

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
Keemiainstituut

Vambola Kallast

AATOMI EHTUS
KEEMILINE SIDE

Õppevahend

Tallinn 1997

ISBN 9789949483112 (pdf)

© V. Kallast, 1997

TTÜ, 1997, 300, 223
Kr. 12.20

Sisukord

Eessõna	4
I. Aatomi ehitus	5
1. Sissejuhatus.....	5
2. Bohri vesiniku aatomi ehitus	6
3. Materia kaks avaldusvormi	10
4. Aatomorbitaalid	12
5. Kvantarvud	14
6. Aatomi elektronkatte ehitus.....	16
7. Aatomi- ja iooniraadiused.....	20
8. Ionisatsioonenergia. Elektronafiinsus. Elektronegatiivsus .	22
II. Keemiline side.....	25
1. Keemilise sideme tekkemehhanism.....	25
2. Keemilise sideme energia ja pikkus	27
3. Kovalentneside	28
3.1. Valentssidemete teooria (VS).....	28
3.2. Kovalentse sideme suunalisus. Hübridisatsiooniteooria	30
3.3. Molekuloorbitaalide teooria (MO)	36
3.4. II perioodi elementide kaheaatomilised molekulid . .	41
4. Iooniline side	47
5. Metaüilineside	48
6. Vesinikside	49
7. Kompleksühendid.....	53
7.1. Põhimõisted.....	53
7.2. Kompleksühendite nomenklatuur	55
7.3. Valentssidemete teooria.....	56
7.4. Kristallivälja teooria	59

Eessõna

Loengukonspekt aatomi ehituse ja keemilise sideme teooriast on mõeldud Tallinna Tehnikaülikooli keemiateaduskonna I kursuse üliõpilastele, kes võtavad läbi õppeainet *keemia alused*. Ta võib osutada kasulikuks ka keemiat üldainena õppivatele üliõpilastele.

Aatomi ehitust on käsitletud sellises mahus, mis on vajalik keemilise sideme ja elementide ning ainete keemiliste omaduste tundmaõppimiseks. Seepärast on piiratud aatomi elektronkatte käsitlusega.

Loengukonspekt on vajalik, et lahti mõtestada ja arusaadavaks teha keemilise sideme teooriaid. Eelistust ei ole antud neist ühelegi, küll aga kriitiline hinnang. Õppevahendi koostamisel esitatakse aatomi ehituse ja keemilise sideme probleeme jõukohastena esimese kursuse üliõpilastele, tungimata kõrgema matemaatika ja kvantmehaanika sügavustesse.

Autor on tänulik prof. M. Veidermale kasulike ettepanekute eest käsikirja koostamisel.

I. AATOMI EHITUS

1. Sissejuhatus

Kuni XIX saj. lõpuni valitses keemias ja füüsikas kindel seisukoht, et aatom on aine väiksem ja mittejagatav osake. Esimesed katselised andmed aatomi keerukusest saadi 1879. a. elektrilahenduste uurimisel hõrendatud gaasides. Rakendades kõrgepinget elektroodidele, mis on paigutatud klaastorusse, millest on õhk välja pumbatud, levivad ka-toodilt anoodile negatiivselt laetud katoodekiirteks nimetatud osakesed. Elektroni avastajaks peetakse inglise füüsikut J. Thomsoni, kellel õnnestus tõestada, et elektron kuulub kõikide aatomite koostisse. Elektronid on võimelised eralduma aatomitest, nad emiteeruvad metallide kuumutamisel (elektronide termoemissioon), leelismetallide valgustamisel (fo-toefekt). Elektron on negatiivselt laetud elementaarosake, mille laengu suurus on $1,6 \cdot 10^{-19}$ kulonit ja tingühikuks on -1 .

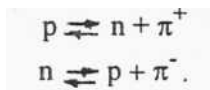
Et aatomid tervikuna on elektriliselt neutraalsed, siis peavad aatomite koostises olema ka positiivselt laetud osakesed. Nende olemasolule radioaktiivses kiirguses viitas positiivselt laetud α -osakeste avastamine.

1911. a. esitas väljapaistev inglise füüsik E. Rutherford päikese-süsteemiga sarnaneva aatomimudeli, mida hakati nimetama ka aatomi planetaarseks mudeliks. Rutherfordi mudelis on kogu aatomi mass praktiliselt koondatud positiivselt laetud tuuma, mille läbimõõt on suurusjärgus $\sim 10^{-15}$ m. Ümber tuuma liiguvad negatiivse laenguga elektronid.

Aatomituumad koosnevad positiivselt laetud osakekestest - prootonitest (p) ja neutraalsetest osakekestest - neutronitest (n). Neid osakesi tuleb vaadelda kui elementaarsete tuumaosakeste nn. nukleonide kahte erinevat olekut. Eeldatakse, et tuumaväljas toimub nende elementaarosakeste pidev vastastikune muundumine



Tuumavälja kvantideks on π -mesonid (π^+ , π^- , π^0), mille seisumass on 270 korda suurem elektroni massist, π -mesonite toimel nukleonid pidevalt muunduvad:



Prootonite arv tuumas määrab aatomi laengu ja elemendi järjenumbri perioodilisuse süsteemis. Teine aatomit iseloomustav suurus on tema massiarv A , mis avaldub tuumas olevate prootonite arvu (Z) ja neutronite arvu (N) summa kaudu:

$$A = Z + N.$$

Enamik elemente koosneb erineva massiga aatomite segust. Oma massi poolest tüksteisest erinevaid ühe ja sama elemendi aatomeid nimetatakse isotoopideks. Isotoopidel on ühesugune tuumalaeng (Z), kuid erinev neutronite arv (N). Näiteks sisaldab süsiniku aatom alati 6 prootonit, kuid neutronite arv võib olla 6 või 7. Seepärast esineb looduses süsinik massiarvuga 12 (lühendatult ^{12}C) ja massiarvuga 13 (^{13}C).

Aatomi keskmise massi m võib leida elemendi grammaatomi massi A jagamisel aatomite arvuga grammaatomis N_A :

$$m = \frac{A}{N_A},$$

kus $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (Avogadro arv).

Elementide aatomite mass on vahemikus $1,7 \cdot 10^{-24}$ kuni $4,27 \cdot 10^{-22}$ g. Et aatomi mass on erakordselt väike, siis võeti käsutusele suhtelised ühikud. Suhteliste ühikute aluseks on 1/12 süsiniku isotoobi ^{12}C aatomi massist. Elektroni mass on peaaegu 1840 korda väiksem prootoni massist. Seetõttu on aatomi mass praktiliselt võrdne prootonite ja neutronite masside summaga.

2. Bohri vesiniku aatomi ehitus

Rutherfordi planetaarset aatomimudelit arendas taani teadlane Niels Bohr, käsutades selleks saksa füüsiku M. Plancki kvantide teooriat. Kvantide teooria olemus seisab selles, et kiirgusenergia eraldub või neeldub mitte pideva vooluna, nagu oletati varem, vaid üksikute väikeste kindla suurusega annustena - kvantidena. Kiirgusenergia kvant on võrdeline kiirguse sagedusega ν

$$E = h\nu, \quad (1)$$

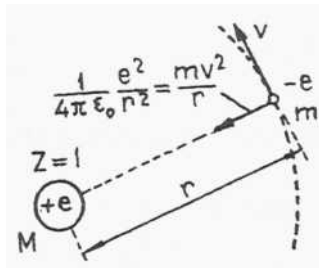
milles $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J · s, Plancki konstant

Bohri aatomiteooria põhineb kolmel oletusel ehk Bohri postulaadil, mille kohta tolle aja teaduses puudusid teoreetilised põhjendused.

Bohri esimese postulaadi järgi tiirlevad elektronid ümber tuuma ringikujulistel tuumast kindlatel kaugustel olevatel orbiitidel. Neid orbiite hakati nimetama stantsionaarseteks.

Et elektron saaks püsivalt liikuda stantsionaarsel ringorbiidil, peab temale mõjuv tsentrifugaaljõud F_1 olema võrdne elektrilise külgetõmbejõuga F_2 (joonis. 1).

$$F_1 = \frac{mv^2}{r}, \quad F_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (\text{SI-süsteemis}).$$



Joonis 1. Bohri aatomimudel.

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}, \quad (2)$$

kus m - elektroni mass kg ($=9,1 \cdot 10^{-31}$),

e - elektroni laeng C,

r - orbiidi raadius m,

v - elektroni liikumise kiirus m/s,

ϵ_0 - elektriline konstant F/m.

$$\epsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c^2} = 8,85 \cdot 10^{-12}.$$

Oma esimese postulaadi kinnitamiseks oletas Bohr, et elektroni liikumishulga momendil (mvr) võivad olla ainult diskreetsed väärtused ehk

teisiti - ta on kvanditud. Liikumishulga moment on võrdne energia-
kvandiga $h / 2\pi$ või selle täisarvkordega

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad (3)$$

(Bohri kvantimistingimus)

kus n - täisarv 1, 2, 3 ..., mis määrab orbiidi asukoha tuumast ja on peakvantarv.

Võrranditest (2) ja (3) saame avaldada valemi orbiidi raadiuse r ja elektroni kiiruse v arvutamiseks

$$r = \frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m \cdot e^2} \cdot n^2. \quad (4)$$

Võrrandist (4) järeldub, et orbiitide raadiused suhtuvad kui lihtsate täisarvude ruudud, sest valemis

$$\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \cdot m \cdot e^2} = \text{const.}$$

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2.$$

Vesiniku aatomis peakvantarvu väärtuse $n = 1$ korral liigub elektron esimesel, s.o. põhiorbiidil ja aatom on põhi- ehk ergastamata olekus. Elektroni liikumisel mingisugusel teisel orbiidil ($n = 2, 3 \dots$) on aatom ergastatud olekus.

Elektroni liikumise kiirus avaldub sõltuvalt orbiidi kaugusest tuumast

$$v = \frac{e^2}{2 \epsilon_0 h} \cdot \frac{1}{n}. \quad (5)$$

Arvutus annab vesiniku aatomi esimese elektronorbiidi ($n = 1$) raadiuseks

$$r = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} (6,63 \cdot 10^{-34})^2}{3,14 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} (1,6 \cdot 10^{-19})^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA},$$

sellel liikuva elektroni kiiruseks saame

$$v = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34}} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m/s,}$$

mis on ligikaudu 150 korda väiksem valguse levimiskiirusest.

Bohri teise postulaadi järgi statsionaarsel lubatud orbiidil tiirlev elektron ei kiirga energiat.

Bohri kolmanda postulaadi kohaselt kiirgab või neelab elektron energiat kvantidena üleminekul ühelt statsionaarselt orbiidilt teisele, kusjuures energiakvandi suurus on võrdne elektroni energiatega vahega statsionaarsetel orbiitidel:

$$E_2 - E_1 = h\nu, \quad (6)$$

kus E_2 - elektroni energia orbiidil $n = 2$,

E_1 - elektroni energia orbiidil $n = 1$.

E_2 ja E_1 väärtusi on võimalik välja arvutada Bohri teooria abil.

Elektroni koguenergia on kineetilise ja potentsiaalse energia summa

$$E = T + V. \quad (7)$$

Elektroni kineetiline energia (T) avaldub võrrandist

$$T = \frac{1}{2} mv^2. \quad (8)$$

Kähe erinimelise teineteisest kaugusel r asuva laengu potentsiaalne energia (V) on

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (9)$$

Tehes vastavad asendused elektroni koguenergia avaldises (7), saame

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}.$$

Käsitades orbiitide püsivuse tingimust (2), saame

$$E = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}.$$

Asendades raadiuse r tema avaldisega (4), saame võrrandi elektroni koguenergia arvutamiseks

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (10)$$

Elektroni koguenergia aatomis on negatiivne, sest energia nulltasemeks on valitud seisund, kus elektron ja tuum on teineteisest lõpmata kaugel, s.o. sidemeenergia loetakse võrdseks nulliga.

Bohri kolmanda postulaadi abil saab arvutada vesiniku aatomi kiir-guse sagedused või lainepikkused, s.t. vesiniku aatomi spektri. Vesiniku aatom võib olla nii normaal-, kui ka ergastatud olekus. Üleminek normaalolekust ergastatud olekusse on võimalik energia neeldumisel. Ergastatud olekus aatom püsib võrdlemisi lühikest aega, $\sim 10^{-8}$ sek. Kui elektron langeb kõrgematelt (ergastatud) orbiitidelt esimesele ($n = 1$), tekivad esimesel spektraalseeria jooned (Lymani seeria). Elektronide üleminekul kõrgematelt orbiitidelt teisele ($n = 2$) moodustub Balmeri seeria.

Bohri aatomiteooria oli esimeseks sammuks mikromaailma mõistmisele. Vesinikust raskemate aatomite jaoks (mitmeelektronilised aatomid) ta enam ei sobinud. Aatomi ehituse kvantteooria alused töötasid kahekümnendatel aastatel välja de Broglie, Schrödinger ja Heisenberg. Aatomi ehituse kvantteooria on kogu tänapäeva keemia teoreetiline aluspõhi.

3. Materia kaks avaldusvormi

Klassikaline füüsika omistab elektronile ühe liikumisvormi – korpuskulaarliikumise. Valgust kui materiat vaatab klassikaline füüsika lainelise liikumise vormis.

Kvantmehaanika teeb selge vahe materia ja tema liikumisvormide vahel. Elektron ja valgus on materia, aga korpuskulaarne ja laineline liikumine on materia eksisteerimisvormid. Igal materia avaldusvormil esinevad need kaks liikumisvormi. Kvantmehaanika ühendab mõlemad

mõisted. Prantsuse füüsik L. de Broglie seostas Plancki lainevõrrandi Einsteini osakese energia võrandiga

$$E = hv$$
$$E = mc^2.$$

Võrdsustades need kaks avaldist, $hv = mc^2$ ning seosest $v = \frac{c}{\lambda}$ saame lainepikkuse valemiks

$$\lambda = \frac{h}{mc}.$$

Osakese jaoks, mille mass on m ja kiirus v , avaldub lainepikkus

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (11)$$

Saadud võrandist nähtub, et lainepikkus on pöördvõrdeline liikuva keha massiga. Juba grammi suurusjärgus oleva keha massi liikumisele vastavad lained on kaduvväikesed ja jäävad kaugemale väljapoole eksperimentaalse kontrollitavuse piire.

Elektronile, mille mass on $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg ja kiirus $\sim 10^6$ m/s, saame lainepikkuseks

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^6} \approx 10^{-10} \text{ m}.$$

Elektronilaine pikkus suurusjärguga 10^{-10} m ($\sim 1\text{\AA}$) vastab ligikaudu kristallvõre parameetritele.

Ameerika füüsikud C. J. Davisson ja L. A. German korraldasid 1927. a. katse, kus metalli kristallile suunati elektronide voog. Tulemuseks oli difraktsioonipildi tekkimine, s.t. elektronide voog käitus kui laine.

Elektronide liikumise kirjeldamisel aatomis tuleb arvestada tema dualistlikku loomust, s.o. ühelt poolt on elektron kindla seisumassiga osake, teiselt poolt seostub tema liikumine laineomadustega. Et elektronil on nii korpuskulaarsed kui ka laineomadused, siis tuleneb siit kvantmehaanika seisukohast põhimõttelise tähtsusega järeldus (Heisenbergi määramatuse printsiip), mille kohaselt tema liikumise trajektoor (orbiitide raadiused) ja kiirus ei ole üheaegselt täpselt määratavad suurused. Ainuke elektroni olekut aatomis iseloomustav parameeter on tema

energia. Elektroni energia aatomis on tema kineetilise ja potentsiaalse energia summa.

Aatomi ehituse kvantmehaanilise teooria põhialused töötas välja austria füüsik E. Schrödinger 1927. a. Selles teoorias lähtutakse elektroni liikumise laineomadustest ja tema energia kvanditud väärtustest aatomis. Nagu juba märgitud, jäetakse liikumistrajektoori mõisted ja kiirus kui mittemääratavad suurused täielikult kõrvale.

Schrödingeri lainevõrrand väljendub kujul

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2} \right) + V\psi = E\psi, \quad (12)$$

kus m - elektroni mass,

V -potentsiaalne energia,

E - koguenergia,

x, y, z -koordinaadid,

ψ - lainefunktsioon, mis iseloomustab elektroni lainelist liikumist.

Füüsikaliselt sisult vastab lainefiinktsiooni ruut ψ^2 elektronipilve tihedusele. Kui korrutame ψ^2 ruumi elemendiga $d\tau$ ($d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$), siis saame võrrandi, mis väljendab elektronipilve leidumise tõenäosust ruumiühikus $d\tau$, $dW = \psi^2 d\tau$.

