

Міністерство освіти і науки України

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Інститут природничих наук, кафедра органічної і аналітичної хімії

*Курта
Сергій Андрійович*

Будова речовини

Навчально-методичний посібник

Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 30576, від 08.10.2009 р. державний департамент інтелектуальної власності МОН України

Івано-Франківськ–Калуш
2007

УДК 544.18
ББК 24.511.2

Курта Сергій Андрійович. Будова речовини: Навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. – 162 с.

У навчально-методичному посібнику викладені сучасні погляди на теорію будови речовин та їх властивості. Представлення про будову речовини були раніше частиною фізики і хімії, тепер можуть бути виділені в окрему дисципліну, зі своїм математичним апаратом і науковою методологією. Це обумовлене в першу чергу виникненням квантової механіки і квантової хімії, що стали одним із основних інструментів пізнання теорії будови речовини.

Відмічені обставини стали необхідністю для більш глибокого вивчення будови речовини студентами, майбутніми вчителями й інженерами. Посібник має на меті ознайомити студентів з сучасною теорією будови атомів, молекул, твердих, рідких і газоподібних агрегатних станів речовини. Крім того, розглянуті сучасні представлення про теорію будови хімічного зв'язку в молекулах, розглянуті деякі методи досліджень речовин, їх будови.

Робота представлена у вигляді навчально-методичного посібника за програмою курсу “Будова речовини” для закладів вищої школи і складається з чотирьох частин:

1. Будова атома, атомні спектри та хвильові властивості частинок.
2. Періодичний закон Д. І. Менделєєва і будова атомів елементів.
3. Будова молекул і хімічний зв'язок та квантово-механічне пояснення хімічного зв'язку.
4. Будова речовини в різному агрегатному стані.

У кінці роботи наведені контрольні теоретичні та практичні запитання, які охоплюють весь об'єм поданого матеріалу.

Робота викладена на 162 сторінках, в тому числі 84 малюнків, 12 таблиць, 230 математичних, фізичних та хімічних формул і схем реакцій та 20 посилань на використану для написання посібника літературу. Дана робота може бути рекомендована як навчально-методичний посібник для вивчення курсу “Будова речовини” студентами вищих навчальних закладів.

Kurta Sergey. Structure of matter. Educational-methodical manual. Pricarpathian national Vasil Stefanek university, department of organic and analytical chemistry of institute of natural sciences. – Ivano-Francovsk, 2007. – 162 p.

In the educational -methodical manual there are the modern looks laid out on the theory of structure of matters and their property.

The pictures of structure of matter were part of physics and chemistry earlier, now can be selected in separate discipline, with the mathematical vehicle and scientific methodology. This conditioned above all things by the origin of quantum mechanics and chemistry, that became one of basic instruments of cognition of theory of structure of matter. The noted circumstances became a necessity for more deep study of structure of matter by students-chemists, future teachers and engineers.

Work is laid out on 162 pages, in that number 84 pictures of, 12 tables and 20 references to literature. The given work can be recommended as a educational-methodical manual for the study of course “Structure of matter”.

Друкується відповідно до рішення Вченої Ради Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, протокол №3 від 26 січня 2006 року.

Рецензенти: доктор хімічних наук, професор **Токарев В.С.** – університет “Львівська політехніка”, м.Львів;
доктор хімічних наук, професор **Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, директор Фізико-хімічного інституту. м.Івано-Франківськ.

