$$E = Q \pm \beta \quad (20)$$

Как и в МВС, обменный интеграл имеет отрицательный знак и $|\beta| \gg Q$. Если $E = Q + \beta$, возникающая *молекулярная орбиталь* называлась *связывающей* (СМО). Она соответствует симметричной волновой функции и сопровождается понижением общей энергии системы. Антисимметричной волновой функции должно отвечать повышение энергии образования МО $E = Q - \beta$, что соответствует образованию *разрыхляющей* молекулярной

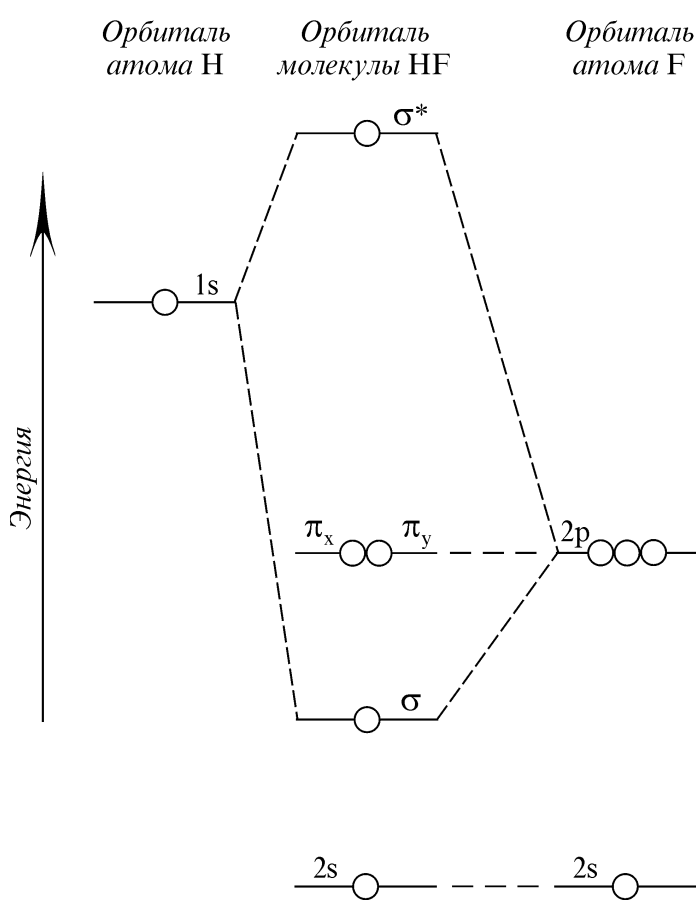
орбитали (РМО), обозначаемой звездочкой (*). При расчетах многоатомных систем в методе МО-ЛКАО постулировалось появление *несвязывающих молекулярных орбиталей* (НМО), которые по энергии занимают промежуточное положение между СМО и РМО.

При конструировании МО в рамках приближения ЛКАО должны выполняться следующие условия:

- 1) исходные АО должны быть близки по энергии;
- 2) заполнение электронами образовавшихся молекулярных орбиталей должно происходить в соответствии с:
 - а) принципом минимума энергии;
 - б) запретом Паули;
 - в) правилом Хунда;
- 3) должно обеспечиваться максимальное перекрытие исходных АО;
- 4) взаимодействующие АО должны обладать одинаковыми свойствами симметрии.

Соображения симметрии играют важную роль в ММО, так как позволяют контролировать физико-химический смысл результатов квантово-механического рассмотрения многоэлектронных систем. Существенно, что метод МО в его любой форме, даже в самых упрощенных вариантах, органически связан с пространственной симметрией молекул. Это позволяет получать вполне однозначную качественную информацию о многих свойствах молекул (степени вырождения энергетических уровней, величине магнитного момента, интенсивности спектральных линий и т. д.) вне зависимости от характера выбранного приближения. Исходя из точечной группы симметрии молекулы, можно вполне однозначно решить вопрос об орбитальном вырождении электронных уровней. Знание степени орбитального вырождения часто уже достаточно для суждения о многих важных свойствах молекулы, таких как потенциалы ионизации, магнетизм, конфигурационная устойчивость и ряд других. Подобно тому как в отдельном атоме в зависимости от симметрии различают *s*, *p*, *d* и *f* - орбитали, ММО допускает образование σ , π , δ и ϕ - орбиталей.

В ММО функции $\Psi_{\text{МО}}$ и ψ_i находят при решении уравнения Шредингера *вариационным* методом, обычно по схеме *самосогласованного поля* (ССП). Этот метод расчетов проведения квантово-механических расчетов был предложен английским физиком Д. Хартри²⁷ и в значительной мере усовершенствован советским академиком В. А. Фоком²⁸.



Результаты квантово-механических расчетов с помощью ММО удобней всего на качественном уровне представлять в виде энергетических диаграмм. Анализ энергетической диаграммы молекулы фтороводорода (рис. 19) подтверждает, что ММО в интерпретации полученных результатов расчета обходится без привлечения понятия валентности. Вместо него в ММО используют “*порядок связи*”. Порядок связи (ПС) рассчитывали по формуле:

отражающая процесс образования молекулы фтороводорода HF с позиций метода МО.

Рис. 19. Энергетическая диаграмма,

$$\text{ПС} = \frac{N_e^{\text{СМО}} - N_e^{\text{РМО}}}{n}, \quad (21)$$

где $N_e^{\text{СМО}}$ - общее число электронов на всех связывающих орбиталях;

$N_e^{\text{РМО}}$ - общее число электронов на всех разрыхляющих орбиталях;

n - число атомов в молекуле.

Значения ПС могут целыми и дробными, но всегда должны быть больше нуля. Если $\text{ПС} = 0$, многоатомная система является неустойчивой, считается, что такая молекула не образуется.