Kui tõenäosus

$$W = \int \psi^2 d\tau = 1,$$

siis elektronipilv on täielikult kontsentreerunud selle ruumi ühikusse $d\tau$. Ruumiosa, millesse on koondunud ligikaudu 100% elektronipilvest, nimetatakse orbitaaliks.

4, Aatomorbitaalid

Aatomi elektronkate on kihilise ehitusega. Iga järgmise kihi elektronid on eelmistest kõrgemal energiatasemel. Iga kihile vastab teatav arv orbitaale, kuhu elektronid võivad paigutada.

Igal energiatasemel on üks sfäärilise kujuga s-orbitaal. Vesiniku aatomis on elektronipilve maksimaalne tihedus 0,53 Å kaugusel tuumast. Järgmiste tasemete s-orbitaalidel on suuremad mõõtmed.

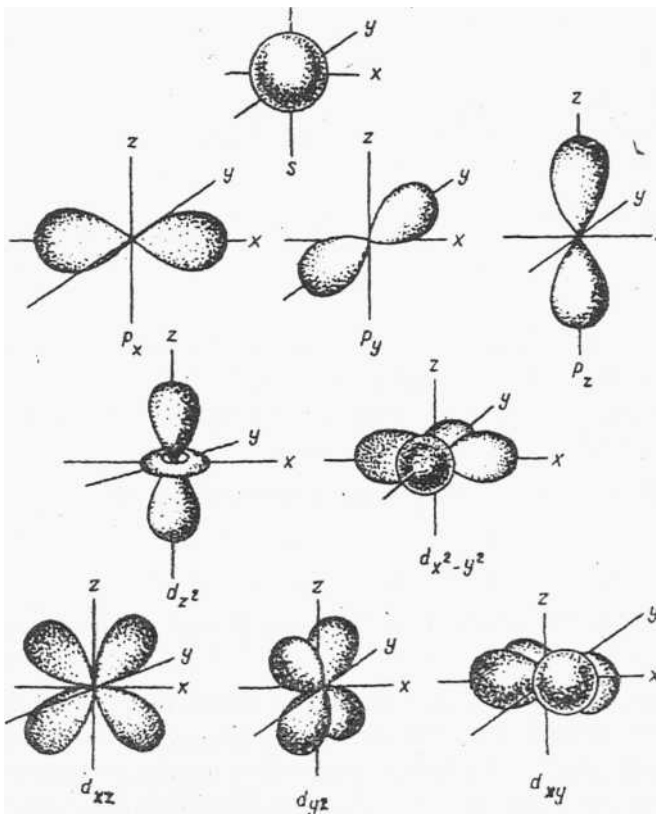
Teisel energiatasemel ($n=2$) lisandub 2s-orbitaalile kolm p-orbitaali, p-orbitaalidel on ruumiline orientatsioon ja nad on orienteerunud koordinaattelgede suunas ja vastavalt sellele kannavad nimetust p_x , p_y ja p_z .

Kolmandale energiatasemele ($n = 3$) lisanduvad viis d-orbitaali - d_{zx} , d_{zy} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ ja d_{z^2} , kus indeksid tähistavad nende ruumilist orientatsiooni.

Neljandale energiatasemele ($n = 4$) tuleb juurde seitse f-orbitaali.

Orbitaalide arv N_{orb} sellel energiatasemel on leitav valemist:

$$N_{orb} = n^2. \quad (14)$$



Joonis 2. s-, p-, d-orbitaalide kuju.

5. Kvantarvud

Kvantmehaanikast järeldub, et aatomis pole teravalt piiritletud elektroni liikumistrajektoore, vaid tingituna lainelistest omadustest täidab elektron aatomis teatud ruumpiirkonna. Seega saame kõnelda ainult elektroni esinemise tõenäosusest ühes või teises ruumpunktis. Küll aga saab täpselt määrata elektroni energiat. Seepärast ongi otstarbekohane rääkida elektroni energiaolekutest. Elektroni energiaolekud määratakse nelja kvantarvuga: n , l , m_l , ja m_s . Seega elektroni energia aatomis on kvanditud suurus.

Peakvantarv n iseloomustab elektroni üldist energiavaru ehk energiaalgetaset, elektroni kaugust tuumast. Kõige väiksem energia on elektronil esimesel kihil, $n = 1$. Peakvantarvul n on ainult täisarvulised väärtused: 1, 2, 3

Elektroni energia ei sõltu ainult tema kaugusest tuumast, vaid ka elektronipilve kujust, mille määrab orbitaalkvantarv l . Orbitaalkvantarvul on väärtused 0, 1, 2 ... ($n-1$).

Orbitaali tüüp sõltub elektroni orbitaalmomendist L .

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}. \quad (15)$$

Ruumilise orientatsioonita s-orbitaalil asuva elektroni orbitaalmoment $L_s = 0$. Ruumilise orientatsiooniga p-, d-, f-olekute orbitaalmomente võib tõlgendada kui energiahulka, mis on vajalik elektroni üleviimiseks s-olekust p-, d-, või f-olekusse.

Orbitaalkvantarvu l väärtustel on järgmised tähistused:

väärtus:	0	1	2	3
orbitaali tähistus:	s	p	d	f

Elektronipilve mõõtmed ja kuju on määratud peakvantarvu n ja orbitaalkvantarvu l kaudu.

Orbitaalide orientatsioonide arvu aatomis määrab magnetkvantarv m_l , millel on positiivsed ja negatiivsed väärtused vahemikus 1, (+1-1), ... 0...-1. Igale orbitaalkvantarvu l väärtusele vastab $2l+1$ magnetkvantarvu väärtust. Nii on p-orbitaalidel ($l=1$) kolm võimalikku orientatsiooni, d-orbitaalidel ($l=2$) viis jne.

Paigutuse järgi ruumis tähistatakse p-orbitaale p_z , p_x ja p_y , d-orbitaale (mille elektronide tihedus jaotub piki koordinaattelgi ja nende vahele) tähistatakse d_{z^2} , $d_{x^2 - y^2}$, d_{xy} , d_{zy} ja d_{zx} . Orbitaalide arvu seost orbitaal- ja magnetkvantarvudega võib väljendada järgmiselt:

Orbitaalkvantarv	Magnetkvantarv	Orbitaal	Orbitaalide arv
1	m_l		
0	0	s	1
1	1, 0, -1	p	3
2	2, 1, 0, -1, -2	d	5
3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	f	7

Aatomispektrite peenstruktuuri uurimine näitas, et peale elektronipilvede erinevate mõõtmete, kuju ja erineva paigutuse on elektronidel üksteise suhtes veel üks liikumisvõim - pöörlemine ümber oma telje. Viimast nimetatakse spinniks ja selle väärtust väljendab spinnkvantarv, mis on olenevalt pöörlemisest kellaosuti suunas või vastupidi positiivne või negatiivne. Spinnkvantarvu tähistatakse sümboliga m_s , ning tal võib olla väärtusi $+1/2$ ja $-1/2$.

Seega elektroni olek aatomis on 4 kvantarvuga täielikult määratud: n , l , m_l ja m_s .

1925. a. šveitsi füüsik Wolfgang Pauli sõnastas seaduse, nn. Pauli keeluprintsiibi: ühte energiaolekusse ei mahu rohkem kui üks elektron, s.t. aatomis ei saa olla kahte elektroni, millel kas või kaks kvantarvu oleksid võrdsed. Pauli printsiibist järeldub, et igal orbitaalil võib olla ainult kaks elektroni antiparalleelsete spinnidega.

Näiteks Li aatomi kolme elektroni iseloomustavad järgmised kvantarvud:

$n=l$	$l=0$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$
$n=l$	$l=0$	$m_l = 0$	$m_s = -1/2$
$n=2$	$l=0$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$

Kvantarvude n , l , m_l ja m_s väärtused iseloomustavad vaid ühte elektroni. Mis tahes teise elektroni jaoks peab vähemalt üks kvantarv olema erinev.

6. Aatomi elektronkate ehitus

Elektroni asetust aatomis määravad kolm põhitingimust: minimaalse energia printsiip, Pauli printsiip ja Hundi maksimaalse spinni reegel.

Minimaalse energia printsiibi alusel peab elektronidel aatomis olema minimaalne võimalik potentsiaalne energia. Elektron ei asu kõrgema energiaga orbitaalile enne, kui väiksema energiaga orbitaalid on täidetud.

Vesiniku aatomis on üks elektron, minimaalne energia vastab $1s^1$ olekule, mis ongi vesiniku aatomi elektroniliseks valemiks. Vesiniku aatomi elektronstruktuuri võib väljendada ka skemaatiliselt



Üksik elektron asub esimese kihi s-orbitaalil.

Heeliumi aatomis on kaks elektroni. Pauli printsiibi põhjal mahuvad nad esimese energeetilise taseme s-orbitaalile. Heeliumi aatomi elektroni valem on $1s^2$

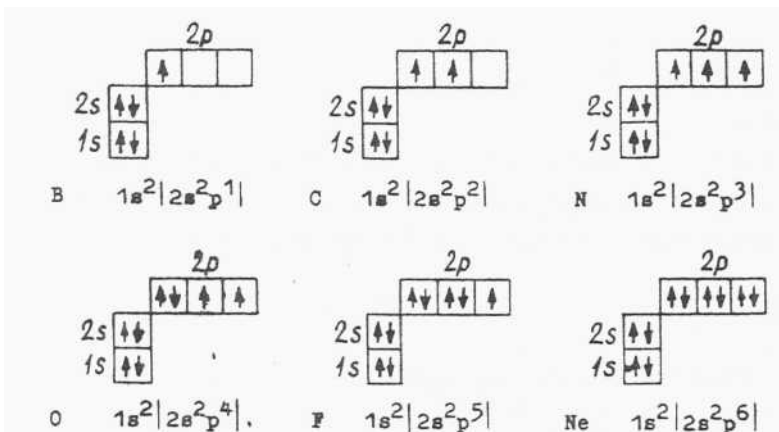


Liitiumi aatomis on kolm elektroni. Kolmas elektron paigutub teise energiataseme s-orbitaalile. Liitiumi aatomi elektronvalem on $1s^2 2s^1$ järgmisel berülliumil $1s^2 2s^2$. H, He, Li ja Be on s-elementid.

Edasi täituvad kolm p-orbitaali, kuhu mahub kuus elektroni, ja perioodilisuse süsteemis järjestuvad kuus elementi - B, C, N, O, F ja Ne. Elemente, mille aatomisstruktuuris täituvad elektronidega p-orbitaalid, nimetatakse p-elementideks.

Hundi reegli kohaselt paigutuvad elektronid samatüübilistele orbitaalidele nii, et elektronide summaarne spinn oleks maksimaalne. See aga tähendab, et samatüübilised orbitaalid täituvad alul ühe ja alles siis teise elektroniga.

Hundi reegli kohaselt täituvad p-orbitaalid järgmiselt:



Iga perioodiga algab uue energiataseme täitumine. Kolmanda perioodi elementide juures täitub kõigepealt kolmanda energiataseme s-orbitaal ja siis kolm p-orbitaali. Kuna 3d-orbitaalid on 4s-orbitaalist suurema energiaga, siis pärast argooni ($Z = 18$) algab neljas periood leelismetall kaaliumiga ($\dots 4s^1$), temale järgneb kaltsium ($\dots 4s^2$). 3d-orbitaalide täitumine algab element skandiumist ($\dots 4s^2 3d^1$).

Elemente, mille aatomites täituvad d-orbitaalid, nimetatakse d-elementideks. Et alates kolmandast energiatasemest on d-orbitaale viis, siis d-elemente on ühes perioodis kümme. Neljandas perioodis on nendeks Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ja Zn. Alates galliumist ($Z=31$) täituvad 4p-orbitaalid, millega lõpeb ka neljas periood.

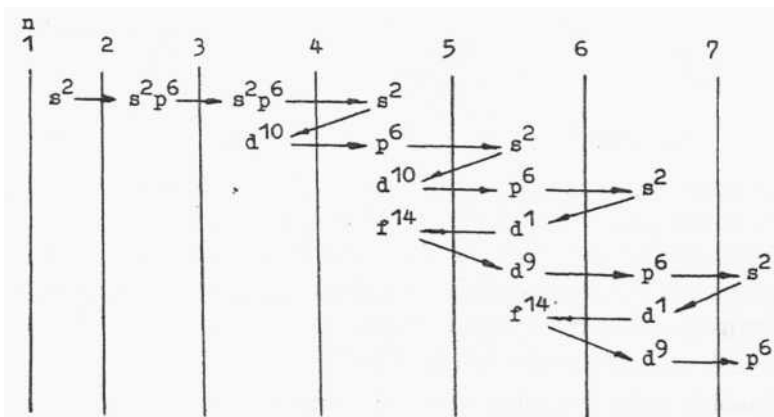
Täiesti analoogiline olukord kordub viiendas perioodis. Orbitaalide täitumise järjekord on $5s^2 4d^{10} 5p^6$. Periood lõpeb väärisgaas ksenooniga ($Z=54$).

Mõnevõrra keerukam on orbitaalide täitumise järjekord kuuendas perioodis. Pärast baariumi 6s-orbitaali täitumist paigutub element lantaani ($Z = 57$) elektron 5d-aatomorbitaale, seejärel algab 14 elemendil ($Z=58-71$) 4f-orbitaalide täitumine. Need 14 elementi on f-elementid ja moodustavad lantanoidide rühma, mis paigutatakse tavaliselt tabeli alla eraldi reana. Kuna nende väline elektronstruktuur on sarnane lantaaniga ($\dots 6s^2 5d^1$), siis keemilised omadused on üksteisele väga lähedased. 4f-orbitaalide täitumise järel jätkub 5d-orbitaalide täitumine. Perioodi lõpetavad p-elementid. Kokkuvõtlikult öeldes täituvad orbitaalid kuuenda perioodi elementide juures järgmiselt $-6s^2 5d^1 4f^4 5d^9 6p^6$.

Samas järjekorras täituvad orbitaalid seitsmendas perioodis- $7s^26d^15f^46d^97p^6$. Seitsmenda perioodi f-elemente nimetatakse aktiivideks.

Orbitaalide täitumise järjekord aatomis on esitatud joonisel 3.

Elementide perioodilisuse süsteemis moodustavad s- ja p-elementid peaarühmad, d-elementid aga kõrvalrühmad. Elektronilises valemis



Joonis 3. Orbitaalide elektronidega täitumise järjekord.

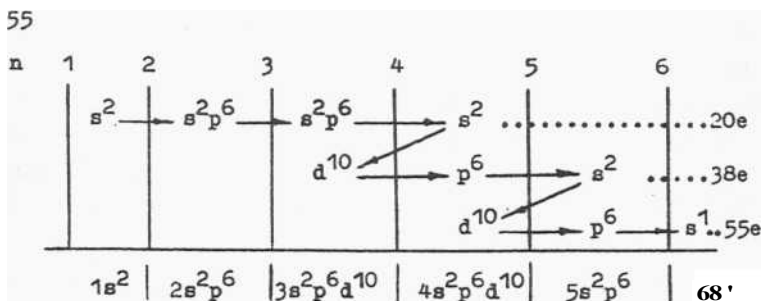
määrab välises energiatasemes olevate s- ja p-elektronide summa rühma numbrit. Näiteks väävliatomi välises kihis on kuus elektroni ($3s^2 3p^4$) ning ta kuulub VI rühma, kaltsium ($4s^2$) asub aga II rühmas jne.

d-elementidel võetakse arvesse nii välise energiataseme s-elektronid kui eelviimase energiataseme d-elektronid. d-elementid algavad kolmandast kõrvalrühmast ja tema esimesed 8 liiget hõlmavad rühmi kolmandast kuni kaheksandani (igas kaheksandas rühmas on kolm d-elementi), d-elementid lõpevad I ja II kõrvalrühma elementidega. Nii on skandium ($4s^23d^1$) III rühma, mangaan ($4s^23d^5$) VII rühma element. Tsingiaatomil ($4s^23d^{10}$) on d-orbitaalid täielikult elektronidega täidetud, välisel s-orbitaalil on kaks elektroni. Ta kuulub II rühma. Vase ($4s^13d^{10}$), hõbeda ($5s^14d^{10}$) ja kulla ($6s^15d^{10}$) välisel kihil on üks elektron ja nad kuuluvad esimesse rühma.

Teades orbitaalide elektronidega täitumise järjestust, võime igale

elemendile koostada elektronilise valemi ja määrata paiknevuse perioodilisuse süsteemis.