ISBN 978-966-640-203-8

© Курта С.А., 2007

© ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007

Зміст

Вступ	6
Частина I	
1.1. Розділ перший. Будова атома	7
1.1.1. Атоми	7
1.1.2. Число Авогадро	7
1.1.3. Маса і розміри атомів	9
1.1.4. Складові частини атома – електрони і ядро	10
1.2. Розділ другий. Атомні спектри	11
1.2.1. Принцип дії спектрографа. Види спектрів	11
1.2.2. Спектр гідрогену	12
1.2.3. Спектри інших елементів	12
1.2.4. Уявлення про світлові кванти	12
1.2.5. Історія розвитку уявлень про будову атома	14
1.3. Розділ третій. Хвильові властивості матеріальних частинок	16
1.3.1. Дуалістична природа світла	16
1.3.2. Закон взаємозв'язку маси і енергії	17
1.3.3. Ефект Комптона	18
1.3.4. Хвилі де Бройля	19
1.3.5. Квантова механіка. Рівняння Шредінгера	20
1.4. Розділ четвертий. Квантово-хімічне пояснення будови атома гідрогену.....	23
1.4.1. Розв'язання рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика ...	23
1.4.2. Трихмірний потенціальний ящик	25
1.4.3. Одновимірний жорсткий ротатор	27
1.4.4. Квантово-механічні пояснення будови атома гідрогену	28
1.4.5. Квантові числа	31
1.4.6. Багатоелектронні атоми	33
1.4.7. Енергетичні характеристики атома	36
Частина II	
2.1. Розділ перший. Періодичний закон Д. І. Менделєєва і будова атомів елементів	38
2.1.1. Сучасне формулювання періодичного закону	38
2.1.2. Структура періодичної таблиці	39
2.1.3. Передбачення властивостей речовин за допомогою періодичного закону	42
2.2. Розділ другий. Періодична система і будова атомів елементів	43
2.2.1. Заповнення електронних шарів і оболонок.....	43
2.2.2. Закономірності в зміні енергії іонізації	46
2.2.3. Вторинна періодичність	47
2.3. Розділ третій. Елементарні відомості про форми і властивості хімічних сполук	49
2.3.1. Ступінь окиснення	49
2.3.2. Атомні та іонні радіуси	49
2.3.3. Координаційне число	53
2.3.4. Кислоти, основи і амфотерні сполуки	53
2.3.5. Залежність сили кислот і основ від заряду і радіуса іона, схема Коссея	54

2.4. Розділ четвертий. Електронна будова і властивості елементів та їх сполук	56
2.4.1. Перша група періодичної таблиці елементів Д. І. Менделєєва	56
2.4.2. Друга група періодичної таблиці елементів	56
2.4.3. Третя група періодичної таблиці елементів	57
2.4.4. Четверта група періодичної таблиці елементів	58
2.4.5. П'ята група періодичної таблиці елементів	58
2.4.6. Шоста група періодичної таблиці елементів	59
2.4.7. Сьома група періодичної таблиці елементів	59
2.4.8. Восьма група періодичної таблиці елементів	60

Частина III

3.1. Розділ перший. Будова молекул і хімічний зв'язок	62
3.1.1. Молекули, іони, вільні радикали.....	62
3.1.2. Історія розвитку уявлень про хімічний зв'язок і валентність.....	63
3.1.3. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова.....	65
3.1.4. Структурна ізомерія.....	66
3.1.5. Просторова ізомерія	68
3.2. Розділ другий. Основні характеристики хімічного зв'язку	73
3.2.1. Довжина зв'язків	73
3.2.2. Міцність зв'язку	73
3.2.3. Валентні кути	77
3.3. Розділ третій. Основні типи хімічного зв'язку	81
3.3.1. Електронегативність елементів	81
3.3.2. Іонний і ковалентний зв'язок	82
3.3.3. Дипольний момент і будова молекул	84
3.3.4. Ефективні заряди	87
3.4. Розділ четвертий. Квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку	89
3.4.1. Розв'язання рівняння Шредінгера з використанням наближених функцій	89
3.4.2. Квантово-механічний розгляд молекули водню	93
3.4.3. Валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона	94
3.4.4. Одинарні, подвійні і потрійні зв'язки	101
3.4.5. Донорно-акцепторний зв'язок	109
3.4.6. Зв'язок в електронодефіцитних молекулах	110
3.4.7. Метод молекулярних орбіталей	111
3.5. Розділ п'ятий. Іонний зв'язок	117
3.5.1. Енергія іонного зв'язку	117
3.5.2. Поляризація іонів	119
3.5.3. Вплив поляризації на властивості речовин	121
3.5.4. Полярний зв'язок і електронегативність	122
3.6. Розділ шостий. Хімічний зв'язок в комплексних сполуках	124
3.6.1. Комплексні сполуки	124
3.6.2. Ізомерія комплексних сполук	125
3.6.3. Пояснення хімічного зв'язку в комплексах	126
3.6.4. Квантово-механічне трактування хімічного зв'язку в комплексних сполуках	127
3.6.5. Метод валентних зв'язків	127
3.6.6. Теорія кристалічного поля	129
3.7. Розділ сьомий. Водневий зв'язок	132
3.7.1. Будова рідкої води	133