Количественные расчеты многоэлектронных молекул при помощи ММО - ЛКАО сопряжены с серьезными математическими и техническими трудностями. Полные неэмпирические расчеты по методу МО с достижением хартри - фоковского предела точности (который к тому же иногда недостаточен для количественного сравнения с экспериментом) осуществлены для молекул с числом электронов порядка 50. Поэтому большинство проводимых расчетов носит полуэмпирический характер, и в них используются дополнительные приближения. Существуют многочисленные варианты метода ССП МО ЛКАО (различающиеся полнотой учета межэлектронного взаимодействия и

процедуры самосогласования), эффективность применения которых зависит от изучаемых объектов и их свойств.

Начиная с конца шестидесятых годов XX столетия, прослеживается интенсивное развитие новой модификации ММО, не использующей приближения ЛКАО. В этом варианте ММО были объединены статистическая модель атома и некоторые модели теории твердого тела. В результате удалось построить специальные МО, которые стало удобно определять путем численного (не аналитического) решения уравнения Шредингера также по схеме ССП. Расчеты по этому новому модифицированному методу, почти не уступая по точности неэмпирическим расчетам ССП МО ЛКАО, обычно требуют для своего проведения гораздо меньше машинного времени. Специалисты убеждены, что указанный метод особенно перспективен для количественных расчетов больших молекул.

Для химии важное значение метода МО (особенно в форме МО ЛКАО), прежде всего, определяется тем, что с его помощью удастся получать данные о строении и свойствах молекул, исходя из соответствующих характеристик атомов. Поэтому почти все современные концепции химической связи и химической реакционной способности базируются на представлениях метода МО. Теория МО выработала универсальный язык, в принципе пригодный для описания любых молекул, строение которых отличается очень большим разнообразием и сложностью. Метод МО включает наиболее общие физические представления об электронном строении молекул и (что не менее важно) использует математический аппарат, наиболее пригодный для проведения количественных расчетов на ЭВМ.

3.3. Квантовая химия и строение твердого тела

Подробно рассмотренные метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО), прежде всего, предназначены для квантово-химического описания строения и физико-химических свойств молекул. Использование различных полуэмпирических приближений в рамках этих методов, тем не менее, позволяет получать удовлетворительные результаты даже при описании структур сложных органических молекул.

Однако необходимо напомнить, что при обычных условиях подавляющее большинство неорганических веществ существует в виде твердых тел, имеющих преимущественно немолекулярное строение. Поэтому объяснить их строение и физико-химические свойства нельзя с позиций ни метода валентных связей, ни метода молекулярных орбиталей.

Для твердых неорганических веществ наиболее характерным является кристаллическое состояние. Кристаллы многих минералов и драгоценных камней были известны и описаны еще несколько тысячелетий назад. Геометрически правильная внешняя форма кристаллов, образующихся в природных и лабораторных условиях, еще в XVII веке натолкнула ученых на мысль, что кристаллические твердые тела образуются посредством регулярного повторения в пространстве одного и того же структурного элемента. В XVIII

веке минералоги сделали очень важное открытие. Оказалось, что индексы, определяющие положение в пространстве любой грани кристалла, относятся между собой как небольшие целые числа (рис. 20). Французский кристаллограф Рене Жюст Гаюи показал, что эту

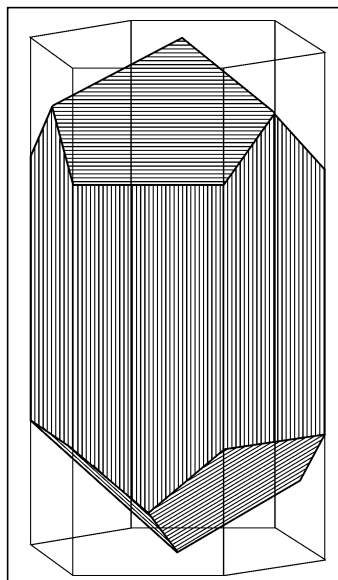
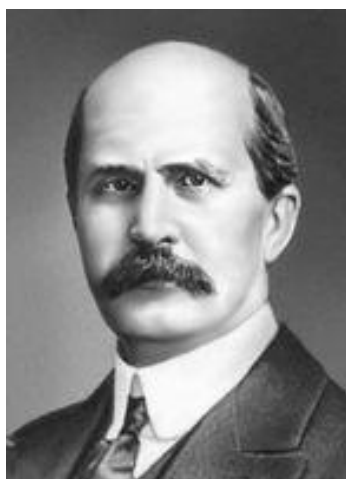


Рис. 20. Изображение кристалла из трактата по кристаллографии Р.Ж. Гаюи, XVIII век.

закономерность можно объяснить расположением идентичных частичек в ряды, периодически повторяющиеся в пространстве. В 1824 г. немецкий ученый Зибер из Фрайбурга предположил, что элементарные составляющие кристалла являются маленькими сферами. Он высказал мысль о существовании сил притяжения и отталкивания между атомами, что по его мнению, является необходимым для того, чтобы кристаллическая решетка была стабильным равновесным состоянием системы идентичных атомов. Большое влияние на развитие исследований кристаллических тел оказал и закон изоморфизма, открытый Э. Митчерлихом.

Однако наиболее важной датой в истории физики и химии твердого тела следует считать 8 июня 1912 г. В этот день в Баварской академии наук в Мюнхене слушался доклад М. фон Лауэ “Интерференция рентгеновских лучей”. Результаты немецкого ученого убедительно доказали, что кристаллы состоят из периодических рядов атомов. Вслед за этим открытием английские ученые Уильям Генри Брэгг²⁹ и его сын Уильям Лоуренс Брэгг²⁹ (рис. 21.)



а)



б)

Рис. 21. Уильям Генри Брэгг (а) и Уильям Лоуренс Брэгг (б).