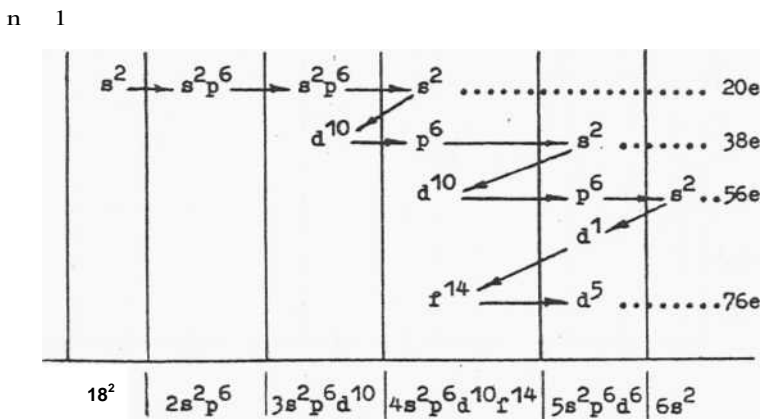
Näide 1. Määrata 55. järjenumbriga elemendi asukoht perioodilisuse süsteemis ja iseloomustada seda.



See element on tseesium ja asub VI perioodi I rühmas. Ta on s-element ja järelikult leelismetall, maksimaalne oksüdatsiooniaste on I, moodustab oksiidi M_2O , mis annab tugeva aluse veega reageerimisel.

Näide 2. Iseloomustada elementi 76. järjenumbriga.

76



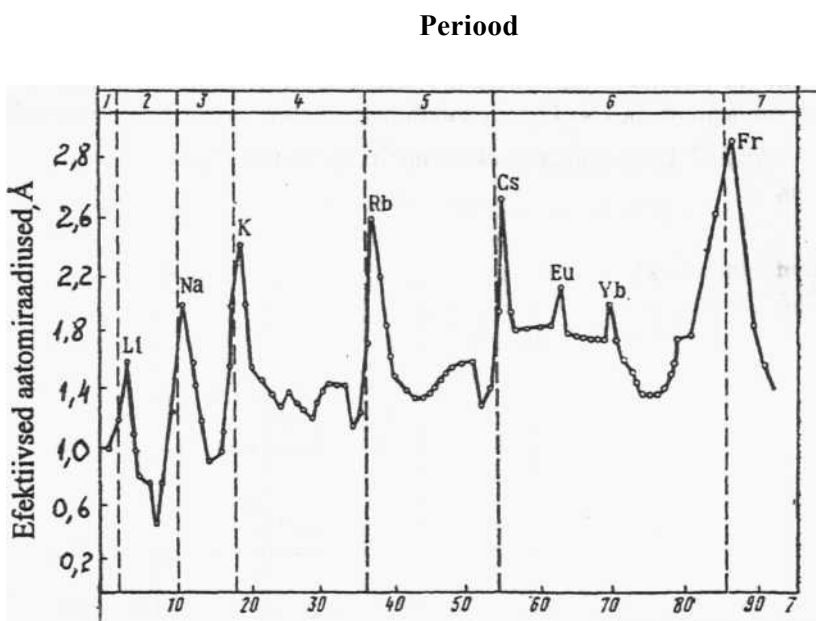
Element asub VI perioodi VIII kõrvalrühmas ($s + d$ elektronide summa). Kuna kõik d-elementid on muutliku oksüdatsiooniastmega

metallid, siis osmiumi maksimaalne oksüdatsiooniaste võib olla kaheksa.

7. Aatomi- ja iooniraadiused

Kvantmehaanika seisukohalt puuduvad aatomil kindlad mõõtmed: tuumasid ümbritsevad elektronipilved on hajuvad. Kuna ei ole võimalik määrata aatomi absoluutseid mõõtmeid, siis eksperimentaalselt saadakse aatomituumade vaheline kaugus difraktsiooniliste uurimismeetoditega (röntgenograafia, elektronograafia ja neutronograafia). Difraktsioonipiltide dešifreerimine võimaldab kindlaks määrata kristallivõre parameetrid, tuumadevahelised kaugused ja osakeste raadiused. Sääraselt mõõdetud raadiusi nimetatakse efektiivseteks.

Aatomiraadiused muutuvad perioodilisuse süsteemis perioodiliselt (joon. 4). Perioodi piires tuumalaengu suurenemise tõttu aatomiraadiu-



Joonis 4. Efektiivsete aatomiraadiuste sõltuvus elemendi järjenumbri.

sed vähenevad, sest neil täitub elektronidega väline energiatase, tuur malaengu suurenemisega tõmmatakse välised elektronid tuumale üha lähemale. Suurte perioodide d- ja f-elementidel vähenevad raadiused sujuvamalt. Nende elementide puhul täituvad elektronidega sisemised d- või f-orbitaalid, need ekraniseerivad tuumalaengut ja viimase mõju väliste elektronidele on väiksem. Aatomiraadius muutub vähem. Seda nähtust nimetatakse vastavalt d- või f-kontraktsiooniks.

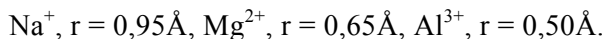
Alarühma p-elementid			Alarühma d-elementid		
Element	Aatomi- number	Aatomi- raadius, Å	Element	Aatomi- number	Aatomi- raadius, Å
As	33	1,48	V	23	1,34
Sb	51	1,61	Nb	41	1,45
Bi	83	1,82	Ta	73	1,46

Arseeni alarühmas suureneb aatomiraadius üleminekul arseenilt vismutini 0,34 Å, vanaadiumi alarühmas vanaadiumilt tantaalini aga kõigest 0,12 Å.

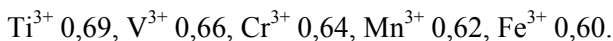
Iooniraadiused erinevad tunduvalt aatomiraadiustest. See on tingitud tuuma-ja elektronipilvede laengute tasakaalustamatusest. Perioodi piires on katiooni raadius väiksem aniooni raadiusest:



Iooniraadius väheneb katiooni laengu suurenemisega perioodi piires :



Ühesuguse ioonilaenguga d-elementide iooniraadiused on perioodi piires vähemuutuvad:



8. Ionisatsioonenergia. Elektronafiinsus. Elektronegatiivsus

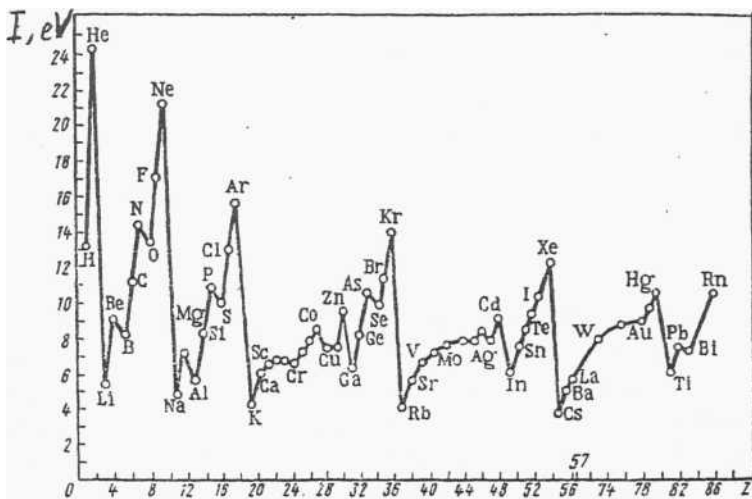
Elementide keemiline aktiivsus on seotud aatomite võimega loovutada või siduda elektrone. Keemilise aktiivsuse kvantitatiivseteks näitajateks on ionisatsioonenergia ja elektronafiinsus.

Ionisatsioonenergia I nimetatakse energiat, mis on vajalik elektroni eemaldamiseks ergastamata aatomist:

$$E^{\circ} + I = E^{+} + e. \quad (16)$$

Elektroni eemaldamise järel muutub aatom positiivselt laetud iooniks. Ionisatsioonenergia väljendatakse kilodžaulides mooli (kJ/mol) või elektronvoltides aatomi kohta (eV/aatom). Ionisatsioonenergia väärtus eV/aatomi kohta on arvuliselt võrdne ionisatsioonipotentsiaaliga. Ionisatsioonipotentsiaal on potentsiaali väärtus, millega tuleb kiirendada vaba elektroni, et ta pörkel aatomiga lööks seal välja elektroni. I väärtus iseloomustab elementide metallilisi omadusi. Mida väiksem on I väärtus, seda nõrgemini on elektron seotud tuumaga ja seda tugevamini avalduvad elemendi metallilised omadused. Ionisatsioonenergia sõltub eelkõige aatomi raadiusest. Aatomi raadiuse suurenedes väheneb ionisatsioonenergia. Suurema aatomi raadiuse puhul asuvad välisel energiatasemel olevad elektronid tuumast kaugemal ning nende kõrvaldamiseks tuuma mõjusfäärist kulub vähem energiat. Näiteks liitiumi aatomis on kaks energiataset, $I_1 = 5,39$ eV, tseeriumi aatomis on kuus energiataset ja tema $I_1 = 3,89$ eV. Kokkuvõttes võime öelda, et pearühmade elementide metallilisus kasvab, liikudes rühmast ülevalt alla. Rühmades, mis on moodustunud d-elementidest, on muutus vastupidine. Näit. V aatomi $I_1 = 6,74$ eV, Ta aatomi $I_1 = 7,88$ eV. See on seletatav tuumalaengu suureneva mõjuga väliskihi elektronidele d-elementide juures.

Perioodi piires energiatasemete arv ei muutu. Näit. 3-nda perioodi elementidel on 3 energiataset jne. Liikudes perioodi alustavalt s-elementidelt - leelismetallilt - perioodi lõpetava p-elementi - vääriskaasi suunas, suureneb tuumalaeng - Z . Tuumalaengu suurenemisega tõmmatakse energiatasemed aatomituumale lähemale, vähenevad aatomiraadiused. Aatomiraadiuste vähenemisega suureneb aga I ja koos sellega ka elementide mittemetallilised omadused. I väärtuste kasvule avaldavad mõju ka elektronide omavahelised jõud aatomis, mis ongi põhjuseks,



Joonis 5. Elemendi ionisatsioonenergia sõltuvus tema järjenumbrist.

miks ionisatsioonenergia ei suurene pidevalt, vaid kohati hüppeliselt. Ionisatsioonenergia muutust perioodide, aga ka rühmade piires iseloomustab joonis 5.

Igal aatomil on niipalju ionisatsioonenergiaid, kui palju on temas elektrone. Seejuures iga järgnev I on eelmisest suurem - $I_1 < I_2 < I_3 \dots$, sest mida positiivsem on osakese laeng, seda suuremat energiat on vaja elektroni kõrvaldamiseks tema mõjusfäärist.

Elektronafiinsuseks A nimetatakse energiat, mis eraldub, kui neutraalne aatom E° seob endaga elektroni ja muutub negatiivseks ioniks E^- .

$$E^\circ + e = E^- + A. \quad (17)$$

Ionisatsioonieneigiat väljendatakse kJ/mol või eV/aatomi kohta. Eksperimentaalselt on afiinsuse suurust raskem määrata kui ionisatsioonieneigiat. Seetõttu on nad ka vähem usaldusväärsemad. Olemasolevad andmed näitavad, et nii perioodides kui ka rühmades muutub aatomite

elektronafiinsuse väärtus täiesti seaduspäraselt: suureneb perioodides vasakult paremale ja väheneb rühmades ülalt alla. Mida suurem on elektronafiinsus, seda mittemetallilisem on element, seda tugevamini avalduvad tema oksüdeerivad omadused.

Et otsustada, kas elemendi aatom kergemini loovutab või seob elektrone, tuleb arvestada nii ionisatsioonienergiat kui ka elektronafiinsust. Elektronegatiivsus (EN) on ionisatsioonienergia ja elektronafiinsuse poolsumma.

$$EN = \frac{I + A}{2} \quad (18)$$

Mugavuse huvides kasutatakse elektronegatiivsuse suhtelisi ühikuid. Suhtelise elektronegatiivsuse skaala ühikuks on voetud liitiumi elektronegatiivsus. Teiste elementide elektronegatiivsused on saadud nende elektronegatiivsuste absoluutväärtuste jagamisel liitiumi elektronegatiivsusega. Mida väiksem on elemendi elektronegatiivsus, seda tugevamini avalduvad tema metallilised omadused. Elektronegatiivsuse suurenemisega kaasneb mittemetalliliste omaduste tugevnemine. Nagu tabelist (1) selgub, on kõige aktiivsemad metallid. I rühmas ja kõige aktiivsemad mittemetallid VII rühmas. Elektronegatiivsused on edukalt kasutatavad keemilise sideme omaduste iseloomustamiseks.

Tabel 1

Mõningate elementide elektronegatiivsused

H - 2,1						
Li - 1,0	Be - 1,5	B - 2,0	C - 2,6	N - 3,1	O - 3,5	F - 4,0
Na - 0,9	Mg - 1,2	Al - 1,5	Si - 1,9	P - 2,2	S - 2,6	Cl - 3,2
K - 0,8	Ca - 1,0		Ge - 2,0	As - 2,1	Se - 2,5	Br - 2,9
Cs - 0,7	Sr - 1,0		Sn - 1,7	Sb - 2,0	Te - 2,2	I - 2,6
	Ba - 1,0		Pb - 1,6			

II. KEEMILINE SIDE

Õpetus keernilisest sidemest on keemia sõlmküsimus. Kui ei tunta aatomitevahelist vastastikust mõju aines, ei saa mõista keemiliste ühendite mitmekesisuse põhjusi, nende tekkemehhanismi, koostist, struktuuri ega reaktsioonivõimet.

Esimesed kvalitatiivsed kujutlused keemilise sideme moodustumisest tekkisid pärast Bohri aatomimudeli loomist ja nad pärinevad 1916.a. W. Kosselilt ja G. Lewisilt. Nende teoorias oli keemilise sideme kandjaks kahest elektronist koosnev elektronipaar, mis seob erinevaid aatomeid molekulis. Elektronipaaride moodustumisega kaasneb ka laengute ülekandumine ühelt aatomilt teisele. Keemilisel sidemel on elektriline iseloom.

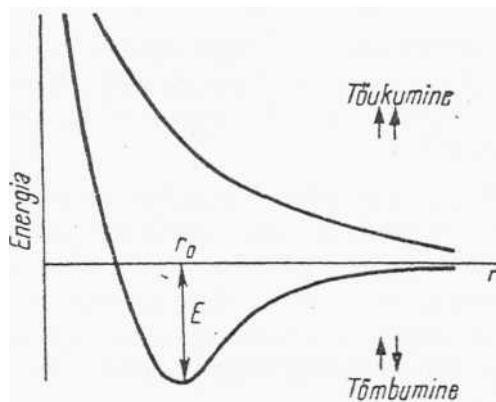
Eristatakse mitmesuguseid sidemetüüpe: kovalentset, ioonilist, koordinatiivset, metallilist ja vesiniksidet

1. Keemilise sideme tekkemehhanism

Molekuli tekke põhjuseks aatomitest on süsteemi energia vähenemine. Seda vähenemist iseloomustab potentsiaalse energia kõver (joonis 6). Vaatleme keemilise sideme moodustumist vesiniku molekuli tekke näitel.



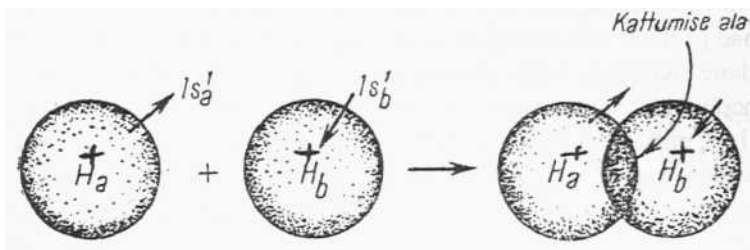
Kui vesiniku aatomid asuvad üksteisest lõpmata kaugel, siis aatomite tuumad ja elektronid ei mõjuta teineteist ja potentsiaalne energia on nullilähedane. Kauguse vähenemisega aatomite vahel hakkavad toimima tõmbejõud ühe aatomi tuuma ja teise aatomi elektroni vahel ($H_a - 1s_b$ ja $H_b - 1s_a$), mille tulemuseks on potentsiaalse energia vähenemine ($E < 0$). See vähenemine toimub ainult teatava piirini. Aatomituumade edasisel lähenemisel toimivad tuumadevahelised tõukejõud ($H_a - H_b$) ning potentsiaalne energia suureneb ($E_p > 0$). Aatomituumade vahelist kaugust r_0 , kus tõmbejõud on tasakaalustatud tõukejõududega, nimetatakse keemilise sideme pikkuseks. Sellel kaugusel on süsteemi potentsiaalne energia minimaalne ja tekkinud molekul stabiilses seisundis. Kahest vesiniku aatomist koosneva süsteemi potentsiaalse energia olenevust tuumadevahelisest kaugusest iseloomustab joonis 6.