Частина IV

4.1. Розділ перший. Будова речовини в агрегатному стані.....	136
4.1.1. Агрегатний стан речовини	136
4.1.2. Міжмолекулярна взаємодія	138
4.2. Розділ другий. Кристалічний стан речовини	141
4.2.1. Особливості кристалічного стану	141
4.2.2. Типи кристалічних решіток	144
4.2.3. Деякі кристалічні структури	146
4.2.4. Дефекти в кристалах	147
4.3. Розділ третій. Рідкий і аморфний стани речовини	150
4.3.1. Будова рідин	150
4.3.2. Розчини електrolітів	151
4.3.3. Аморфний стан речовини	156

Частина V

5.1. Теоретичні питання з курсу “Будова речовини”	158
5.2. Практичні питання з курсу “Будова речовини”	160
5.3. Список рекомендованої літератури	162

ВСТУП

В наш час проходить часткова перебудова навчальних дисциплін, що пов'язано з науково-технічним прогресом. Уявлення про будову речовини були раніше частиною фізики і хімії. Тепер вони можуть бути виділені в окрему дисципліну зі своїм математичним апаратом і науковою методологією. Це обумовлено у першу чергу виникненням квантової механіки і квантової хімії, що стали одним із основних інструментів пізнання теорії будови речовини.

Відмічені обставини стали необхідністю для глибшого вивчення будови речовини студентами, майбутніми вчителями та інженерами.

Курс “Будова речовини” має на меті ознайомити читачів з сучасною теорією будови атомів, молекул, а також твердих, рідких і газоподібних речовин. Крім того, будуть розглянуті сучасні представлення про хімічний зв'язок, деякі методи досліджень властивостей та будови речовин.

Передбачається, що вивчення даного курсу буде йти паралельно з вивченням курсів неорганічної і органічної хімії. Ці дисципліни добре засвоюються при відповідній теоретичній підготовці, що дає курс “Будова речовини”. Опираючись на самостійну роботу за даним курсом, можна передбачити більш глибокий аналіз, а також підготовку до вивчення таких дисциплін, як: фізична, колоїдна і аналітична хімія.

Теорія будови речовини є, мабуть, найбільш складною галуззю сучасного природознавства; вона використовує практично всі досягнення фізики, хімії та математичний апарат. Очевидно, багато істотних питань не можуть бути повністю розглянуті в навчально-методичному посібнику, призначеному для студентів, знайомих тільки з початками математичного аналізу. Тому завданням даного посібника є виклад основних законів, понять з використанням там, де це доступно, математичної обробки матеріалу. При використанні математики ми намагалися уникнути громіздких викладень, і разом з тим, де це представлялося можливим, дати ключ до більше глибокого освоєння змісту викладу. Природно, що ряд питань довелося подати в трохи спрощеному вигляді.

Частина I

1.1. Розділ перший Будова атома

1.1.1. Атоми. Останньою відомою границею поділу речовини є елементарні частинки – протони, нейтрони та інші. Атомами називають найбільш прості електрично нейтральні системи, які складаються з елементарних частинок. Більш складні системи, молекули – складаються з декількох атомів. Атоми хімічних елементів – це структурні одиниці, які утворюють речовини. Вони є найменшими частинками хімічних елементів, носіями їхніх хімічних властивостей.

Атом складається з позитивного ядра, яке містить протони, нейтрони, та електронів, що рухаються навколо ядра. Атоми бувають стійкі (ті, що існують дуже довго) і нестійкі або радіоактивні, які перетворюються в інші атоми в результаті змін, які відбуваються в ядрі.

Кількість електронів у нейтральних атомах дорівнює позитивному заряду ядра; заряд ядра рівний за величиною і протилежний за знаком сумі зарядів електронів. При видаленні одного чи кількох електронів від атома утворюється позитивний іон, при додаванні електрона – негативний іон.