разработали методику рентгеноструктурного анализа на основе дифракции рентгеновских лучей и стали применять ее для определения структуры кристаллов. У. Л. Брэгг и независимо от него профессор Московского университета Ю. В. Вульф³⁰ (рис. 22) вывели условие интерференционного отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей, лежащих внутри кристалла (уравнение Вульфа – Брэгга):

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (22)$$

где d - межплоскостное расстояние; θ - угол дифракции;
 λ - длина волны рентгеновского излучения, n - целое число



Таким образом, разработка методики рентгеноструктурного анализа дала физикам и химикам мощный и точный инструмент для изучения внутреннего строения твердых тел.

Вполне естественно, что в первую очередь рентгеноструктурные исследования стали проводить с целью определения кристаллической структуры металлов. Было установлено, что атомы металлов в кристаллических структурах образуют *плотнейшие* и *плотные* упаковки с высокими *координационными числами* (КЧ), равными соответственно 12 и 8. Подавляющее большинство кристаллических структур

Рис. 22. Георгий (Юрий) Викторович Вульф.

металлов (рис. 23) удалось отобразить тремя типами решеток:

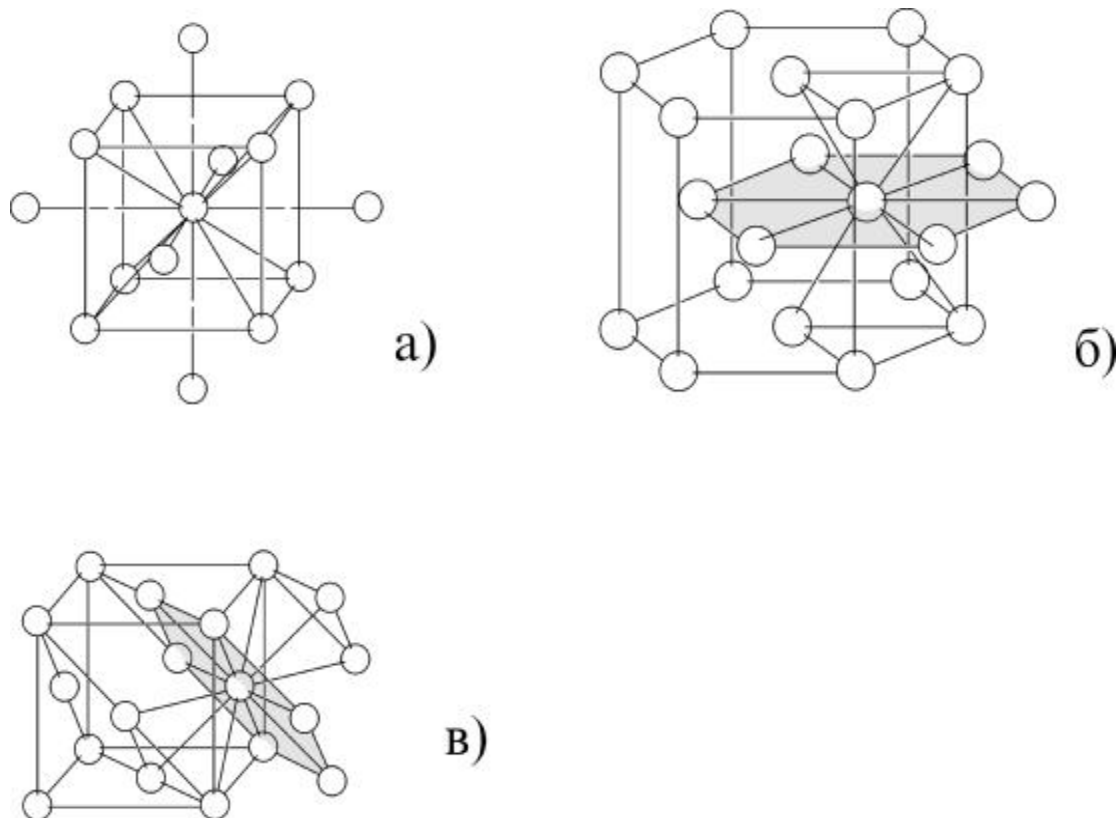


Рис. 23. Основные структурные типы металлов: а) кубическая объемно-центрированная упаковка б) гексагональная плотнейшая упаковка, в) кубическая гранецентрированная упаковка;.

- а) кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) - гранецентрированный куб (ГЦК) - медь, серебро, золото, платина и др.;
- б) гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) - магний, цинк, кадмий и др.;
- в) кубическая плотная упаковка - объемноцентрированный куб (ОЦК) - щелочные металлы, α -железо и др.

Несмотря на то, что кристаллическую структуру металлов удалось расшифровать сравнительно быстро, проблема распознавания природы химической связи в них остается выясненной не полностью и до настоящих дней.



Первый шаг на пути разгадки химической связи в металлах сделали в начале XX века немецкий физик Пауль Друде³¹ и голландский профессор Х. А. Лоренц³². Они применили к электронам проводимости кинетическую теорию газов и создали представление об *электронном газе*. Эта выдержанная в рамках классической физики

теория свободных электронов хорошо объясняла закон Ома и связь электропроводности с теплопроводностью (закон Видемана - Франца), но не смогла дать ответ на очень важный вопрос о температурной зависимости удельного сопротивления металлов.

Следующим этапом в познании природы металлической связи явилось использование методов квантовой механики к описанию электронного газа. В результате появилась так называемая статистика Ферми³³-Дирака (рис. 24). Эта теория смогла пролить свет на те проблемы, которые оставались загадкой для классической модели Друде-Лоренца.

Рис. 24. Энрико Ферми.

Однако главный вопрос, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии оказываются хорошими проводниками, а другие - полупроводниками или изоляторами, остался без ответа.