Joonis 6. Kahest vesiniku aatomist koosneva süsteemi potentsiaalse energia muutumine sõltuvalt tuumade kaugusest.

H_2 molekuli moodustumisel kattuvad aatomite elektronorbitaalid ning moodustuvad kaheelektronilised pilved (joonis 7). Selle tulemusena suureneb märgatavalt negatiivse laengu tihedus tuumadevahelisel alal, mille tulemuseks on keemilise sideme tekkimine ja energia eraldumine.

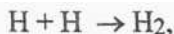
Kui aga elektronidel on päriparalleelsed spinnid, siis elektronipaari moodustumine ei ole võimalik, aatomorbitaalid ei kattu ja molekuli ei moodustu.



Joonis 7. Elektronipilvede kätumine vesiniku molekuli moodustumisel.

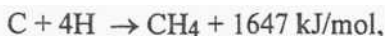
2. Keemilise sideme energia ja pikkus

Põhilised sidet iseloomustavad parameetrid on tema energia, pikkus ja suunalisus. Keemilise sideme energiat mõõdetakse kilodžaulides mooli kohta. See on aatomitest molekuli tekkimisel eralduv energia. Näiteks H-H sideme energia vesiniku molekulis (H_2) on 435 kJ/mol. See tähendab, et kui moodustub 1 mool molekulaarset vesinikku võrrandi järgi



eraldub 435 kJ. Samasugust energiahulka on vaja 1 mooli vesiniku lõhustamiseks aatomiteks.

Paljuaatomilistes molekulides kasutatakse sideme keskmise energia mõistet. Näiteks



C-H ja O-H sidemete keskmised energiad on $1647:4 = 412$ kJ/mol ja $924:2 = 462$ kJ/mol. Keemilise sideme pikkuseks nimetatakse tuumadevahelist kaugust molekulis. H_2 molekulis on sideme pikkus $r_0 = 0,74$ Å. Tavaliselt on keemilise sideme pikkus molekulides 1-2 Å. Näiteks alkaanide molekulides on sideme C-C pikkus 1,54-1,58 Å vahel. Kaksik- või kolmiksidemete korral aga väiksem, näit. -C = C- pikkus on 1,20 Å.

Üldreeglina on keemilise sideme pikkus seda väiksem ja sidemeenergia seda suurem, mida ulatuslikum on sidet moodustavate orbitaalide käitumise aste. Viimane omakorda sõltub elektronipilvede mõõtmetest, tihedusest, kujust ning käitumise viisist. Reas $H_2 - Li_2 - Na_2$ suurenevad käituvate orbitaalide mõõtmed, vähenevad aga elektronipilvede tihedused ja kattumisaste ning seetõttu ka sideme püsivus.

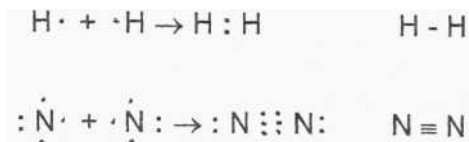
	H_2	Li_2	Na_2
Sideme pikkus, Å	0,74	2,67	3,08
Sideme energia, kJ/mol	435	104.6	71.1

3. Kovalentne side

Kovalentse sideme kirjeldamiseks molekulis kasutatakse tänapäeval valentssidemete ja molekuloorbitaalide teooriat (uuem). Nende teooriate väljaarendamisel on olnud suured teened L. Pauligil (valentssidemete teooria) ja R. Mullikenil (molekuloorbitaalide teooria). Kovalentne side on kõige tüüpilisem keemilise sideme liik.

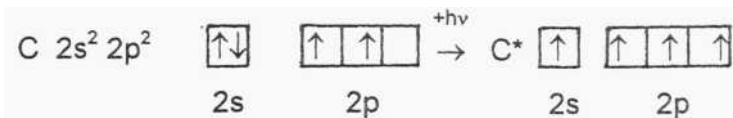
3.1. Valentssidemete teooria (VS)

Valentssidemete teooria (nimetatakse veel ka elektronpaaride teooriaks) aluseks on väide, et aatomitevaheline side molekulis tekib elektronpaaride abil. Keemilise sideme moodustamisel osalevaid paaristumata elektrone nimetatakse valentselektronideks. Pearühma elementidel (s- ja p-elementidel) on nendeks välise kihi s- ja p-elektronid, kõrvalrühma elementidel (d-elementidel) aga välise kihi s-elektronid ja eelviimase kihi d-elektronid. Üldjuhul määrab elemendi valentsi sidemete moodustamisest osavõtvate valentsorbitaalide üldarv ehk, teisiti öeldes, valents näitab sidemete arvu, mille abil aatom on seotud teiste aatomitega. Näitena toome vesiniku ja lämmastiku molekulide tekkimise skeemid:

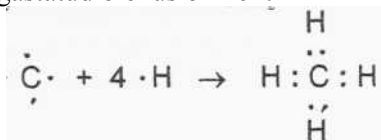


Struktuurvalemites vastab igale elektronpaarile üks side. Vesiniku valents on üks, lämmastikul aga kolm.

Paljudel juhtudel suureneb paaristumata elektronide arv aatomi ergastamisel, koos sellega ka sidemete moodustamisel osalevate orbitaalide arv. Ergastamata olekus on süsiniku aatomis kaks paaristumata elektroni ($2s^2 2p^2$) ja süsiniku valents normaalolekus on kaks. Aatomi ergastamisel tekib süsiniku aatomis neli paaristumata elektroni ($2s^1 2p^3$).

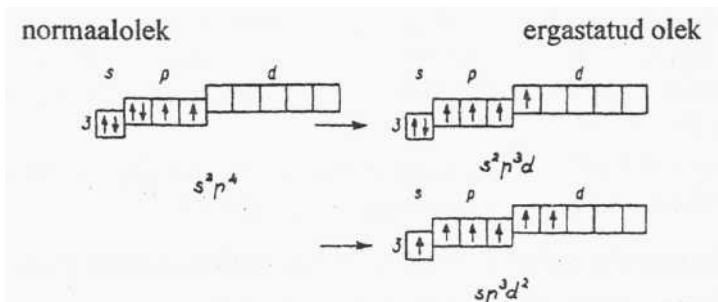


Seetõttu võib süsiniku aatom moodustada neli sidet ja süsiniku valents aatomi ergastatud olekus on neli.



II perioodi elementide aatomite maksimaalne valents on neli.

III perioodi elementide valentselektronid asuvad kolmandal energiatasemel ja valentsorbitaalideks on 3s-, 3p- ja 3d-orbitaalid. Seega on III perioodi elementide aatomitel ergastumise võimalused suuremad, sest s- ja p-orbitaalidelt ergastuvad elektronid vakantsetele d-orbitaalidele. Näiteks väävli aatomis on võimalik kaks ergastumise juhtu. Normaalolekus ($3s^2 3p^4$) on väävel kahevalentne ja see olek realiseerub sulfiidides (H_2S jt), $s^2 p^3 d^1$ -ergastuse puhul on aatomis neli paaristumata elektroni ja väävel esineb ühendis neljavalentsena nagu sulfitites (H_2SO_3 jt), $s^1 p^3 d^2$ -ergastuse puhul on aatomis kuus paaristumata elektroni, mille tulemuseks on sulfaatide (H_2SO_4 jt) moodustumine, kus väävel on kuuevalentne.



Aatomite ergastamiseks on vaja kulutada energiat. Ergastumine on võimalik üksnes energiakulu kompenseerimisel uute sidemete tekkel eralduva energiaga.

Kovalentse sideme omadused olenevad sellest, kas on omavahel ühinenud sama või eri elementide aatomid. Ühesugustest aatomitest koosnevates molekulides H_2 , Cl_2 , F_2 jt. on elektronipaari tõenäosim asukoht tuumasid ühendava sirge keskspaik, kus elektronipilve tihedus

on suurim ja ta jaotub sümmeetriliselt mõlema tuuma suhtes molekulis. Niisugust keemilist sidet nimetatakse mittepolaarseks.

Side eri elementide aatomite vahel on alati polaarne. Seda põhjustavad aatomite erinevad mõõtmed ja erinev elektronegatiivsus. Siduv elektronipaar on nihutatud elektronegatiivsema elemendi aatomi suunas. Näiteks HCl molekulis on siduv elektronipaar nihutatud kloori kui elektronegatiivsema aatomi suunas:



Seetõttu on vesiniku aatom HCl molekulis polariseeritud positiivselt, kloori aatom aga negatiivselt. Vesiniku aatomi efektiivne laeng $\delta_{\text{H}} = +0,2$, kloori aatomi efektiivne laeng $\delta_{\text{Cl}} = -0,2$ elektroni laengut. Seega side HCl molekulis on 20% ulatuses iooniline ja 80% ulatuses kovalentne.

Kvantitatiivselt iseloomustab keemilise sideme polaarsust sideme dipoolmoment μ .

$$\mu = l \cdot \delta,$$

kus l on positiivse ja negatiivse laengukeskme vaheline kaugus molekulis, mida nimetatakse dipooli pikkuseks, δ aga vastav efektiivne laeng. Dipooli pikkus on aatomi läbimõõduga samas suurusjärgus (10^{-10} m), elektronilaeng aga $1,6 \cdot 10^{-19}$ kulonit. Seetõttu on dipoolmoment suurusjärgus $10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$.

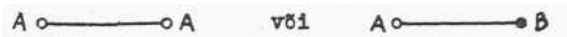
Arvu $1/3 \cdot 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$ nimetatakse Debay ühikuks (D). Kovalentsete molekulide dipoolmoment on vahemikus 0 kuni 4D.

3.2. Kovalentse sideme suunalisus. Hübridisatsiooniteooria

Sideme suunalisus on kovalentse sideme tähtsamaid omadusi, mis oleneb molekuli moodustavate aatomite arvust, valentsorbitaalide tüübist ja nende ruumilisest orientatsioonist. Sideme tekkimisel kattuvad valentsorbitaalid alati nii, et kattumispiirkond oleks võimalikult suur. See tagab suurima elektrontiheduse tuumade vahel ja tugevaima keemilise sideme.

Vaatleme lähemalt keemilise sideme suunalisust eri molekulide juures.

Kaheaatomilised molekulid moodustuvad kahest sama elemendi aatomist - AA-tüüp (H_2 , Cl_2 , N_2) või kahest eri elemendi aatomist – AB-tüüp (HCl , HF). Kaheaatomilistes molekulides esineb vaid lineaarne side:



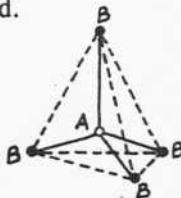
Kolmeaatomilistes molekulides (AB_2) paiknevad aatomid lineaarselt või teatud nurga all:



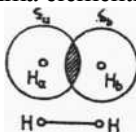
Nelja-aatomilistes molekulides (AB_3) paiknevad aatomid tasapinnaliselt kolmnurksena või püramiidina:



Viieaatomilised molekulid (AB_4) moodustavad ruumilise tetraeedri, kus aatom A asub tetraeedri keskel ja temast võrdsel kaugusel tetraeedri nurkades asuvad B-aatomid.



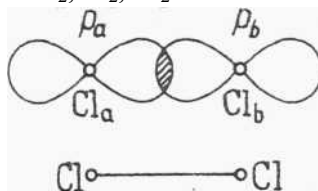
Kaheaatomilistes molekulides moodustavad keemilise sideme paaristumata s- ja p-elektronid. Side tekib vastavate orbitaalide kattumisel. Perioodilise süsteemi I A-rühma elementidel kattuvad s-orbitaalid.



Taoline side tekib molekulide H_2 , Li_2 , Na_2 jt. moodustamisel.

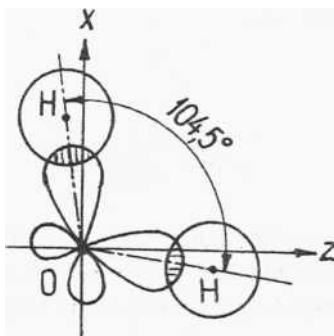
VII A-rühma elementidest moodustatud molekulid on samuti AA-tüüpi, kuid nendes kattuvad sideme tekkimisel p-orbitaalid .

Taoline side tekib F_2 , Cl_2 , Br_2 molekulide moodustumisel.



AB-tüüpi molekulide moodustumisel kattuvad ühe elemendi s-orbitaal ja teise elemendi p-orbitaal ning keemiline side tekib s- ja p-orbitaalide elektronipilvede käitumisest (HF , HCl , HBr).

VI A-rühma elemendid (O , S , Se jt.) moodustavad vesinikuga AB_2 -tüüpi molekule - H_2O , H_2S , H_2Se jt., sidemetevaheline nurk peaks teoreetiliselt olema 90° , sest sidemete moodustumisel kattuvad kaks teineteise suhtes risti olevat p-orbitaali vesiniku aatomite s-orbitaaliga. Tegelikult on valentsnurk suurem - H_2O molekulis $104,5^\circ$, H_2S molekulis 92° , H_2Se molekulis 91° ja H_2Te molekulis 90° . Nurga suuremine on tingitud sidemete polaarsusest, kuna sidet moodustav elektronpaar on nihkunud hapniku, väävli ja seleeni kui elektronegatiivsema



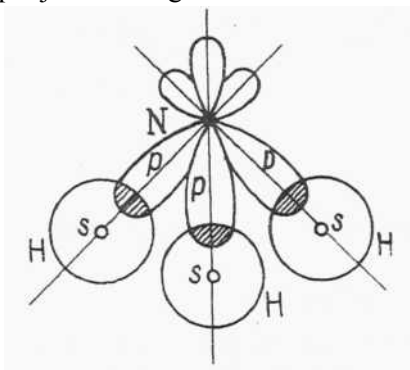
Joonis 8. Elektronipilvede kattumine H_2O molekulis.

elemendi aatomi poole. Selle tulemusena tekivad tõukejõud positiivse laengu saanud vesiniku aatomite vahel molekulis ja valentsnurk suureneb (joonis 8).

H_2S ja H_2Se molekulides on vesiniku aatomitevahelised tõukejõud väiksemad, kuna väävli ja seleeni suuremate aatomiraadiuste tõttu on nendes ühendites elemendi ja vesiniku vahelised sidemed väiksema polaarsusega ning vesiniku aatomitevahelised kaugused suuremad.

V A-rühma elementidel on kolm paaristumata p-elektroni, mille orbitaalid on orienteeritud x-, y-, z-telje suunas ja osalevad keemiliste sidemete moodustamisel.

Näiteks ammoniaagi molekulis (joonisel 9) on püramiidi tipus lämmastiku aatom ja põhja kolmnurga moodustavad vesiniku aatomid.



Joonis 9. Elektronipilvede kattumine NH_3 molekulis.

NH_3 molekulis on valentsnurgad suuremad kui 90° ja sidemetevaheline nurk $107,3^\circ$ samal põhjusel kui H_2O molekulis.

Hübriidsed sidemed

Hübriidiseerumise teooria rajajaks oli Ameerika teadlane L. Pauling. Kui sidemete moodustamisel aatomis osalevad eri tüüpi orbitaalid, siis nad eelkõige hübriidiseeruvad, sidemete moodustamisel osalevad hübriidorbitaalid.

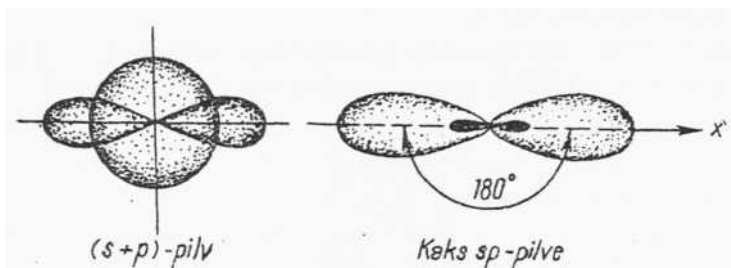
II A-rühma elemendid moodustavad lineaarseid kolmeaatomilisi molekule AB_2 . Vaatleme $BeCl_2$ molekuli moodustumist. Normaalkeskkonnas Be aatomi väliskihis on kaks elektroni $-2s^2$, paaristumata elekt-

rone ei oleja valents on null. Kuna teises elektronkihis on vabu p-orbitaale, siis on võimalik ergastamine ning paaristumata elektronide teke



ja berülliumi aatom ergastatud olekus on kahevalentne.