Число електронів в атомі і відповідний позитивний заряд ядра визначає поведінку атомів у хімічних реакціях.

Хімічний елемент – це сукупність атомів з однаковим зарядом ядра. Заряд ядра визначає позицію елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Порядковий номер елемента в періодичній системі дорівнює заряду ядра атома елемента [1].

1.1.2. Число Авогадро. Число атомів у одному грамі будь-якого елемента називається *числом Авогадро* (N_0). Точні виміри доводять, що

$$N_0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ г}^{-1} \text{ атом}^{-1} \quad (1)$$

Грам-атом та грам молекула визначає кількість елемента або речовини в гармах, що чисельно дорівнює його атомній масі або молекулярній масі. Таке ж число (N_0) молекул в грам-молекулі будь-якої індивідуальної речовини. Величина атомної маси, яка виражається відношенням маси атома елемента до $^{1/12}$ маси атома C^{12} , разом з *числом Авогадро* є однією з найбільш важливих в хімії і фізиці *універсальних сталих*; вона не залежить від природи речовини та її агрегатного стану.

Число Авогадро розраховують багатьма способами, яких відомо близько 60. Розглянемо два з них – найбільш точний і найбільш наочний.

1. Під час розпаду деяких радіоактивних елементів випромінюються α – частинки ядра атомів гелію. Кількість гелію, який виділяється при випромінюванні, невелика, але її можна визначити за допомогою мікрометодів.

α – частинка, з якої утворюється атом гелію, володіє енергією, достатньою для того, щоб викликати ефект, який спостерігається наочно. Оскільки кожна α – частинка перетворюється в атом гелію, то можна

розрахувати скільки атомів гелію одержується із 1 г радіоактивного елементу, а знаючи об'єм утвореного гелію, легко знайти число атомів, які містяться в 22,4 л гелію. Молекула гелію одноатомна, і кількість атомів в грам – молекулярному об'ємі цього газу дорівнює числу молекул – числу Авогадро.

2. Число Авогадро може бути знайдене за допомогою величини заряду електрона – фундаментальної константи, знання якої необхідне для теорії будови речовини. Точне визначення заряду електрона було вперше здійснено в 1909 – 1914 р. Міллікеном.

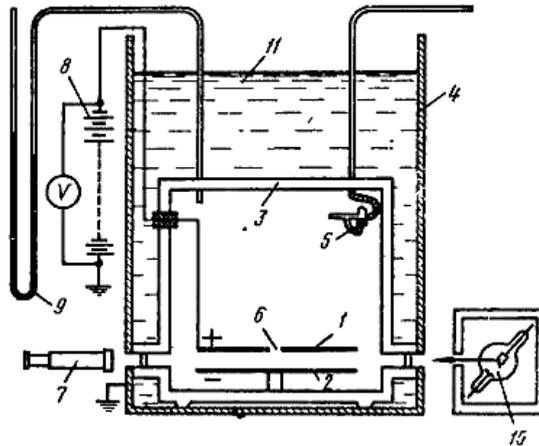


Рис. 1. Схематичне зображення установки Міллікена для вимірювання заряду електрона.

- 1,2 – пластини конденсатора;
- 3 – металева камера;
- 4 – термостат;
- 5 – розпилювач масла;
- 6 – отвір в пластині;
- 7 – оглядова трубка;
- 8 – батарея акумуляторів;
- 9 – манометр;
- 10 – рентгенівська трубка;
- 11 – термостатуюча рідина.

Схема установки Міллікена зображена на рис. 1. Основною її частиною є електричний конденсатор, який складається з латунних пластин 1 і 2 і розміщений в металічній камері 3, що знаходиться в термостаті 4. При допомозі розпилювача 5 в камері утворюється туман із малих крапель масла. Через отвір 6 у верхній частині краплі можуть попадати в конденсатор. За рухом крапель між пластинами конденсатора можна спостерігати в оглядову трубку 7. Освітлення рентгенівськими променями викликає іонізацію. Вільні електрони, які утворюються, попадають на краплі масла, і ті одержують електричний заряд e_k . Змінюючи напругу на пластинках конденсатора, можна підібрати таке її значення, при якому сила електричного поля зрівноважує силу тяжіння зарядженої краплі, і вона залишиться нерухомою. Тоді:

$$mg = e_k E, \quad (1.1)$$

де m – маса краплі;

g – прискорення сили тяжіння;

E – напруженість електричного поля.