Получить ответ на этот животрепещущий вопрос позволило создание *зонной теории* твердого тела. В 1931 г. вышла книга французского ученого



Леона Бриллюэна³⁴ (рис. 25) «Квантовая статистика», которая имела решающее значение для дальнейшего развития зонной теории твердого тела. Центральным положением этой книги было представление о существовании зон «разрешенных» значений энергии электронов в твердом теле (т. н. *зон Бриллюэна*). Зоны Бриллюэна представляют собой многогранники, построенные по определенным правилам в обратной решетке кристалла. Первая зона Бриллюэна содержит все физически неэквивалентные наименьшие разрешенные квазиимпульсы, характеризующие состояние электронов. Форма зоны Бриллюэна

определяется

симметрией кристалла. Использование представлений о зонах разрешенных энергий позволило Л. Бриллюэну объяснить многие физические свойства металлов и полупроводников.

Зонная энергетическая структура кристалла в большинстве случаев может быть описана на основе модели почти свободных электронов, в которой добавлено возмущающее действие слабого периодического поля, создаваемого ионными остовами.

Подробный анализ всех современных концепций зонной теории твердого тела не является предметом данной работы, поскольку

Рис. 25. Леон Бриллюэн.

этому чрезвычайно важному разделу современной физики посвящены знаменитые монографии ведущих специалистов, работающих в этой области. Нам бы хотелось коснуться лишь самых основных концептуальных вопросов,

имеющих непосредственное отношение к созданию теоретического фундамента современной химической науки.

Прежде всего, необходимо отметить, что даже поверхностный взгляд на современное состояние зонной теории позволяет обнаружить следующие особенности. Во-первых, все используемые в настоящий момент методы расчетов зонной структуры кристаллических тел основаны на приближенном решении уравнения Шредингера с использованием теоремы Блоха. При этом построение расчетов базируется на вариационных самосогласованных подходах. Во-вторых, большинство используемых методов позволяют получить верные *качественные результаты* в объяснении физико-химических свойств тех или иных объектов исследований. Общими положениями данной теории являются

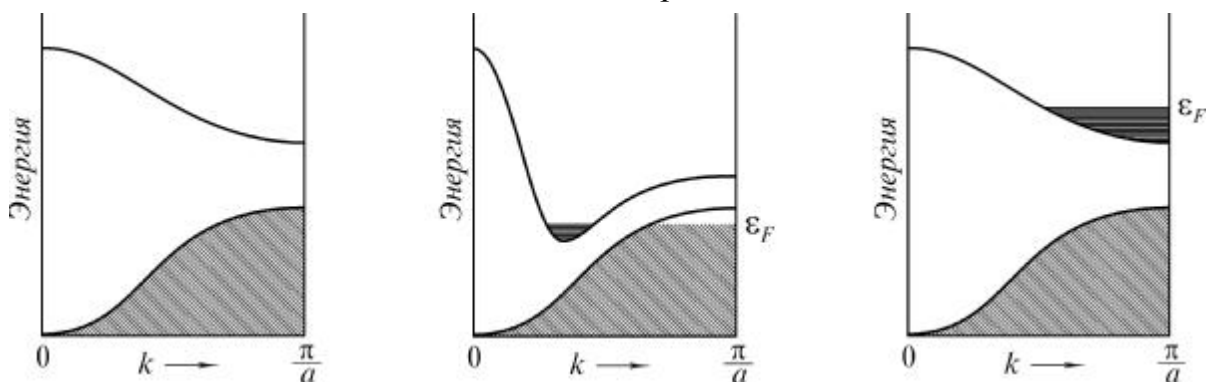
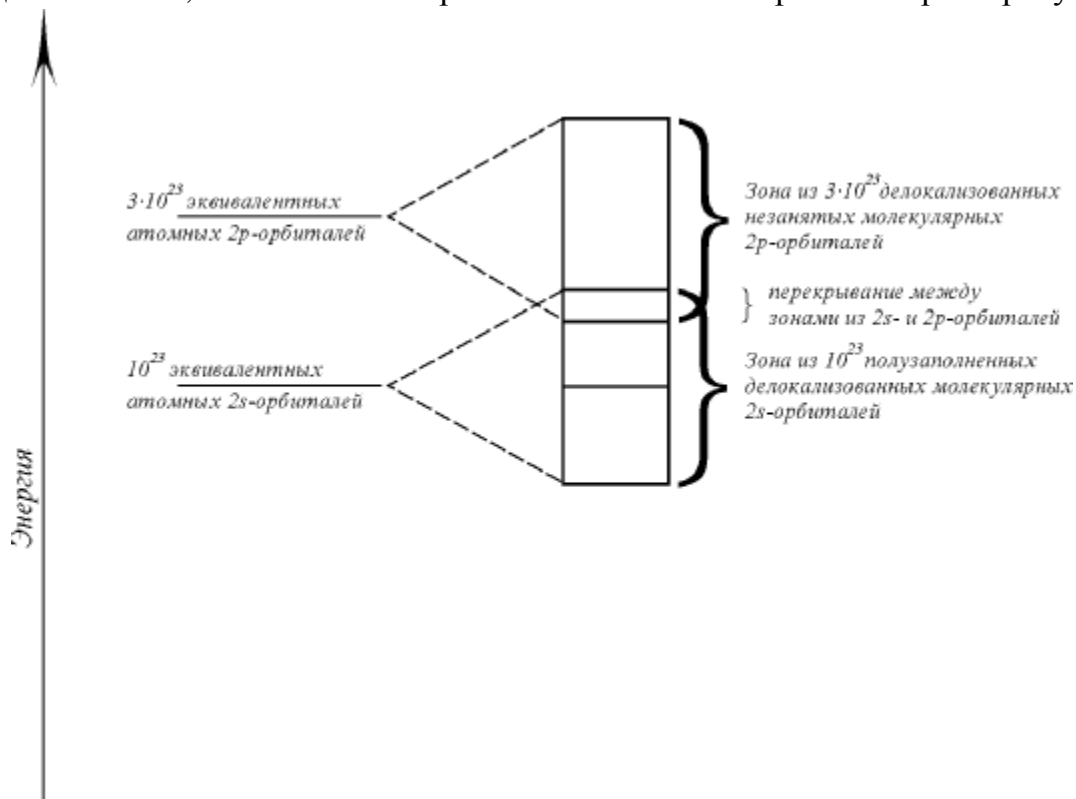


Рис. 26. Строение энергетических зон для полупроводников (а),
s - металлов (б) и p - металлов (в).