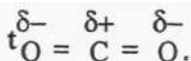
Ühe s- ja ühe p-orbitaali liitumisel tekib kaks väljavenitatud kujuga hübriidorbitaali (sp-hübriidisatsioon), mis asuvad teineteise suhtes 180° nurga all (joonis 10).



Joonis 10. Elektronipilvede asetus sp-hübriidisatsioonil.

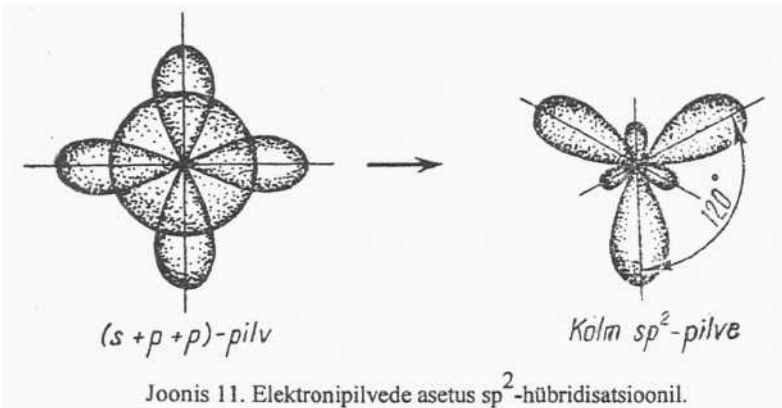
Seetõttu on BeCl_2 molekul lineaarne.

Kuigi üksikside Cl - Be on polaarne, on molekul mittepolaarne. Dipoolmoment on vektoriaalne suunis. Et BeCl_2 molekulis dipoolmomentide vektorid on võrdsed ja vastassuunalised, siis nende summa on null. Samal põhjusel cm mittepolaarne CO_2 molekul



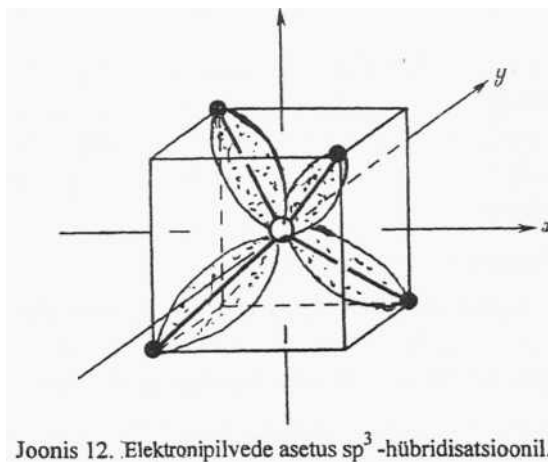
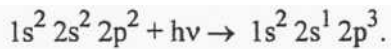
Samasugune olukord on BCl_3 molekuli moodustumisel, kus ergastatud boori aatomi väliskihis on kolm paaristumata elektroni s- ja p-aatomiorbitaalidel – $2s^1 2p^2$. Nende aatomorbitaalide hübriidisatsioonil moodustuvad kolm sarnast sp^2 -hübriidset orbitaali, mis moodustavad üksteise suhtes nurga 120° ja asuvad ühel tasapinnal (joonis 11).

Kuigi üksiksidemed Cl-B on polaarsed, on molekul terviklikult mittepolaarne.



Sarnaselt nelja-aatomilisi molekule AB_3 moodustavad kõik III A-rühma elemendid.

IV A-rühma elemendid moodustavad viieaatomilisi molekule AB_4 . Nende aatomite (C, Si, Ge) väliskihis on ergastatud olekus neli paarisumata elektroni s- ja p-orbitaalidel – s^1p^3 , mis hübridiseerudes moodustavad neli ühesugust sp^3 -hübriidset orbitaali ja on ruumiliselt üksteise suhtes orienteerunud $109^\circ 28'$ nurga all ning suunatud tetraeedri tippudesse.



Kuna tetraeeder kuulub kuubilisse süsteemi, siis on hübriidorbitaalide orientatsiooni kõige ülevahtlikum kujutada kuubis (joonis 12).

Kuubi keskpunktis asub IV A-rühma element. Tema hübriidorbitaalid on suunatud ülemise ja alumise tahu ristuvate diagonaalide otspunktide suunas. sp^3 -hübriidatsioon esineb CH_4 , CCl_4 , $SiCl_4$, NH_4^+ molekulides ja ioonides. Vaatamata üksiksidemete polaarsusele, on nende molekulid ja ioonid mittepolaarsed.

Parema ülevaate saamiseks on eeltoodud andmed molekuli ehituse, sideme tüübi ja valentsnurkade kohta esitatud tabelis 2.

Tabel 2

Molekuli kuju, sidemete tüübid ja valentsnurgad molekulis

Elemendi rühm	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Sidet moodustavadelektronid aatomis A	s	sp	sp^2	sp^3	p^3	p^2	P
Molekuli tüüp	AB	AB_2	AB_3	AB_4	AB_3	AB_2	AB
Vastav ühend	HF	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NH_3	H_2O	ClF
Molekuli kuju	lineaarne	lineaarne	kolmnurkne	tetraeeder	püramiid	nurkne	lineaarne
Valentsnurk		180°	120°	$109^\circ 28'$			

Tabelist on näha, et hübriidne side tekib juhul, kui sideme moodustamisest võtavad osa ühe aatomi elektronid erinevatelt aatomorbitaalidelt. Perioodilisuse süsteemi d- ja f-elementidel osalevad hübriidatsioonist ka d- ja f-orbitaalid ja neid sidemetüüpe vaatleme kompleksühendite juures.

3.3. Molekuloorbitaalide teooria (MO)

Eeltoodud valentssidemete teooriaga ei saa seletada keemilise sideme teket ega molekuli ehitust kõikides molekulides, näiteks keemilise sideme moodustumist mitte elektronipaari, vaid ühe elektroni poolt. Kõige lihtsam näide on vesiniku molekulioon H_2^+ , mis koosneb

kahest prootonist ja ühest elektronist. Sellise molekulooni olemasolu on tõestatud ja see on küllaltki püsiv süsteem. Kuna selles ühendis on ainult üks elektron, siis tuleb järeldada, et selles molekulis eksisteerib ühe elektroniline side. Ka mitmed lihtsad molekulid sisaldavad paaristumata elektrone (NO, NO₂, ClO₂, O₂ jt.). Hapniku aatomis on kaks paaristumata elektroni ja valentssidemete teooria järgi peaks hapniku molekul moodustuma kahe elektronpaariga ja sellest tulenevalt peaks hapniku molekul olema diamagnetiliste omadustega. Tegelikult on ta paramagnetiliste omadustega, mis eeldab paaristumata elektronide olemasolu hapniku molekulis. Seega valentssidemete teooria ei võimalda keemilise sideme teket seletada ka hapniku molekulis.

Nende küsimuste lahendamiseks püüti täiustada arvutusmeetodeid. Kõige viljakamaks osutus molekulorbitaalide teooria (MO).

MO-teooria järgi vaadeldakse molekuli kui ühist tervikut, kus kõik elektronid on ühised kogu molekulile. Nii nagu igale elektronile aatomis vastab aatomorbitaal (AO), vastab temale molekulis molekulorbitaal (MO). Aatomorbitaale tähistatakse tähtedega s, p, d, f..., molekulaarorbitaale aga kreeka tähtedega σ , π , δ , φ . Keemilise sideme kirjeldamiseks MO-teooria järgi vaadeldakse elektronide jaotust molekulis.

Erinevalt aatomorbitaalidest on molekulorbitaalid mitmetsentrilised. Seetõttu on nende kuju keerukam. Molekuli moodustumisel kujunevad aatomorbitaalid ümber molekulorbitaalideks. Et aatomorbitaalid võiksid tekkida molekulorbitaalid, peavad olema täidetud järgmised tingimused: aatomorbitaalide energia peab olema lähedase väärtusega, orbitaalid peavad küllaldaselt kattuma.

Molekulaarorbitaalide saamiseks kasutatakse aatomorbitaalide lineaarse kombinatsiooni (AOLK) meetodit. Selle meetodi järgi tekivad aatomorbitaalide liitumisel siduvad MO-d, lahutamisel aga lõdven-davad MO-d. Aatomorbitaalidel paiknenud elektronid siirduvad üle molekulorbitaalidele.

Sidemete üldarvu n molekulis arvutatakse valemist:

$$n = \frac{(\text{Elektronide arv siduvatel MO-del}) - (\text{Elektronide arv lõdvendavatel MO-del})}{2}$$

2

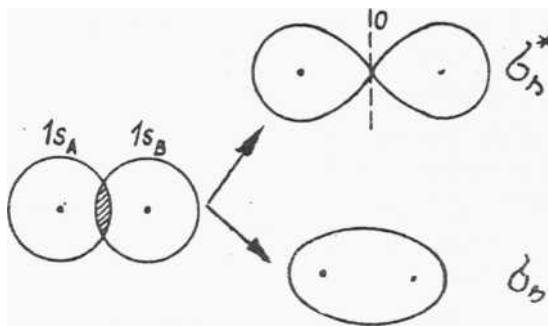
Molekuloorbitalide teooria võimaldab seletada ainete magnetilisi omadusi. Ained jaotatakse nende käitumise järgi magnetväljas diamagnetilisteks ja paramagnetilisteks. Diamagnetiliste ainete molekulides ei ole paardumata elektrone. Nad avaldavad neid läbivale magnetväljale suuremat takistust kui vaakum ja seetõttu magnetväli tõukab neid endast välja. Diamagnetilised on H_2 , N_2 , Ar, CO_2 , vesi, alkoholid, NaCl, KCl jne.

Paramagnetilisi aineid, vastupidi, läbib magnetväli paremini kui vaakumit, seetõttu püüab magnetväli neid endasse tõmmata. Paramagnetilised on ained, mille molekulides on paaristumata elektrone. Paramagnetilised ained on H_2^+ , NO, NO_2 , O_2 , ClO_2 , enamik d- ja f-elementide ühendeid.

Siduvad ja lõdvendavad MO-d

Lihtsaimad homöonukleaarsed molekulid moodustavad I perioodi elemendid: vesinik ja heelium. Mõlema aatomitel on üks valentsorbitaal - 1s. Molekuli moodustumisel kahest aatomist MO-teooria järgi tekib nende liitumise ja lahutamise tulemusena üks siduv ja üks lõdvendav MO (joonis 13).

Siduvat MO-i iseloomustab elektronipilve kontsentreerumine tuu-

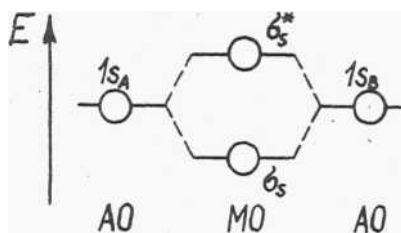


Joonis 13. σ_s - molekuloorbitalide moodustumine aatomorbitaalidest.

$$\psi(\sigma_s) = N(1s_A + 1s_B)$$

$$\psi(\sigma_s^*) = N^*(1s_A - 1s_B)$$

madevahelisse ruumi, mis liidabki aatomi tuumad molekuliks, siit on pärit ka nimetus *siduv*. Aatomorbitaalide käitumisel moodustunud siduval MO-l paiknevate elektronide energia on väiksem molekuli moodustavate aatomite aatomorbitaalidel paiknevate elektronide energiast, kuna elektron või elektronid on mõlema tuuma mõju all. Lõdvendava MO-i puhul elektronipilve tihedus tuumadevahelises osas hõreneb ja kontsentreerub tuumade taha. Seetõttu lõdvendaval MO-l paiknevate elektronide energia osutub suuremaks molekuli moodustavate aatomite AO-del paiknevate elektronide energiast, kuna nad on suhteliselt kaugemal tuumast, võrreldes nende kaugusega tuumast üksikus aatomis. Seega energia diagrammil paikneb siduv MO madalamal ja lõdvendav MO kõrgemal teda moodustavate aatomite AO-dest (joon. 14).



Joonis 14. Siduva ja lõdvendava MO-energia diagramm.

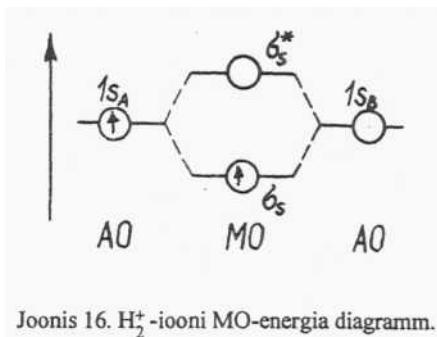
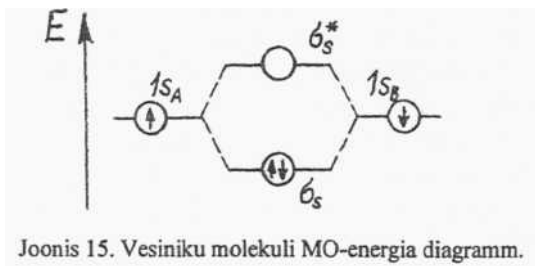
Vesiniku molekul (H_2)

Kuna vesiniku molekulis on siduval MO-l kaks elektroni, siis sidemete arv on üks ja see on σ -side. Vesiniku molekuli elektronivalem on $H_2(\sigma_s)^2$, $E = 435 \text{ kJ/mol}$, $R = 0,74\text{\AA}$. Vesinik on diamagnetiline. Skemaatilisel on vesiniku molekuli diagramm joonisel 15.

Vesiniku molekulioon (H_2^+)

Tekib vesiniku aatomi ja vesinikiooni ühinemisel (joon. 16)

Vesiniku aatomi elektroni paigutamisel σ_s -orbitaalile väheneb süsteemi energia, mis teebki ühinemise võimalikuks. Tekib üheelektroniline side. MO-de teooria erineb VS-teoriast selle poolest, et ka üksikelektronid võivad põhjustada keemilist sidet, mille tulemusena tekivad poolsidemed.



H_2^+ -iooni iseloomustavad parameetrid on $n = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$, $H_2^+(\sigma_s)^1$,
 $E=260\text{kJ/mol}$, $R=1,06\text{\AA}$.

He_2 molekuli ja He_2^+ molekulooni võimalikkusest. Heeliumi aatomis (He) on kaks valentselektroni - $1s^2$. He_2 molekulis tuleb molekulorbi-taalidele paigutada neli elektroni - kaks siduvale σ_s -orbitaalile ja kaks lõdvendavale σ_s^* -orbitaalile. Sel juhul süsteemi energia ei vähene, järelikult ka He_2 molekuli moodustumine pole võimalik. Sidemete arv

$$n = \frac{2-2}{2} = 0 \text{ ja } E = 0.$$

He_2^+ molekuloonis on valentselektronide koguarv kolm, millest kaks on paigutunud siduvale σ_s -orbitaalile ja üks lõdvendavale σ_s^* -orbi-

taalile. Sellise paigutuse puhul energia eraldub ja He^+_2 -iooni moodustumine on võimalik.

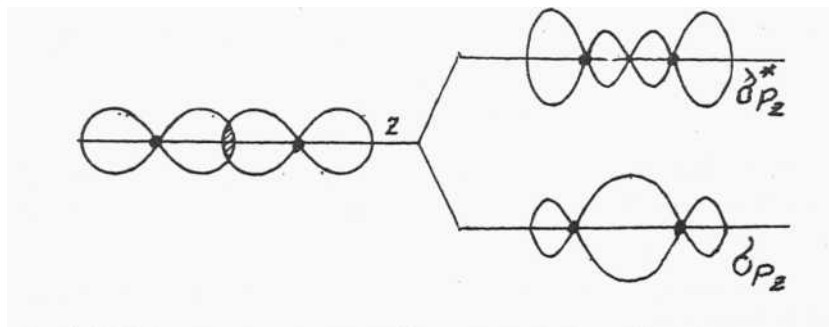
3.4. II perioodi elementide kaheaatomilised molekulid

Teise perioodi elementide aatomites (Li, Be, B, C, N, O, F ja Ne) on valentsorbitaalideks $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ja $2p_z$ -orbitaalid. Sisemine $1s$ -orbitaal ei võta väikese raadiuse tõttu molekuloorbitaalide moodustamisest oluliselt osa, kuid mõjutab tekkinud sidemete pikkust – energiat.

Kuna p -orbitaalid on ruumilise orientatsiooniga, siis tuleb nende käitumise kirjeldamiseks valida ühtne telg. Siin oleme valinud aatomi tuumi ühendavaks sirgeks z -telje.

σ - orbitaalid

$2s$ -ja $2p_z$ -orbitaalid moodustavad σ -molekuloorbitaalid (joonis17).