Для плоского конденсатора:

$$E = V/d, \quad (1.2)$$

де V – прикладена до пластин напруга;

d – відстань між пластинами.

З формул (1.1) і (1.2) випливає, що:

$$e_k = mgd/V, \quad (1.3)$$

звідси, знаючи масу краплі, можна знайти величину e_k .

Міллікен довів, що заряд краплі завжди буде кратним деякій величині e , а заряд менший e не спостерігається. Це можна пояснити тим, що крапля може захоплювати 1, 2 і т.д. електрони (або іони), але ніколи не приєднує частинку електрона, бо електрон неподільний. Звідси, найменший заряд краплі – це заряд електрона.

Згідно закону Фарадея, для виділення одного грам-еквівалента речовини при електролізі необхідно пропустити через розчин один фарадей електрики, рівний 96485 Кл. Частково така кількість електрики необхідна для того, щоб із соляної кислоти виділити 1,008 г водню і 35,453 г хлору. Оскільки при електролізі розчину HCl виникає ряд іонів H^+ і Cl^- , кожний з яких має заряд, рівний за величиною заряду електрона. Отже, відношення фарадея електрики до величини заряду електрона показує, скільки атомів міститься в 35,453 г хлору або в 1,008 г водню. Тобто, є число Авогадро, відповідно

$$N = F/e \quad (1.4)$$

Звідси:

$$N_0 = 96485 / (1,602 \cdot 10^{-19}) = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ г}^{-1} \quad (1.5)$$

Оскільки число Авогадро дуже велике, тому можна стверджувати:

1. Навіть дуже малі кількості речовин, які ледь розрізняються у оптичному мікроскопі, містять величезне число атомів. Тому речовина під мікроскопом здається суцільною.

2. Будь-яка, навіть найчистіша проста речовина з одного з елементів, завжди містить домішки (деяку кількість атомів інших елементів) [1].

1.1.3. Маса і розміри атомів. Знаючи число Авогадро, можна знайти масу будь-якого атома в грамах і оцінити розміри атомів. Маса атома m визначається діленням грам-атомної ваги (A) елемента на число Авогадро:

$$m = A/N_0 \quad (1.6)$$

Тому для атома водню, вага дорівнює наприклад:

$$m_H = 1,008/6,023 \cdot 10^{23} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ г} \quad (1.7)$$

Якщо ми розділимо об'єм, який займає грам-атом простої речовини в твердому стані, на число Авогадро, то знайдемо об'єм, який припадає на 1 атом. При цьому можна розглядати атом як кулю. Оскільки в твердих тілах атоми знаходяться досить близько один від одного, то таке наближення не дає дуже великої похибки. Діаметр атома можна знайти, якщо добути кубічний корінь із об'єму, що припадає на 1 атом.

Для точного розрахунку розмірів атомів необхідно знати їх розміщення в кристалах твердих речовин. Ці дані дає метод рентгеноструктурного аналізу.

Проведені цим методом дослідження показали, що у більшості металів розміщення атомів таке ж, як при найгустішому упакуванні куль. При найгустішому упакуванні об'єм куль складає 74% від об'єму всього займаного простору. За цими даними можна легко знайти точне значення радіуса атома міді (R_{Cu}) в кристалі. Зробимо розрахунок:

Об'єм атома $V_{Cu} = 1,182 \cdot 10^{-23} \cdot 0,74 = 0,872 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, звідси

$$R_{Cu} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{V_{Cu}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,872 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad (1.8)$$

Потрібно відмітити, що чіткої границі між атомом і простором, який його оточує немає, тому визначений розмір атома можна вказати тільки умовно. Радіусом атома вважається половина відстані між ядрами сусідніх атомів.

Радіуси всіх атомів мають один і той же порядок величини 10^{-8} см. Тому у теорії добре користуватися одиницею вимірювання, яка дорівнює 10^{-8} см. Ця одиниця називається *ангстремом* і позначається буквою А° . Відповідно $R_{Cu} = 1,28 \text{ А}^\circ$.