представления о существовании *валентной зоны* и *зоны проводимости* в твердых телах, взаимное расположение которых характеризуется



принципиальным отличием у металлов и диэлектриков (полупроводников) (рис. 26). Однако успех в количественной интерпретации результатов расчета применительно к какой-либо конкретной задаче зависит от выбора того или иного приближения. К наиболее известным среди всех используемых приближений следует назвать метод Хартри-Фока, приближение локальной плотности, приближение Грина - Ванье, метод псевдопотенциала, разложение по плоским волнам и др. Например, зонная теория дала очень хорошие результаты при описании физико-химических свойств кристаллических структур, образованных s - и sp - металлами (рис. 27). Однако при описании свойств переходных металлов необходимо

Рис. 27. Схема образования зонной структуры для s - металлов и p - металлов.

привлечение полуэмпирических методов расчета, чтобы учесть влияние предвнешних $(n-1)d$ - орбиталей на их энергетический спектр и физико-химические свойства. Поскольку координационное число атома в металлах всегда много больше числа связывающих электронов, химические связи в них могут быть описаны как ковалентные связи, резонирующие между некоторым большим числом межатомных положений. Так, например, алюминий имеет кубическую структуру с плотнейшей упаковкой, в которой каждый атом окружен двенадцатью соседями. Валентных электронов у алюминия всего 3 и, следовательно, связь с каждым из соседних атомов может быть описана как связь кратности $1/4$.

Для того чтобы валентные связи могли резонировать между различными положениями, многие или большинство атомов должны иметь соответствующие орбитали связи, обычно не занятые электроном. Характерной особенностью металлов является то, что большинство атомов в них обладают такой орбиталью. Если доступны d -орбитали (как у переходных металлов), то могут образовываться гибридные spd -орбитали, которые еще лучше подходят для образования связи, поскольку имеют большую концентрацию в направлении данной связи. Поэтому в переходных d - элементах необходимо учитывать появление ковалентной составляющей химической связи, что является определенным шагом в сторону искажения идеальной металлической зонной структуры, которой характеризуются щелочные металлы.

Применение различных приближений зонной теории для описания полупроводников и диэлектриков при верной качественной картине (наличие запрещенной щели металлов ΔE_g между валентной зоной и зоной проводимости) может приводить к существенным количественным погрешностям в оценке их энергетического спектра по сравнению с экспериментальными данными.

Таким образом, на сегодняшний день приходится признавать, что зонная теория еще не обладает безупречным универсальным расчетным методом,

который можно было с успехом использовать для описания любых твердотельных объектов.

Весь комплекс экспериментальных физико-химических и теоретических исследований химической связи в твердых телах позволяет прийти к выводу, что межатомная связь в неорганических твердых телах неоднозначна. В целом химическая связь между атомами различных элементов носит *ковалентно-ионно-металлический* или *полярно-металлический* характер. Тогда состояние электронов, участвующих в образовании межатомной связи, может быть описано результирующей волновой функцией:

$$\Psi = c_1\Psi_{\text{ков}} + c_2\Psi_{\text{ион}} + c_3\Psi_{\text{мет}} \quad , \quad (23)$$

где коэффициенты c_1 , c_2 и c_3 определяют долю ковалентной, ионной и металлической составляющих и в сумме равны единице.

Представленный в данной работе краткий анализ исторической эволюции понятий о валентности и химической связи ставил своей целью, прежде всего, убедить читателя в том, что процесс становления этих фундаментальных положений современной химии является сложным и весьма неоднозначным. Валентность по-прежнему остается одним из центральных понятий теории химического строения. Авторы стремились показать, что понимание валентности формировалось вместе с углублением представлений о природе химической связи, параллельно с развитием синтетической химии и методов исследования строения и свойств веществ. Накопленный учеными на сегодняшний день экспериментальный материал столь обширен и разнообразен, а картина химической связи в разных соединениях столь пестра, что *задача нахождения последовательного, единого и всеобъемлющего определения валентности* на данном этапе развития химической науки представляется крайне сложной. Указанные трудности побуждают некоторых химиков вообще отказаться от поисков универсального понятия валентности и заменить его набором более узких, но зато более конкретных и более точных понятий (*ковалентность*, *гетеровалентность*, *координационное число* и т.д.). При этом область применимости каждого из этих понятий будет ограничена соединениями с каким-либо определенным преобладающим типом химической связи (ковалентным, ионным, металлическим и т. д.). Однако большинство специалистов склоняются к убеждению, что валентность следует считать количественной мерой способности атома к образованию химических связей с другими атомами в молекуле или кристалле. Поэтому валентность до настоящего времени и в специальной, и в учебной литературе продолжает широко использоваться и как определение способности атома к образованию связей в самом общем смысле слова, и как количественная мера этой способности, и как синоним предлагаемых более узких понятий.

3.4. Краткие биографические данные ученых

¹⁹**ГЕЙТЛЕР, ХАЙТЛЕР (Heitler) Вальтер** (02.01.1904), немецкий физик. Учился в Берлинском и Мюнхенском университетах. В 1929 - 1933 гг. приват-доцент Геттингенского университета, в 1933 - 1941 гг. занимался научными исследованиями в университете в Бристоле. В 1945 - 1949 гг. работал в Дублинском институте перспективных исследований (с 1946 г. - директор). С 1949 г. профессор Цюрихского университета. Основные труды Г. относятся к квантовой химии, квантовой теории излучения, теории мезонов, космическим лучам. В 1927 г. совместно с немецким ученым Ф. Лондоном теоретически объяснил возникновение гомеоплярной связи в молекуле водорода. Член Лондонского королевского общества (с 1948).