Joonis 17. Siduva ja lõdvendava σ_z - MO moodustumine $2p_z$ -orbitaalide kattumisel.

$$\psi(\sigma_z) = N(2p_{z_1} + 2p_{z_2})$$

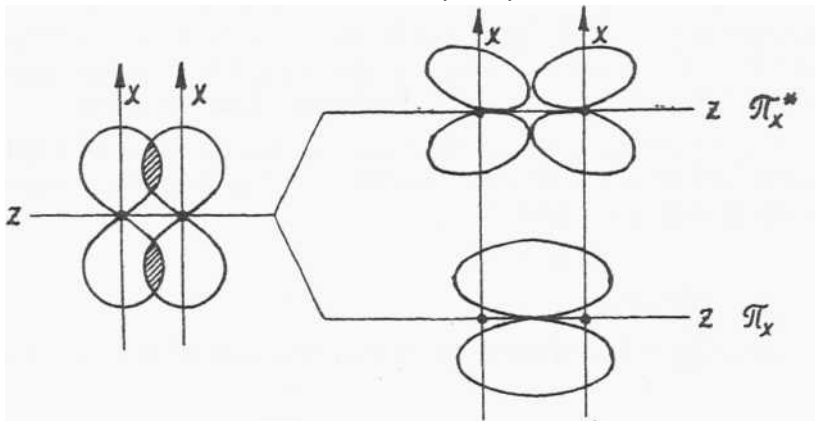
$$\psi(\sigma_z^*) = N^*(2p_{z_1} - 2p_{z_2}).$$

Mõlemal juhul tekkivad ühesuguse kujuga kattumisribad, s.o. elektronpilved kontseentreeruvad vahetult tuumadevahelisel alal.

π -orbitaalid

Risti z -aatomorbitaaliga asetsevate p_x - ja p_y -aatomorbitaalide kattumine ei toimu aatomi tuumi ühendaval sirgel, vaid mõlemal pool z -telge.

Seega tekib siin kaks katteala, üks ühel, teine teisel pool z-telge. Nii moodustunud molekulorbitaale nimetatakse π -orbitaalideks ja vastavaid sidemeid π -sidemeteks. p_x - p_x -aatomorbitaalide kattumist ja π_x -siduva ja π_x^* -lõdvendava MO tekkimist on kujutatud joonisel 18. Analoogiliselt moodustuvad ka π_y ja π_y^* -MO.



Joonis 18. Siduva ja lõdvendava π -MO moodustumine $2p_x$ -orbitaalide kattumisel

$$\psi(\pi_x) = N(2p_{x_a} + 2p_{x_b})$$

$$\psi(\pi_x^*) = N^*(2p_{x_a} - 2p_{x_b})$$

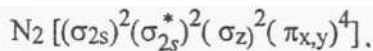
Kuigi π -sidemete tekkimisel moodustub kaks katteala, on π -sidemed üldiselt nõrgemad ühe kattealaga σ -sidemetest. Põhjuseks on orbitaalide kattumise ulatus ja orientatsioon.

Spektroskoopia andmete alusel paigutuvad kaheaatomiliste molekulide MO-d energia kasvu järgi järgmiselt (joonis 19).

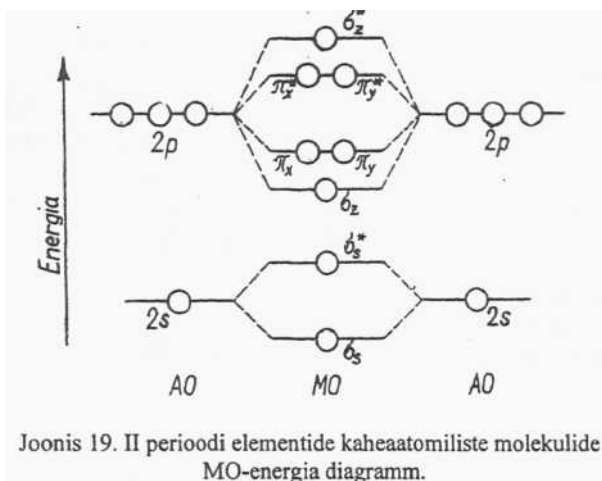
Kui $2s$ -ja $2p$ -orbitaalide energeetiline erinevus on väikene, siis σ_z ja $\pi_{x,y}$ on oma kohad energiadiagrammil vahetanud (Li_2 , B_2 , C_2).

N₂ molekul (10 valentselektroni)

Lämmastiku aatomi elektronvalem on $1s^2 2s^2 2p^3$. Seega N_2 molekulis on MO-le paigutunud 10 elektroni. N_2 molekuli elektronvalem on



σ_{2s} ja σ_{2s}^* elimineerivad teineteist, seega resulteerivad sidemeid on

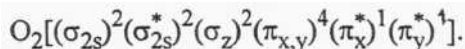


kolm (üks σ -ja kaks π -sidet) ja N_2 molekuli struktuurivalem väljendub $N \equiv N$. Kolmiksideme tõttu on N_2 molekuli sidemeenergia väga kõrge ja molekul erakordselt püsiv. Magnetiliste omaduste poolest on lämmastik diamagnetiline.

O₂ molekul (12 valentselektroni)

Hapniku aatomi elektronvalem on $1s^2 2s^2 2p^4$. Kuna aatomi väliskihis on kuus elektroni, siis O_2 molekulis MO-le tuleb paigutada 12 elektroni.

O_2 molekuli elektronvalem on



O_2 molekulis on kaksikside (üks σ -ja teine π -side) ja struktuurivalem $O = O$. Nagu jooniselt 20 selgub, on hapniku molekulis kaks paaristumata molekuli paramagnetismi põhjustavat elektroni, mille olemasolu ei suutnud ära seletada valentssidemete teooria.

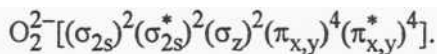
Kasulik ja õpetlik on teada, kuidas avaldab elektronide hulga muutus lödvendaval MO-1 mõju molekuli keemilisele aktiivsusele. Peroksiid-

iooni O_2^{2-} kus O_2 molekul on liitnud endaga 2 elektroni

lödvendavale $\pi_{x,y}^*$, elektronvalem on

	N ₂	O ₂	F ₂
E ↑			
σ _z *	—	—	—
π _x *, π _y *	— —	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π _x , π _y	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ _z	↑↓	↑↓	↑↓
σ _s *	↑↓	↑↓	↑↓
σ _s	↑↓	↑↓	↑↓
Sidemete arv, n	3	2	1
Sideme pikkus, Å	1.10	1.21	1.42
Sideme energia, kJ/mol	940	495	159

Joonis 20. N₂, O₂ ja F₂ molekulide MO-de täitumine valentselektronidega.



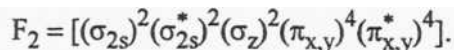
Tulemuseks on sideme nõrgenemine ja tema pikkuse suurenemine

$$n = \frac{8-6}{2} = 1, \quad (-O-O-), \quad R = 1,49\text{Å}.$$

See ongi põhjuseks, miks peroksiidid on molekulaarsest hapnikust keemiliselt tunduvalt aktiivsemad.

F₂ molekul (14 valentselektroni)

Fluori aatomi elektronvalem on 1s²2s²2p⁵ ja tema molekuli elektronvalem on

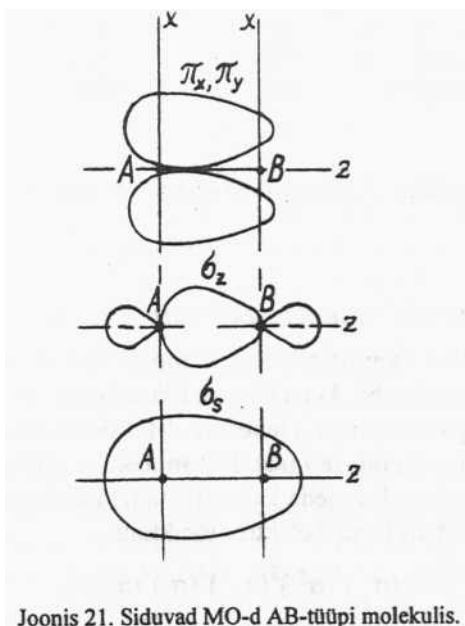


F₂ molekulis on üks σ-side (F-F). Fluor on diamagnetiline.

Heteronukleaarsed molekulid

Kaheaatomilisi AB-tüüpi molekule, mis koosnevad erinevate elementide aatomitest, nimetatakse heteronukleaarseteks. Mainitud AA-tüüpi homöonukleaarsetes molekulides on molekuloorbitaalid mõlema tuuma suhtes sümmeetrilised. AB-tüüpi heteronukleaarsetes moleku-

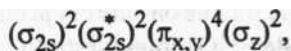
lides on molekul moodustunud erineva elektronegatiivsusega elementide aatomitest ja elektronpilv ehk molekuloorbitaal jaotub tuumade suhtes ebäühtlaselt. Siduvatel MO-del on ta kontsentreerunud rohkem elektronegatiivsema elemendi aatomituuma ümber, lõdvendavatel MO-del aga, vastupidi, väiksema elektronegatiivsusega elemendi aatomituuma ümber. Taoline laengute ebäühtlane jaotus põhjustab sideme polaarsuse. Joonisel 21 on esitatud siduvad MO-d kaheaatomilises AB-tüüpi molekulis, kus A on elektronegatiivsem element. Jälgime lihtsamate seda tüüpi molekulide ehitust molekuloorbitaalide teooria kohaselt.



Joonis 21. Siduvad MO-d AB-tüüpi molekulis.

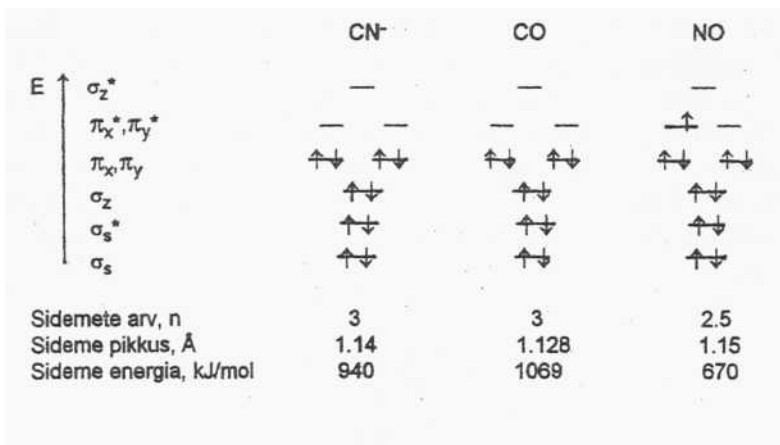
CO, CN' molekulid (10 valentselektroni)

Nende elektronstruktuur ühtib N₂ molekuli omaga



kus siduvatel orbitaalidel on 8, lõdvendaval 2 elektroni ja sarnaselt N₂ molekuliga on sidemete arv 3 (üks σ-side ja kaks π-sidet).





Joonis 22. Molekulide CN⁻, CO ja NO orbitaalide täitumine valentselektronidega.

NO molekul (11 valentselektroni)

Sidemete teket lämmastikoksiidi molekulis ei saa seletada valentsidemete teooria abil, kuna lämmastiku aatomis on kolm ja hapniku aatomis kaks paaristumata elektroni. MO-de teooria järgi seletub keemilise sideme moodustumine NO molekulis lihtsalt, sest sideme moodustamisel võivad osaleda ka paaristumata elektronid. Molekulorbitaalide täitumist väljendab elektronstruktuur

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{x,y})^4(\sigma_z)^2(\pi_{x,y}^*)^1.$$

Üheteistkümnes elektron paikneb paaristamata elektronina π_x^{*} või

π_y^{*} - lõdvendaval MO-l, mistõttu NO on paramagnetiline. Sidemete arv

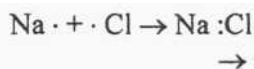
on 2,5(1 σ, 1,5π). Sideme pikkus on suurem ja energia väiksem, kui seda on CO ja CN⁻ molekulides. NO molekuli struktuurvalemit võime väljendada järgmiselt



kus punktiirtähistus väljendab poolikut sidet.

4. Iooniline side

Iooniline side on elektrostaatiline, erinimeliselt laetud ionide vaheline side. Kvantitatiivselt iseloomustab ionide tekkimise võimet elementide elektronegatiivsus. Leelis- ja leelismuldmetallid, millel on väike elektronegatiivsus (koos sellega ka ionisatsioonienergia), loovutavad kergesti oma valentselektrone, moodustades positiivseid ioone. VI ja eriti VII rühma p-elementidel on suure elektronegatiivsuse (koos sellega ka kõrge elektronafiinsuse) tõttu kalduvus liita elektrone ja moodustada negatiivseid ioone. Näiteks naatriumi aatom loovutab kergelt oma valentselektroni ja muutub positiivselt laetud Na^+ -iooniks, mille välises elektronikihis on 8 elektroni. Kloori aatom aga seob selle elektroni, mille iuures ta muutub negatiivselt laetud Cl^- -iooniks, välises elektronikihis on tal samuti 8 elektroni.



Vaatamata sellele, et ioonilise sideme juures on elektronipaar nihkunud elektronegatiivsema elemendi aatomi tuuma mõjupiirkonda, ei ole 100%-liselt puhas iooniline side võimalik. Elektronitihedus ionide vahel ei muutu kunagi nulliks. Ioonide vahele jääb suuremal või vähemal määral toimima siduvalt moodustunud elektronipaar, mis annab sidemele ka kovalentse iseloomu.

Röntgenspektraalanalüüs võimaldab määrata aatomite efektiivseid laenguid, seega ka keemilise sideme tüüpi ühendites.

Naatriumkloriidis on naatriumi aatomi efektiivne laeng $\delta_{\text{Na}} = +0,87$, kloori aatomi efektiivne laeng $\delta_{\text{Cl}} = -0,87$. Seega side NaCl molekulis on 87% ulatuses iooniline ja 13% ulatuses kovalentne. Naatriumi ja kloori aatomite vahel on suhteliselt suur elektronegatiivsuste erinevus, $\Delta = 3,1 - 0,9 = 2,3$ ühikut (vt. tabel 1). Väiksemate elektronegatiivsuste vahe juures on sideme kovalentsus veelgi suurem. Ioonilisteks loetakse ühendeid, kus sideme ioonilisus on üle 50% ja see realiseerub, kui elementide elektronegatiivsuste vahe $\Delta > 1,7$.

Elektrilaengute tõttu ioonid tõukuvad ja tõmbuvad. Seejuures tõmbab iga ioon maksimaalse arvu vastasnimeliselt laetud ioone kõikidest suundadest enda külge. Siit ka ioonilise sideme iseärasus kovalentsest sidemest: iooniline side ei ole kindlasuunaline ega küllastatud side.

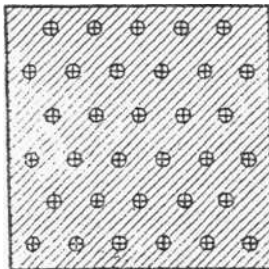
Vastasnimeliselt laetud ionide arvu, mis sedaiooni ümbritseb, nimetatakse koordinatsiooniarvuks. Erinevalt kovalentsetest ühenditest ei sõltu koordinatsiooniarv elektronstruktuurist, vaid ionide mõõtmetest. Näiteks NaCl-is, kus Na^+ -iooni raadius $r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$ ja Cl⁻-iooni raadius $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$, ümbritseb üht Cl⁻-iooni kuus Na^+ -iooni ja vastupidi. Koordinatsiooniarv on kuus. CsCl-is, kus Cs^+ -iooni raadius on suurem, $r_{\text{Cs}^+} = 1,65 \text{ \AA}$, koordinatsiooniarv on kaheksa.

On selge, et ionidest koosneva kristalli suhtes, s.o. iooniliste ühendite puhul ei saa rakendada molekuli mõistet. Keedusoola kohta näiteks ütleme ainult väga tinglikult, et ta koosneb NaCl molekulist. Tegelikult tema kristallis niisuguseid molekule ei ole. Kogu kristall koosneb suurest arvust Na^+ - ja Cl⁻-ioonidest. NaCl molekulid esinevad üksnes kõrgel temperatuuril keedusoola auras. Valem NaCl näitab, et selles aines tuleb iga naatriumi aatomi või täpsemalt iga naatriumiooni kohta üks kloori aatom (kloriidioon).

Kõik see kehtib ka kõigi teiste iooniliste ühendite kristallide kohta.

5. Metalliline side

Keemilised elemendid jaotatakse metallideks, mittemetallideks ja siirdeelementideks. Siirdeelemendid on üleminekuelemendid metallidelt mittemetallidele, millel avaldub nii metallilisi kui ka mittemetallilisi omadusi. Metallid on s-elementid (v.a. vesinik ja heelium), kõik d- ja f-elementid ning see osa p-elementidest, mis jääb perioodilisussüsteemi vasakusse alusnurka (Al, Sn, Pb, Bi, Po jt.). Metallilised elemendid moodustavad umbes 80% kõikidest keemilistest elementidest.