1.1.4. Складові частини атома – електрони і ядро. [1]. Відомо, що атоми хімічних елементів складаються з ядра і електронів, що рухаються навколо нього. Властивості електронів були вивчені після того, як у другій половині минулого століття вдалось одержати потоки цих частин. Спочатку було розраховано відношення заряду електрона до його маси e/m_e . Якщо атом має розмір порядку 10^{-8} см., то ядро дуже мале, і радіус атомних ядер знаходиться в межах 10^{-13} - 10^{-12} см. Вперше такі вимірювання були проведені у 1897 р. Дж. Томсоном (Англія). За допомогою цих експериментів було знайдено $e/m_e = 5,273 \cdot 10^{17}$ ел.ст.од /г.

Знаючи величину e/m_e і e , можна знайти масу електрона. Виявилось, що $m_e = 0,91095 \cdot 10^{-27}$ г.

Для прикладу порівняємо цю величину з масою атома гідрогену.

$$m_e/m_H = (0,9108 \cdot 10^{-27}) / (1,674 \cdot 10^{-24}) = 1/1837 \quad (1.9)$$

Звідси випливає, що маса електрона дуже мала у порівнянні з масою найлегшого атома.

Таким чином, бачимо, що майже вся маса атома зосереджена в ядрі. Ядро і електрони – це заряджені частинки. Вони створюють навколо себе електричне поле, яке заповнює простір всередині атома і за його межами. Поле – це матеріальне утворення (як електрони і ядро).

1.2. Розділ другий

Атомні спектри

Експериментальною основою теорії будови атома служать дані про спектри хімічних елементів. При вимірюванні довжин хвиль точність вимірів становить біля 0,001%. Достатньо точно може бути визначена інтенсивність спектральних ліній.

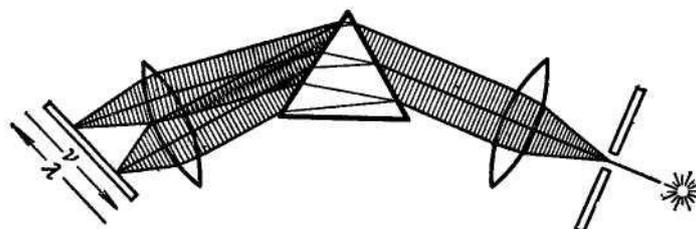


Рис. 2. Схема дії спектрографа.

1.2.1. Принцип дії спектрографа. Види спектрів. В спектрографі пучок світла, що проходить через щілину, попадає в прилад. Він розкладає випромінювання на його складові і направляє їх в різні місця фотографічної пластинки, яким відповідають певні довжини хвиль [1].

Для дослідження видимого і ультрафіолетового випромінювання використовують оптичні спектрографи, в яких випромінювання розглядають пропусканням його через призму із скла (для видимого світла) або із кварцу (для ультрафіолетового випромінювання). Схема дії спектрографа зображена на рис. 2.

Спектри, які одержані випромінюванням, називаються *емісійними*. Вони бувають: *неперервними, лінійними і смугастими*. Неперервний спектр має випромінювання розжарених твердих і рідких тіл. Випромінювання газів (його можна викликати нагріванням або електричним розрядом) дає лінійний або смугастий спектр, який складається з окремих ліній або смуг.

Встановлено, що лінійний спектр отримується завдяки випромінюванню атомів, а смугастий – завдяки випромінюванню молекул.

Атом кожного елемента і молекула кожної речовини має свій характерний спектр, який складається з визначеного набору ліній чи смуг.

Спектри багатьох елементів дуже складні (рис. 3). Наприклад, в спектрі заліза нараховується більше п'яти тисяч ліній. Робота з чутливою апаратурою показує, що атомні спектри складаються з багатьох ліній, які розміщені близько одна до одної. Вони називаються *мультиплетами*. Якщо помістити джерело випромінювання в магнітне поле або електричне поле, то виникне розщеплення одинарних ліній – замість однієї лінії у спектрі з'являються кілька близько розміщених ліній (ефект Земана для магнітного поля або Штарка для електричного поля) [2].