¹⁹**ЛОНДОН, Фриц** (07.03.1900 - 30.03.1954), немецкий физик-теоретик. Родился в Бреслау (ныне Вроцлав, Польша). Окончил Мюнхенский университет (1921). Работал в Берлинском (1928-1933 гг.) и Оксфордском (1933-1936 гг.) университетах. В 1936 - 1938 гг. работал в Париже в Институте А. Пуанкаре. С 1939 г. профессор университета в Дареме (США). Основные труды посвящены спектроскопии, квантовой механике, физике низких температур, теории сверхпроводимости и сверхтекучести в жидком гелии. Совместно с В.Г. Гейтлером разработал квантовомеханический метод приближенного расчета длины и энергии связи в молекуле водорода (метод Гейтлера-Лондона), чем было положено начало квантовой химии.

²¹**СЛЭТЕР, СЛЕЙТЕР (Slater) Джон Кларк** (р. 22.12.1900), американский физик. Окончил Гарвардский университет (1922), затем стажировался в Кембридже и Копенгагене (1923—1924 гг.). С 1924 г. работал в Гарвардском университете. С 1930 г. профессор Массачусетского технологического института, в котором возглавлял группу по теории молекул и твердых тел. С 1964 г. профессор университета в Гейнсвилле (Флорида). Основные труды по применению методов квантовой механики к теории электронных оболочек атомов и молекул. Предложил методы построения приближенных собственных функций и использовал их в теории твердых тел. Автор курсов по химической физике,

электромагнетизму, квантовой теории атомов и молекул, квантовой химии, теории твердых тел.

²²**ПОЛИНГ, ПАУЛИНГ (Pauling) Лайнус Карл** (1901 - 1994), американский физик и химик, общественный деятель. Окончил Орегонский колледж (1922), овершенство-вался в университетах Мюнхена, Копенгагена и Цюриха (1926 - 1927 гг.). Преподавал и вел исследовательскую работу в Калифорнийском технологическом институте (1922—1925 гг. и 1927—1964 гг., с 1931 профессор); с 1969 профессор химии Станфордского университета. Председатель Американского химического общества (с 1948). Член Национальной АН США. Основные труды посвящены исследованию строения молекул и природы химической связи методами квантовой механики. Полинг рассчитал величины ионных радиусов и составил их таблицы; сформулировал некоторые общие правила образования ионных кристаллических структур. Дал квантово-механическое описание гомеоплярной связи; объяснил направленность валентностей. Ряд работ посвящены биохимии, в частности структуре белков, иммунохимии, изучению причин болезней на молекулярном уровне (серповидно-клеточной анемии). Полинг последовательно выступает за мир. Он — один из инициаторов Пагуошского движения. Автор обращения американских ученых к президенту США о немедленном прекращении испытаний ядерного оружия (1957) и петиции аналогичного содержания, направленной в ООН с подписями свыше 9 тыс. ученых различных стран (1958). В книге «Не бывать войне!» Полинг писал (1958): «Настало время, когда силы человеческого разума должны одержать верх над жестокостью и безумием войны». В 1965 г. Полинг подписал Декларацию гражданского неповиновения «Совесть против войны во Вьетнаме». Нобелевская премия по химии (1954), Нобелевская премия мира (1962), Международная Ленинская премия «За укрепление мира между народами» (1970). Иностраннный член АН СССР (1958).

²³**МАЛЛИКЕН (Mulliken) Роберт Сандерсон** (1896-1986), американский физико-химик. В 1917 г. окончил Массачусетский технологический институт. После получения (1921) степени доктора философии в Чикагском университете до 1925 г. работал там же и в Гарвардском университете. В 1926—1928 гг. преподавал в Нью-Йоркском университете. С 1928 г. работал в Чикагском университете (в 1931—1961 гг. профессор физики, с 1965 г. почетный профессор). Труды по квантовой химии. Рассчитал методом молекулярных орбиталей электронные структуры многих сложных молекул. За исследование химических связей и электронных структур молекул методом молекулярных орбиталей Р.С. Малликен удостоен Нобелевской премии по химии (1966).

²⁴**БЕТЕ (Bethe) Ханс Альбрехт** (р. 1906), физик-теоретик. В 1933 г. эмигрировал из Германии, с 1935 г. жил и работа в США. Фундаментальные труды по квантовой механике, ядерной физике, квантовой теории твердого тела, астрофизике. Указал наиболее вероятные циклы термоядерных реакций в звездах. Участник создания первой атомной бомбы. Нобелевская премия (1967). Золотая медаль им. Ломоносова АН СССР (1990).

²⁵**ВАН ФЛЕК, ВАН ВЛЕК (Van Vleck) Джон Хазбрук** (р. 13.03.1899), американский физик. Учился в Висконсинском и Гарвардском университетах. В 1922—1923 гг. работал в Гарвардском университете, в 1923—1928 гг. — в университете в Миннесоте (с 1927 г. профессор). Профессор Висконсинского (1928—1934 гг.) и Гарвардского (с 1935 г.) университетов. Президент Американского физического общества (1952—1953 гг.). Основные

труды по квантовой механике, магнетизму, физике твердого тела. Внес большой вклад в квантово-механическую теорию диа- и парамагнетизма и открыл парамагнетизм диамагнитных ионов в синглетном состоянии (1927), применил теорию молекулярного поля для антиферромагнетиков (1941), предложил механизм спин-решеточной релаксации. Нобелевская премия (1977).