Joonis 23. Metallivõre *elektrongaasis*.

Metalle iseloomustab hea elektri- ja soojusjuhtivus, metalne läige, plastilisus jne. Erinevalt ioonilisest sidemest, mille võre sõlmpunktides vahelduvad positiivsed ja negatiivsed ioonid, on metalli kristallivõre sõlmpunktides ainult positiivsed ioonid. Põhjus on selles, et madala ionisatsioonienergia tõttu eralduvad väliskihtide elektronid kergesti metalli aatomist ja tekkivad positiivsed ioonid moodustavad metalli kristallivõre. Vabanenud suure liikuvusega elektronid moodustavad nn. elektrongaasi, mis täidab kristallivõre ioonidevahelise ruumi (joonis 23).

Need elektronid lähevad alatasa üle ühelt aatomilt teisele, moodustades tugevasti delokaliseeritud keemilise sideme. Metalliline side on puhatal kujul elektrostaatiline side: positiivne metalliioon - elektrongaas - positiivne metalliioon. Et elektronid ei ole seotud kindlate ioonidega, siis hakkavad nad juba väikese potentsiaalivahe mõjul liikuma kindlas suunas, s.t. tekib elektrivool. Vabade elektronide olemasolust on tingitud ka metallide suur soojusjuhtivus.

Metallide plastilisus on samuti seotud nende sisemise struktuuriga. Kuna metallivõres puudub ioonide omavaheline side (nagu ioonivõres) ja side toimub elektrongaasi vahendusel, siis on võimalik tervete ioonirühmade kui ka -kihtide libisemine üksteise suhtes välisjõudude mõjul, mis eriti avaldub kõrgetel temperatuuridel. Metallid on hästi sepistatavad, traadiks venitavad, plekiks valtsitavad jne.

Mitmesuguste lisandite esinemise korral rikutakse metalli struktuuri homogeensust, mille tulemuseks on rabadus ja kõvadus.

Metallilisel sidemel puudub suunalisus ja küllastatavus. Seetõttu metallid on kõrge koordinatsiooniarvuga kristallilised ained. Metallidele on iseloomulik kuubiline või heksagonaalne kristallisüsteem, mis tagab võrdse raadiusegaiooni puhul tihedaima pakingu viisi.

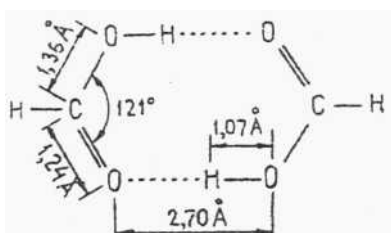
Metalliline side on suhteliselt tugev keemilise sideme liik.

6. Vesinikside

Polaarse kovalentse sidemega vesinikuühendite molekulide vahel, milles vesinik on seotud temast elektronegatiivsemate elementidega, tekib uus sideme liik - vesinikside.

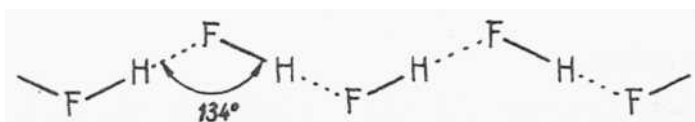
Vesiniksidet seletatakse elektrostaatilise külgetõmbetungiga, mis tekib polaarsete vesinikuühendite molekulide vahel, kus ühe molekuli

teatud liialise positiivse laenguga ja suhteliselt väikese läbimõõduga vesiniku aatom tõmmatakse naabermolekuli elektronegatiivsema, s.o. teatud liialise negatiivse laenguga aatomi elektronipilve. Mida polaarsem on side vesinikuühendites, seda tugevam on tekkinud vesiniksides. Näiteks vesiniksideme energia - H...F - puhul on ~40 kJ/mol, - H...O - puhul ~20 kJ/mol ja - H...N- puhul ~10 kJ/mol. Nagu esitatud andmetest järeldub, on vesiniksides ca 10 korda nõrgem tavalisest kovalentsest sidemest, kuid tal on küllalt suur mõju ühendite füüsikalistele ja keemilistele omadustele. Vesiniksideme teke põhjustab molekulide **assotsiatsiooni**. See tähendab molekulide ühinemist kordseteks molekulideks - dimeerideks, trimeerideks ja polümeerideks. Näiteks metaanhape (sipelgahape) esineb vedelas ja aurufaasis dimeerina:



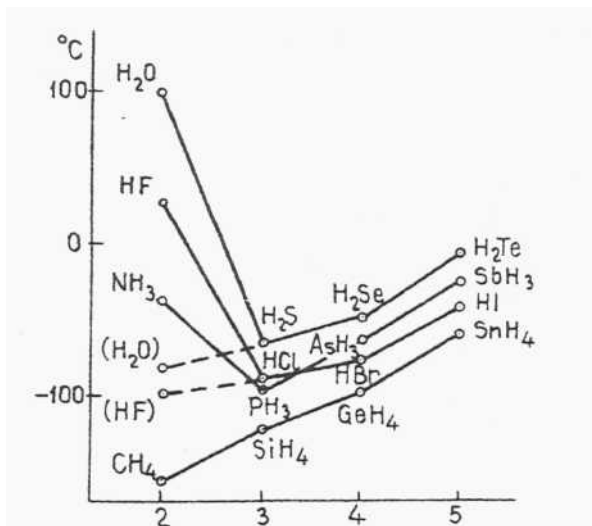
Esitatud struktuurist on näha, et kovalentse O - H sideme pikkus on 1,07 Å, vesiniksideme O...H pikkus aga 1,63 Å. On huvitav märkida, et sideme O - H pikkus monomeeris on 0,97 Å, mis on dimeeris veidi välja venitatud.

Vesinikfluoriid vedelas ja aurufaasis moodustab polümeerseid ahelad:



Kui mõõta aurude tihedust keemistemperatuuri lähedal ja selle järgi määrata vesinikfluoriidi molekulmassi, siis saame suuruse, mis vastab ligikaudu valemile (HF)₄.

Molekulide assotsiatsioon vesiniksideme moodustamisel põhjustab ühendite füüsikaliste omaduste muutusi. Näiteks ühenditel H_2O , HF ja NH_3 on ebaloomulikult kõrged keemistemperatuurid võrreldes teiste sama alarühma elementide vesinikuühenditega (joonis 24).



Joonis 24. Vesinikuühendite keemistemperatuuride olenevus elemendi kohast perioodilisuse süsteemis.

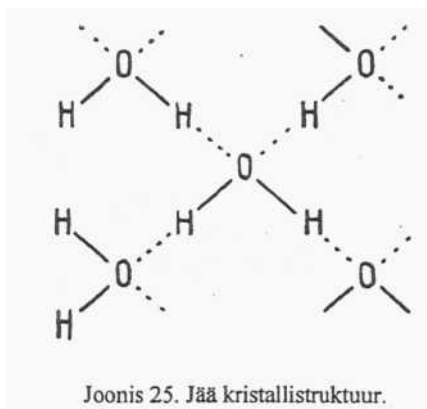
Graafikus on punktiirjoonega tähistatud vee ja vesinikfluoriidi oletatavad keemistemperatuurid, juhul kui need ühendid esineksid monomeeridena. Analoogilise pildi saaksime külmumistemperatuuride olenevuse kohta.

Molekulide assotsiatsioon järeldeb ka teistest füüsikalistest ja keemilistest omadustest. Dimeeri $(\text{HF})_2$ eksisteerimine seletab vesinikfluoriidhappe vesiniksoolade KHF_2 ja NaHF_2 teket. Asjaolu, et vesinikfluoriidhape on nõrk hape ($K=7,2 \cdot 10^{-4}$), tuleneb tema assotsiatsioonist.

Vee puhul on peale keemistemperatuuri tõusu ja külmumistemperatuuri languse veel rida nähtusi, mis tõestavad vee molekulide assotsiatsiooni. Vee suur soojusmahtuvus, auramissoojus ja kõrge dielektriline konstant on põhjustatud vee molekulide assotsiatsioonist. Vee molekulis hapniku aatomi struktuuris on kaks mittejaotunud elektronipaari,

mistõttu on võimalus káhe vesiniksideme tekkimiseks ja sel juhul hapniku kovalentsus on neli.

Assotsieerunud vee molekulid moodustavad võrgutaolise ruumilise struktuuri, kus hapniku molekul paikneb tetraeedri tsentris ja nurkades asuvad vesiniku aatomid. Joonisel 25 on esitatud taoline struktuur vee tahke agregaatoleku – jää puhul. See võrgutaoline struktuur ei moodusta tihedalt pakitud kristallivõret ja seega on jää tihedus vee omast väiksem.



Jää sulamisel vesiniksidemed osaliselt lagunevad (ca 15%) ja molekulid lähenevad üksteisele, ning vee tihedus suureneb. Vee edasisel soojendamisel toimub ühelt poolt vesiniksidemete edasine lagunemine, mis suurendab vee tihedust, ja teiselt poolt suureneb vee maht termilisest paisumisest, mis alandab vee tihedust. 0-4 °C puhul on ülekaalus vesiniksidemete lagunemisest tingitud struktuuri tihenemine ning vee tihedus suureneb. Vee tiheduse maksimum esineb +4 °C juures. Edasisel soojendamisel on ülekaalus termilisest paisumisest tingitud tiheduse vähenemine ning vee tihedus väheneb.

Vesiniksidemel on suur tähtsus ka lahustumisprotsessides, kuna lahustuvus oleneb vesiniksideme tekkest lahustunud aine ja lahusti vahel. Sel puhul tekivad vastavad ühendid – solvaadid (näiteks piirituse ja vee lahus). Lahustuvusprotsess on eksotermiline ja sellega kaasneb lahuse mahu vähenemine, mis on ühendite tekkimisele iseloomulik.

7. Kompleksühendid

7.1. Põhimõisted

Šveitsi keemik A. Werner üldistas 1893. a. kogu tolleks ajaks komp-leksühendite kohta kogunenud materjali ja lõi nende ühendite ehituse ja omaduste selgitamiseks kompleksühendite koordinaatsiooniteooria. Koordinaatsiooniteooria kohaselt on kompleksühendite molekulis kesk-sel kõhal tsentraalaatom ehk kompleksmoodustaja. Tema ümber on paigutunud ligandid. Kõige levinumad kompleksmoodustajad on d- ja f-elemendid, suhteliselt nõrgemad s-elemendid. Ligandideks on polaarsed molekulid või anioonid. Iga kompleksmoodustaja võib siduda temale iseloomuliku arvu ligande, mida nimetatakse koordinaat-siooni arvuks. Kompleksmoodustaja koos ligandidega moodustab komp-leksmolekuli sisesfaäri ja on paigutatud valemis nurksulgudesse. Peale sisesfaäri on enamikul juhtudel kompleksmolekulis olemas ka välissfaär, mis koosneb positiivsetest või negatiivsetest ionidest. Välissfaäri side sisesfaäri-ga on iooniline.

Kompleksühendid liigituvad komplekskatiooni või -aniooni sisaldavateks ja neutraalseteks.

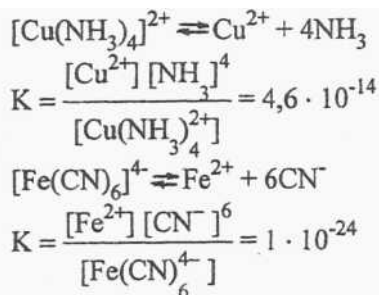
Komplekskatioonid moodustuvad peamiselt siis, kui ligandideks on neutraalsed molekulid (NH_3 , H_2O jt.). Kompleksioon esineb sel juhul katioonises vormis $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \rightarrow [(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)]^{2+} + 2\text{Cl}^-$.

Kui ligandideks on põhiliselt anioonid, siis moodustuv kompleksioon esineb anioonina



Neutraalsed kompleksühendid moodustuvad molekulaarsete ligandide koordineerumisel neutraalse kompleksmoodustaja ümber – $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – või molekulaarsete ja anioonsete ligandide niisugusel koordineerumisel katioonse kompleksmoodustaja ümber, mille tulemusena sisesfaär muutub elektroneutraalseks – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. Neil välissfaär puudub, nad on mitteelekrolüüdid.

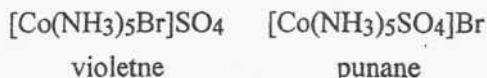
Kompleksühendid dissotsieeruvad sise- ja välissfaäriks. Sel teel tekkivad kompleksioonid võivad omakorda suuremal või vähemal määral edasi dissotsieeruda. Kompleksühendi sisesfaäri püsivust iseloomustab ebapüsivuskonstant.



Mida püsivam on kompleksioon, seda väiksemas ulatuses ta dissot-sieerub, seda väiksem on tema ebapüsivuskonstant K. Seega on teine kompleksühend esimesest püsivam.

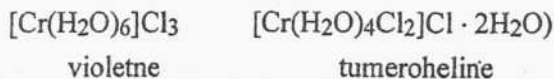
Kompleksühenditele on väga iseloomulik mitmesuguste isomeeride moodustumine. Levinuim on ionisatsiooniline, hüdraatne ja geomeetiline isomeeria.

Ionisatsioonilise isomeeria puhul on tegemist ionide erineva paigutusega kompleksühendi sise- ja välissfaari vahel, mistõttu nende dissot-siatsioonil moodustuvad eri ioonid, näiteks



Esimene sool ei moodusta AgNO_3 lahusega sadet, teise puhul tekib AgBr sade.

Hüdraatne isomeeria on ionisatsioonilise isomeeria erijuht ja on seotud vee molekulide erineva paigutusega sise- ja välissfaari vahel



Geomeetrilise isomeeria levinum juhtum on cis-trans-isomeeria, kus samad ligandid on kõrvuti (cis) või diagonaalselt (trans). Kompleksühenditeks koordinaatioarvuga 4 on cis-trans-isomeeria võimalik juhul, kui lisandid asetsevad ühel tasapinnal



Cis-trans-isomeeria esineb veel oktaeedrilistes kompleksühendites.

7.2. Kompleksühendite nomenklatuur

Nomenklatuuri aluseks on Rahvusvahelise Teoreetilise ja Rakendus-keemia Liidu (IUPAC) nomenklatuurieeskirjad.

1. Ioonide nimetamise järjekord. Esimesena nimetatakse katioon, siis anioon.

2. Ligandide loetelu alustatakse anioonsetest ja lõpetatakse neutraalsetega tähestikulises järjekorras.

Aniooniliste ligandide nimetused saadakse tähe o lisamisega aniooni nimetuse lõppu

SO_4^{2-}	– sulfaat	sulfaato-
NO_3^-	– nitraat	nitraato-
CH_3COO^-	– atsetaat	atsetaato-

Järgmiste anioonide puhul kaldutakse reeglist kõrvale ja kasutatakse lühendatud vorme.

F^-	– fluoriid	fluoro-
Cl^-	– kloriid	kloro-
Br^-	– bromiid	bromo-
I^-	– jodiid	jodo-
CN^-	– tsüaniid	tsüano-
S^{2-}	– sulfiid	tio-
NO_2^-	– nitrit	nitro-
O^{2-}	– oksiid	okso-
OH^-	– hüdroksiid	hüdrokso-

Neutraalsed ligandid nimetatakse molekuli nimetuse järgi, välja arvatud akvo (H_2O) ja ammiin (NH_3). Neutraalsete ligandide loetelu alustatakse H_2O -st ja NH_3 -st, teised neutraalsed ligandid järgnevad tähestikulises järjekorras.

Kui ühetüüpilisi ligande on rohkem kui üks, siis nende hulga tähistuseks ligandi ees kasutatakse kreekakeelset arvsõna (di-, tri-, tetra-, penta-, hekso- jne).

3. Kompleksmoodustaja nimetamine.

Anioonsetes kompleksides kompleksmoodustaja nimetus lõpeb sufiksiga -aat. Komplekshapete puhul käsutatakse kompleksmoodustaja järgi ka sõna -hape.

Katioonsete ja neutraalsete komplekside nimetamisel puudub kompleksmoodustajal iseloomulik lõpp.

Kompleksmoodustaja nimetusele järgneb sulgudes rooma numbriga tähistatuna tema oksüdatsiooniaste.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - tetraammiinvask (II) kloriid ehk tetraammiinvaskdikloriid.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - kaaliumheksatsüanoferraat (II).

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ - vesinikheksakloroplatinaat (IV) e. heksakloroplatina (IV) hape.