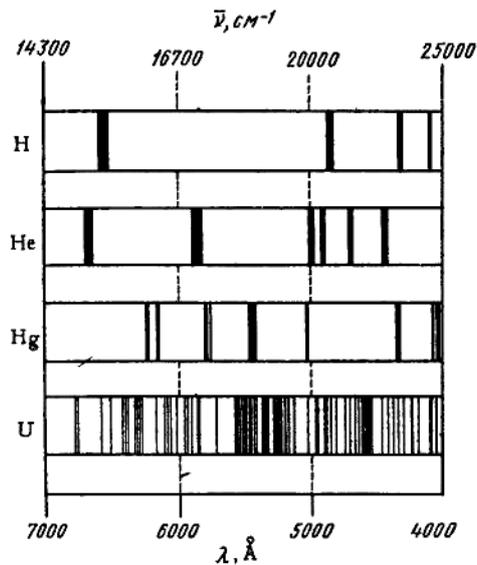


Рис. 3. Схематичне зображення спектрів деяких елементів.

1.2.2. Спектр гідрогену. Найпростішим є спектр гідрогену. У видимій області він має тільки 4 лінії (рис. 4).

Вони позначаються H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} . Ряд ліній, що прилягають до видимої області з ультрафіолетової, разом із вказаними 4-ма лініями, утворюють серію (рис. 4), яка одержала назву *серії Бальмера*.

Дослідження спектру водню в ультрафіолетовій та в інфрачервоній областях виявило ще кілька серій ліній, названих *серіями Лаймана* (ультрафіолетова область), *Пашена*, Бреккета і Пфунда (інфрачервона область).

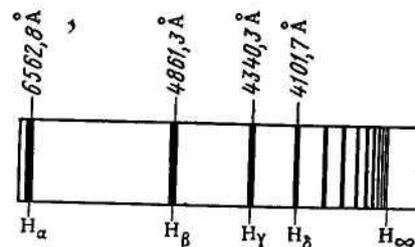


Рис. 4. Атомний спектр гідрогену.

1.2.3. Спектри інших елементів. Ці спектри є більш складними (рис. 3), тому що, на відміну від спектра водню, тут серії не розміщуються роздільно в різних ділянках спектру, а накладаються одна на одну. Проте по деяких ознаках: зовнішній вигляд ліній – різкий або розмитий (дифузійний), спосіб їх збудження – дуговий або іскровий, мультиплетність, характер розщеплення в магнітному і електричному полях тощо; дослідники навчилися їх розрізняти.

У 1889 р. Рідберг встановив, що хвильове число ліній спектральної серії може бути виражене як різниця двох функцій цілих чисел n_1 і n_2 .

$$\bar{\nu} = T(n_1) - T(n_2) \quad (1.10)$$

При цьому $n_2 > n_1$. Численні значення цих функцій називаються *спектральними термами*.

1.2.4. Уявлення про світлові кванти. В 1900 р. Планком була розроблена теорія, яка базувалась на тому, що енергія не випромінюється атомами безперервно, а періодично-малими неподільними порціями –

квантами. Величина цих квантів залежить від частоти випромінюваного світла, а саме:

$$E = h\nu \quad (1.11)$$

Дане відношення називається *рівнянням Планка*, де E – енергія кванта, частота коливань $\nu = c/\lambda$ -, h – *стала Планка*.

$$h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{с}$$

Оскільки кожна спектральна лінія характеризується строго визначеною довжиною хвилі, а відповідно і строго визначеною частотою, то атоми можуть випромінювати кванти тільки строго визначеної енергії, величина якої для кожної спектральної лінії може бути вирахована за рівнянням Планка.

Випромінюючи квант світла, атом переходить з одного енергетичного стану- E_1 в інший- E_2 . Тому стає зрозумілим фізичний зміст спектральних термів. Вони характеризують енергію електронів в атомах.

За рівнянням Планка можна записати:

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (1.12)$$

або

$$\bar{\nu} = \left(\frac{E_2}{hc} \right) - \left(\frac{E_1}{hc} \right) \quad (1.13)$$

Електрони в атомах можуть володіти тільки строго визначеною енергією. Тому говорять, що в атомах існують визначені рівні енергії електронів. Вивчення молекулярних спектрів приводять до висновку, що в молекулах існує набір “дозволених” рівнів енергії електронів [2].