²⁶**ЛЕННАРД-ДЖОНС, Джон Эдвард** (27.10.1894-01.11.1954), английский химик-теоретик, член Лондонского королевского общества (с 1933 г.). Окончил Манчестерский университет (1915 г.). В 1915 -1919 гг. служил в Королевских военно-воздушных силах. С 1919 г. преподавал в Манчестерском и Кембриджском университетах. В 1929 г. изучал квантовую механику в Геттингенском университете. В 1932 - 1953 гг. преподавал в Кембриджском университете. Основные труды посвящены квантовой химии. Является одним из создателей метода молекулярных орбиталей (ММО). Положил начало широкому применению этого метода к расчетам органических соединений с сопряженными связями (1937) и к системам с σ - электронами. Развивал квантово-механические методы для описания неорганических соединений. Обосновал возможность образования ковалентной связи между поверхностью адсорбента и атомом адсорбата. Показал, что величина энергии активации образования такой связи является критерием типа адсорбции (химической или физической). Президент Фарадеевского общества (1948-1950).

²⁷**ХАРТРИ (Hartree) Дуглас** (1897-1958), английский физик. Труды связаны с развитием методов численного математического анализа, квантовой теории, вычислительной техники. В 1927 г. разработал метод самосогласованного поля, развитый в дальнейшем В. А. Фоком (метод Хартри — Фока). Применил этот метод для расчета волновых функций многоэлектронных атомов, а также к задачам баллистики, гидродинамики и др. Предложил (1928) одну из естественных систем единиц (т. н. Хартри система единиц). Построил первый в Англии дифференциальный анализатор. Пионер внедрения в Великобритании цифровых вычислительных машин.

²⁸**ФОК Владимир Александрович** (1898-1974), физик-теоретик, академик АН СССР (1939), Герой Социалистического Труда (1968). Фундаментальные труды по квантовой механике и электродинамике, общей теории относительности. Исследования по распространению радиоволн, математике, математической физике, философским вопросам физики. Ленинская премия (1960), Государственная премия СССР (1946).

²⁹**БРЭГГ (Bragg), английские физики, основоположники рентгеноструктурного анализа, отец и сын.** Первыми (1913) расшифровали атомные структуры ряда кристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей. Нобелевская премия (1915).

1) **Уильям Генри** (1862-1942), член (1906) и президент (1935-1940 гг.) Лондонского королевского общества.

2) **Уильям Лоренс** (1890-1971), директор Кавендишской лаборатории (1938-1953 гг.) и Королевского института в Кембридже (1954-1960 гг.). Установил т. н. —условие Вульфа - Брэгга.

³⁰**ВУЛЬФ Георгий (Юрий) Викторович** (22.06.1863 — 25.12.1925), российский физик, член-корреспондент РАН (1921). После окончания 6-ой классической гимназии в Варшаве поступил в Варшавский университет, который окончил в 1885 г. и где работал до

1909 г.. Со 2-го курса занимался кристаллографией у профессора А. Е. Лагорио и в физической лаборатории у профессора Н. Е. Егорова. На 3-м курсе выполнил экспериментальную работу по изучению электрических свойств кварца, выдвинутую факультетом на конкурс, и получил золотую медаль. После окончания университета был оставлен А. Е. Лагорио на кафедре минералогии и занимался изучением теплоемкости минералов калориметром Бунзена. В 1888 г., после сдачи магистерского экзамена переехал в Петербург, где работал в Минералогическом кабинете. В 1889 г. командирован в Мюнхен к профессору П. Гроту, где провел работу по исследованию кристаллов сернокислого бериллия, послужившую основой для магистерской диссертации. В 1890-1901 гг. работал также в Париже в лаборатории академика Корню над изучением упругости твердых тел. После возвращения в Россию и защиты диссертации в Новороссийском университете был назначен профессором в Казанский университет (1887). Вернулся в Варшаву на кафедру минералогии, освободившуюся после ухода Лагорио. В 1907 г. переехал в Москву. В 1909-1911 гг. работал в Московском университете, с 1911 г. — в Народном университете им. Шанявского. С 1917 г. профессор Московского университета. Занимался просветительской деятельностью, возглавляя Общество попечения об учащихсся детях Тверского района г. Москвы и Общество грамотности в Тарусе Калужской губернии. Председатель Общества распространения физических наук им. Н. А. Умова. Почетный член Русского минералогического общества. Основные работы в области кристаллографии, кристаллофизики, кристаллооптики, рентгеноструктурного анализа, минералогии. Предложил способ вывода всех видов симметрии кристаллов, разработал графический метод обработки результатов измерения с помощью сетки (сетка Вульфа, линейка Вульфа-Федорова). Установил влияние силы тяжести на форму кристалла во время его роста из раствора (1895). Сконструировал вращающийся кристаллизатор и разработал метод выращивания кристаллов правильной формы. Установил закон процесса роста кристаллов, по которому скорости роста граней пропорциональны их удельным поверхностным энергиям (закон Вульфа). Вывел (1913, независимо от У. Л. Брэгга) условие дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (условие Вульфа-Брэгга), ставшее основой рентгеновской спектроскопии. Первым в России начал рентгеноструктурные исследования. Автор учебника «Руководство по кристаллографии».

³¹**ДРУДЕ (Drude) Пауль** (1863-1906), немецкий физик, один из создателей классической электронной теории металлов. Труды по физической оптике (теория отражения, теория дисперсии). Обнаружил и объяснил аномальную дисперсию диэлектрической проницаемости.

³²**ЛОРЕНЦ (Лорентц) (Lorentz) Хендрик Антон** (1853-1928), нидерландский физик, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1910) и иностранный почетный член АН СССР, (1925). Труды по теоретической физике. Создал классическую электронную теорию, с помощью которой объяснил многие электрические и оптические явления, в т. ч. эффект Зеемана. Разработал электродинамику движущихся сред. Вывел преобразования, названные его именем. Близко подошел к созданию теории относительности. Нобелевская премия (1902, совместно с П. Зееманом).