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -heksaakvoalumiinium (III)ioon.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OBr}](\text{NO}_3)_2$ - bromoakvotetraammiinkoobalt (III) nitraat.

H_2SO_4 - vesiniktetraoksosulfaat (VI) e. tetraoksosulfaat (VI) hape.

NaNO_3 - naatriumtrioksonitrat (V).

Kompleksühendite teooria on kvantmehaaniline. Koordinaatiivse sideme kirjeldamiseks kompleksmoodustaja ja ligandi vahel käsutatakse kolme teooriat:

1. Valentssidemete e. doonoraktseptorsidemete teooria.
2. Kristallvälja teooria.
3. Molekuloorbitaalide teooria.

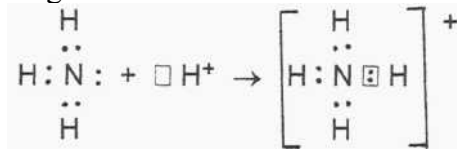
7.3. Valentssidemete teooria

Kovalentne side ei moodustu mitte ainult üheelektronilise orbitaali käitumisel, vaid ka ühe aatomi elektronipaari (doonori) ja teise aatomi vaba orbitaali (aktseptori) käitumisel



Niisuguse juhtumi tüüpiline näide on NH_4^+ -iooni tekkimine. NH_3 molekulis on lämmastikuaatomis vaba elektronipaar 2s-orbitaalil, p-or-

bitaalidel olevad elektronid on seostunud vesinikuaatomitega. Vesinikioonil on aga vaba orbitaal.



Hoolimata erinevast tekkelaadist on kõik sidemed N ja H vahel võrdväärsed.

Sellise keemilise sideme tekkimisel on lämmastik NH₃ molekulis elektronipaari andja (doonor), vesinikuioon selle vastuvõtja (aktseptor) ja siit tulenevalt nimetatakse niisugust sidet doonor-aktseptorsidemeks. Kirjeldatud sidemetüüp on eriti oluline kompleksühendite moodustumisel.

Kompleksühendites on doonoriks tavaliselt ligand, aktseptoriks aga kompleksmoodustaja vabad s-, p- ja d-orbitaalid. Kuna sidemete moodustumisel osalevad eri tüüpi orbitaalid, siis toimub nende hübridisatsioon.

Tabel 3

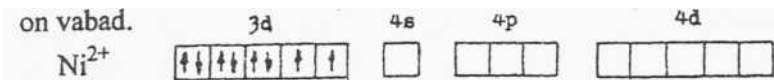
Hübridisatsioon ja temale vastav kompleksstruktuur

Hübridisatsioon	Koordinatsiooni arv	Struktuur	Ioonid
sp	2	lineaarne	Ag ⁺ , Hg ²⁺
sp ³	4	tetraeedriline	Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
sp ² d	4	tasapinnaline ruut	Pt ²⁺ , Pd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺
sp ³ d ²	6	oktaeedriline	Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Ni ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Pd ⁴⁺

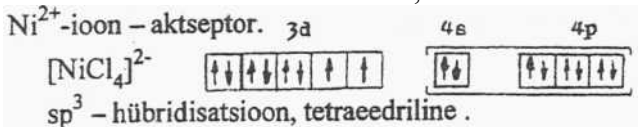
Hübriidisatsiooni tüüp ei sõltu üksnes kompleksmoodustaja elektronstruktuurist, vaid ka ligandist. Ni^{2+} ioon võib moodustada kolme struktuuriga komplekse

- $[NiCl_4]^{2-}$ - tetraeedriline
- $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ - oktaeedriline
- $[Ni(CN)_4]^{2-}$ - tasapinnaline ruut.

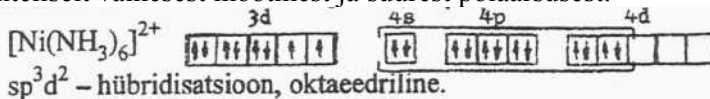
Ni^{2+} -iooni elektronkonfiguratsioon on $3d^8, 4s^1, 4p^0$ ja $4d$ -orbitaalid



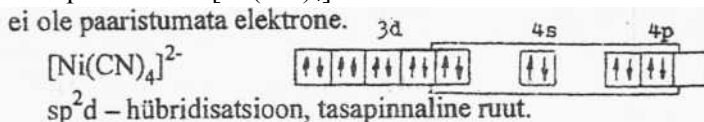
Kui kompleksioon moodustub Cl^- -iooniga, siis koordmatsiooni arv on ainult neli, kuna kloriidioonil on suhteliselt suur raadius ja nad ühinevad Ni^{2+} -iooniga nõrgalt. Kompleksiooni moodustumist näitab järgnev skeem, kus neljalt Cl^- -ioonilt igahelpt üks mittejaotunud elektronipaar läheb Ni^{2+} vakantsetele $4s$ - ja $4p$ -orbitaalidele. Cl^- -ioon on doonor,



Kui Ni^{2+} -ioon moodustab kompleksiooni NH_3 molekulidega, siis kujuneb koordinatsiooni arvuks 6, mis on tingitud NH_3 molekuli suhteliselt väikesest mõõtimest ja suurest polaarsusest.



Veel tugevamini seob Ni^{2+} -ioon CN^- -ioone. Põhjuseks on CN^- -iooni suhteliselt väike ioniraadius, mille tõttu tal on tugev polariseeriv toime kompleksmoodustaja ioonile. Ehkki sel puhul on koordinatsiooni arv 4, toimub siin $3d$ -orbitaalidel kahe paaristumata elektroni paaristumine ning vakantse d -orbitaali moodustumine. Kompleksioonis $[Ni(CN)_4]^{2-}$

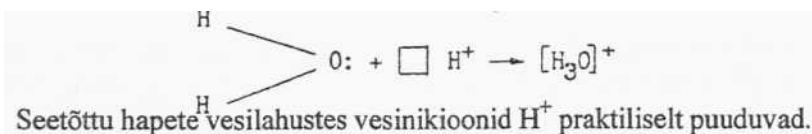


Kompleksioonides $[NiCl_4]^{2-}$ ja $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ on kaks paaristumata elektroni. Need kompleksid on paramagnetilised. Kompleksioon $[Ni(CN)_4]^{2-}$, kus paaristumata elektrone ei ole, on diamagnetiline

Hübridiseerumine d-orbitaali kasutamiseks võib niisiis toimuda kahel viisil: 1) välise d-orbitaali kasutamiseks - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ juures 4d-orbitaal ja 2) sisemise d-orbitaali kasutamiseks - $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ juures 3d-orbitaal.

Esimesel juhul on ligandide side kompleksmoodustajaga nõrgem kui teisel juhul. Näiteks on välise hübridiseerumisega kompleksioon $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ tunduvalt ebapüsivam kui sisemise hübridiseerumisega kompleksioon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Välise hübridiseerumisega tekkinud kompleksühendeid nimetatakse väliskoordinatiivseteks ja sisemise hübridiseerumisega tekkinud ühendeid sisekoordinatiivseteks. Esimesed on üldjuhul kõrgespinnilised, teised aga madalaspinnilised kompleksühendid.

Koordinatiivse sidemega seletub ka vee molekulide ühinemine vesinikioonidega oksooniumiooni H_3O^+ tekkimisel. Vee molekuli hapniku aatomi struktuuris on kaks mittejaotunud elektronipaari, üks s- ja teine p-orbitaalil. Vesinikioonil on s-orbitaal vakantne. Seega annab hapniku aatom, toimides doonorina, vee molekulist elektronipaari vesinikiooni kui aktseptori vakantsele orbitaalile jatekib koordinatiivne side.

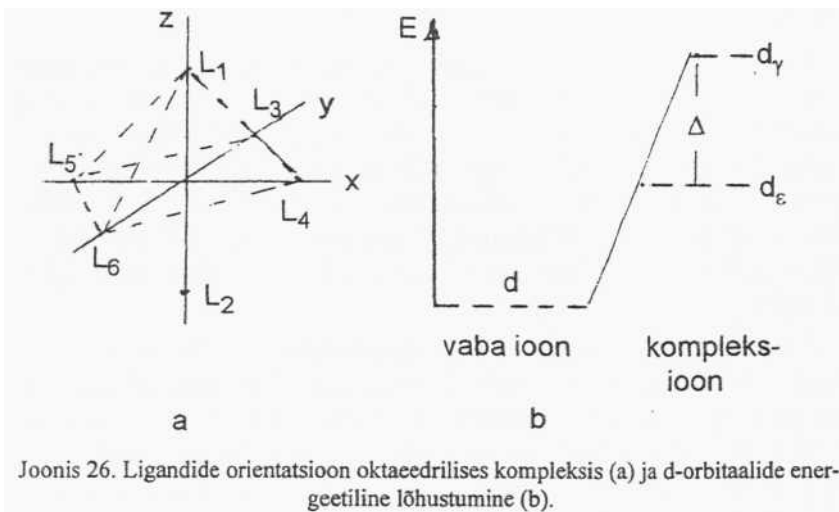


7.4. Kristallivälja teooria

Kristallivälja teooria aluseks on eeldus, et kompleksmoodustaja ja ligandide vaheline side on iooniline (H. Bethe, J. Van Fleck, 30ndad aastad) ja kus arvestatakse ligandide mõju kompleksmoodustaja d-orbitaalide energiaolekule.

Kuna d-orbitaalid on ruumilise orientatsiooniga: d_z^2 ja $d_{x^2-y^2}$ -orbitaalid on orienteerunud koordinaattelgede suunas, d_{zx} -, d_{zy} - ja d_{xy} -orbitaalid aga koordinaattelgede vahele, siis ligandide mõju neile on erinev. Ligandideks on negatiivsed ioonid või polaarsed molekulid, mis, ümbritsedes kompleksmoodustajat, avaldavad elektrostaatilist tõukejõudu temad-elektronidele, mille energia tõuseb. See tõus sõltub d-orbitaalide orientatsioonist ligandide suhtes. Ligandidele lähemal asuvate d-orbitaalide energia tõuseb rohkem. Vaatleme d-orbitaalide energeetilist lõhestumist oktaedrilises kompleksis. Vabas aatomis või ioonis on

sama energia alanivoo kõigil viiel d-orbitaalil ühesugune energia, kom-pleksioonis enam ei ole. Oktaaedrilises kompleksis kõik 6 ligandi on orienteerunud koordinaattelgede suunas (joonis 26a), d-orbitaalidest on

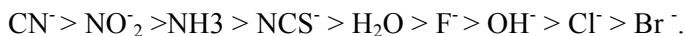


Joonis 26. Ligandide orientatsioon oktaaedrilises kompleksis (a) ja d-orbitaalide energeetiline lõhustumine (b).

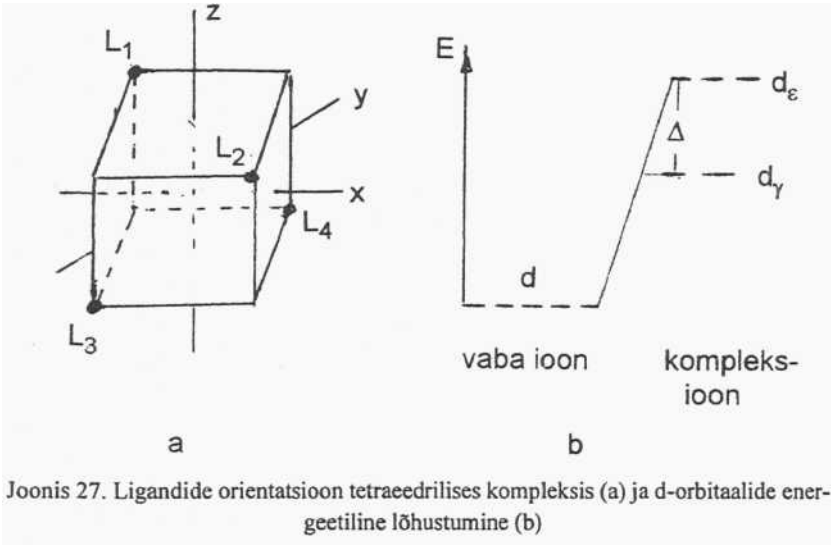
samasuunaline orientatsioon $d_{x^2-y^2}$ ja d_z^2 . ja seetõttu tekkivate tõukejõudude tõttu nende energia kasvab rohkem kui d_{xy} , d_{zy} ja d_{zx} -orbitaalide energia, sest need orbitaalid on orienteeritud koordinaattelgede vahelisse ruumi, d_z^2 ja $d_{x^2-y^2}$ orbitaale tähistatakse lühendatult sümboliga d_{γ} ja d_{xy} , d_{zy} ja d_{zx} -orbitaale sümboliga d_{ϵ} .

Ligandide tetraaedrilise koordinatsiooni korral on olukord vastupidine. Sel juhul ligandide orientatsioon langeb kokku d_{zx} , d_{zy} ja d_{xy} -orbitaalide orientatsiooniga telgedevahelises alas ja nende orbitaalide energia kompleksis kasvab elektrostaatiliste tõukejõudude tõttu rohkem kui d_z^2 ja $d_{x^2-y^2}$ -orbitaalidel (joonis 27).

Lõhustumisparameetri Δ suurus oleneb kompleksiooni konfiguratsioonist, ligandi ja kompleksmoodustaja iseloomust. Δ väärtus on seda suurem, mida tugevam on ligandi tekitatud väli. Δ tõusu järjekorras võib 1 ligandid paigutada järgmisse ritta:

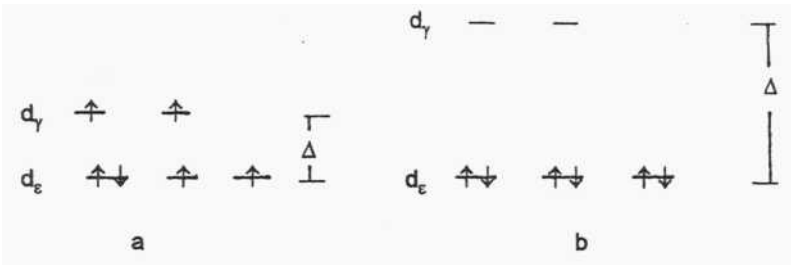


Nõrga välja korral täidavad elektronid järjekorras d-orbitaalid algul ühe ja seejärel teise elektroniga nagu vabas aatomis (joonis 28a). Sel



Joonis 27. Ligandide orientatsioon tetraeedrilises kompleksis (a) ja d-orbitaalide energiline lõhustumine (b)

juhul moodustuvad kõrgespinnilised kompleksid. Tugeva välja korral Δ on suur. Siis täituvad algul elektronidega madalama energiaga d-orbitaalid ja alles seejärel hakkavad täituma kõrgema energiaga d-orbitaalid ning moodustuv kompleksühend on madalaspinniline (joon. 28b).



Joonis 28. Co³⁺-iooni d-elektronide paigutus kõrgespinnilises kompleksioonis [CoF₆]³⁻ (a) ja madalaspinnilises kompleksioonis [Co(NH₃)₆]³⁺ (b).

Lõhustumisparameetri väärtused määratakse ühendite neeldumis-spektrite analüüsi alusel. Valguskvandid, mis ergastavad elektroni selle üleminekul madalama energiaga d-orbitaalidelt kõrgema energiaga d-orbitaalidele, asuvad spektri nähtavas osas. Seega Δ väärtused on vahemikus $1\text{eV} < \Delta < 4\text{eV}$. Seetõttu on d-elementide ühendid tavaliselt värvilised. Valguse langemisel kompleksühendile nähakse seda spektriosat, mis jääb neeldumata. Värvus vastab neeldumata spektriosale. Kompleksioonis $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ on Ti^{3+} -ioonil kõigest üks d-orbitaalil asetsev elektron ($3d^1$). Tema ergastamine d_z^2 või $d_{x^2-y^2}$ -orbitaalile on seotud energiakuluga, mis vastab valguskvandi neeldumisega lainepikkusel 5000 \AA ja põhjustab $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -iooni violetse värvuse.

Kristallvälja teooria seletab lihtsalt ära üldtuntud tõsiasi, miks ühendid elektronkonfiguratsiooniga d^0 ja d^{10} on värvitud.

Elektronide ergastamine d-orbitaalidel on võimalik vakantsete kohtade olemasolul. Näiteks Cu^+ -ioon on värvitu (d-orbitaalid on täielikult elektronidega täitunud - d^{10}), Cu^{2+} -ioon d^9 on värviline. Cu^{2+} -ioonis on üks koht d-orbitaalil vakantne ja seetõttu ergastamine võimalik. Samal põhjusel on värvusetud Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} ja Hg^{2+} -ioonid, mille elektronkonfiguratsioon on samuti d^{10} .