³³**ФЕРМИ (Fermi) Энрико** (1901-1954), итальянский физик, один из создателей ядерной и нейтронной физики, основатель научных школ в Италии и США, иностранный член-корреспондент АН СССР (1929). В 1938 г. эмигрировал в США. Разработал квантовую

статистику (статистика Ферми — Дирака; 1925), теорию бета-распада (1934). Открыл (с сотрудниками) искусственную радиоактивность, вызванную нейтронами, замедление нейтронов в веществе (1934). Построил первый ядерный реактор и первым осуществил в нем (2 декабря 1942 г.) цепную ядерную реакцию. Нобелевская премия (1938).

³⁴**БРИЛЛЮЭН (Brillouin) Леон** (1889 - 1969), французский физик. Учился в Мюнхенском и Парижском университетах. В 1928—1932 гг. профессор Парижского университета, в 1932—1939 гг. профессор Коллеж де Франс. В 1941 г. переехал в США, где преподавал в различных университетах. Профессор Колумбийского университета. Круг научных интересов Б. весьма широк: классическая электродинамика, квантовая механика, физика твёрдого тела, радиофизика, статистическая физика, теория информации. Одновременно с немецкими физиками Г. Вентцелем и Х. Крамерсом (1926) разработал метод квазиклассического приближения в квантовой механике. Б. нашёл зависимость намагниченности парамагнетика от напряжённости магнитного поля и температуры (формула Бриллюэна). Открыл существование зон «разрешенных» значений энергии электронов в твёрдом теле (т. н. зон Бриллюэна) и впервые объяснил многие физические свойства металлов и полупроводников. Развил новую концепцию механизма распространения электромагнитных волн в волноводах. Начиная с 40-х гг. Бриллюэн особое внимание уделяет теории информации. Изучал вопросы общности и взаимосвязи понятия энтропии в термодинамике и теории информации. Показал, что получение информации о состоянии физической системы эквивалентно соответствующему уменьшению ее энтропии и, в согласии со вторым началом термодинамики, неизбежно сопровождается компенсирующим возрастанием энтропии какой-либо иной системы.

3. 5. Вопросы для самоконтроля к Главе 3

1. Какие ученые являются основоположниками метода валентных связей? Назовите основные принципы этого метода.
2. Какая многоатомная частица впервые была рассчитана с помощью квантово-механического метода?
3. Какое развитие получил метод ВС в работах Л. Полинга и Р.С. Малликена?
4. Какие ученые разработали теорию отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП)? Какое значение эта теория имела для МВС?
5. Работы каких ученых легли в основу создания метода молекулярных орбиталей (ММО)? Назовите его основные положения. Каковы преимущества этого метода по сравнению с МВС?
6. Какие ученые впервые при проведении квантово-механических расчетов предложили использовать схему самосогласованного поля (ССП)?
7. Почему методы ВС и МО непосредственно нельзя применить для описания металлов, полупроводников и диэлектриков?
8. Работы каких ученых легли в основу создания методов рентгено-структурного анализа?
9. Какие ученые разработали первую классическую теорию для описания свойств металлов? В чем заключаются ее основные положения? Укажите недостатки этой теории.
10. Назовите ученого, который впервые применил квантово-механический подход для описания свойств металлов.
11. Работы какого ученого оказали решающее влияние на создание современной зонной теории твердого тела? В чем заключалась оригинальность этих исследований? Каково их значение для дальнейшего развития физики и химии твердого тела?
12. Какой подход к описанию природы химической связи в твердых телах использует современное естествознание?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. / Я.А. Угай. – М.: Высшая шк., 2002. – 527 с.
2. Азимов А. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии. / А. Азимов. – С-Пб.: Амфора, 2000. - 289 с.
3. Cobb C. Creation of Fire: Chemistry's Lively History from Alchemy to the Atomic Age. / C. Cobb, H. Goldwhite H. - New York, London. Plenum Publishing Corporation, 1995. - 346 p.
4. Хаускофт К. Современный курс общей химии: В 2 тт. / К. Хаускофт, Э. Констебл. – М.: Мир, 2002. – 752 с.
5. Кукушкин Ю.Н. Введение в химическую специальность. / Ю.Н. Кукушкин, А.В. Дремов. - С-Пб: Химиздат, 1999. - 183 с.
6. Эмсли Дж. Элементы. / Дж. Эмсли. - М.: Мир, 1993. - 256 с.
7. Рузавин Г.И. Методология научного исследования. / Г.И. Рузавин. - М.: Юнити-Дана, 1999. - 315 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фримантл М. Химия в действии: В 2 тт. / М. Фримантл. - М.: Мир. 1991, Т. 1. - 528 с.
2. Джуа М. История химии. / М. Джуа. - М.: Мир, 1975. - 477 с.
3. Кузнецов В.И. Диалектика развития химии. / В.И. Кузнецов. - М.: Наука, 1973. - 327 с.
4. Макаров В.С. Классическая химия и ее творцы. / В.С. Макаров, Д.Л. Шамшин. - Воронеж.: Изд-во ВГУ, 1989. - 192 с.

5. Соловьев Ю.И. История химии. / Ю.И. Соловьев. - М.: Просвещение, 1983. - 408 с.
6. Фигуровский Я. А. Открытие химических элементов и происхождение их названий. / Я. А. Фигуровский, — М.: Наука, 1970. - 207 с.
7. Борн М. Атомная физика, пер. с англ., 3 изд. / М. Борн. - М.: Мир. 1970. — 457 с.
8. Дикерсон Р., Основные законы химии: В 2 тт. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. - М.: Мир, 1983. Т. 1. - 652 с.
9. Штрубе В. Пути развития химии: В 2 тт. / В. Штрубе. - М.: Мир. 1984. т. 1. - 279 с., т. 2. - 267 с.
10. Волков В.А. Выдающиеся химики мира. / В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. - М.: Высшая школа, 1991. - 656 с.
11. Дирак П. Принципы квантовой механики. / П. Дирак. - М.: Мир, 1960. — 578 с.

Составители: Миттова Ирина Яковлевна
Самойлов Александр Михайлович

Редактор Тихомирова Ольга Александровна