Рівні енергії електону в атомі гідрогену зображені на рис. 5.

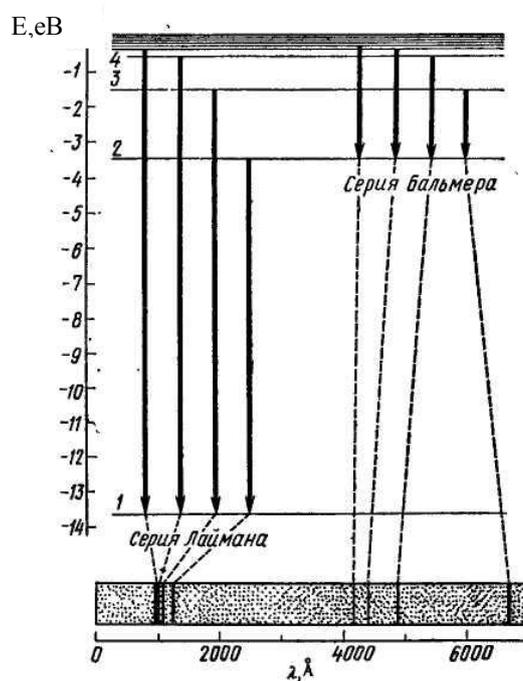


Рис. 5. Рівні енергії електрону атомі гідрогену.

Енергія виражається у електрон-вольтах. Цією одиницею вигідно користуватися при розгляді атома.

Електрон-вольт (eV) – це енергія, якої набуває електрон, прискорений електричним полем на ділянці з різницею потенціалів 1 Вт: $1\text{eV} = 1,6022 \cdot 10^{-12}$ ерг.

1.2.5. Історія розвитку уявлень про будову атома [1]. Резерфорд, дослідивши наявність ядра у атомі, запропонував планетарну модель атома. За цією моделлю електрони рухаються навколо ядра так само, як планети рухаються навколо Сонця. Проте закони електродинаміки свідчать що, рухаючись навколо центра, заряджена частинка (електрон) стає джерелом електромагнітних коливань. Тому електрон мав би безперервно втрачати енергію і в кінцевому результаті впасти на ядро. В 1913 р. Бор запропонував теорію, згідно якої у атомі існують стаціонарні орбіти, по яких електрон може рухатись без випромінювання енергії. Для цих орбіт, за Бором, повинно виконуватися співвідношення:

$$m_e V r = n (h/2\pi), \quad (1.14)$$

де: $m_e V r$ – момент імпульсу електрона;

m_e і V – маса і швидкість електрона;

r – радіус орбіти;

$n = 1, 2, 3 \dots$,

h – стала Планка;

Величину $h/2\pi$ прийнято позначати \hbar , тоді:

$$m_e V r = n \hbar \quad (1.15)$$

Виходячи з цього рівняння, Бору вдалося розробити теорію будови атома водню. Прирівнюючи відцентрову силу до сили притягання електрона до ядра, можна записати:

$$m_e V^2/r = e^2/r^2 \quad (1.16)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (1.15) і (1.16), можна знайти рівняння для швидкості електрона на стаціонарній орбіті:

$$V = e^2/n \hbar \quad (1.17)$$

та її радіуса:

$$r = n^2 \hbar^2/m_e e^2 \quad (1.18)$$

Енергія електрона E складається з кінетичної (T) і потенціальної (U):

$$E = T + U \quad (1.19)$$

Потенціальна енергія двох різнозаряджених тіл з зарядами q_1 і q_2 , що знаходяться на відстані r один відносно другого, визначається роботою, яку необхідно здійснити для переміщення цих тіл у положення з нульовою потенціальною енергією на задану відстань r . Ця робота (у відповідності з законом Кулона) виражається інтегралом:

$$\int_{\infty}^r (q_1 q_2 / r^2) dr = - (q_1 q_2 / r) \quad (1.14)$$

Для однойменно заряджених тіл виходить аналогічна формула із знаком “+”. В атомі гідрогену заряди ядра і електрона рівні e . Тому треба записати:

$$E = m_e V^2/2 + [- (e^2/r)] \quad (1.20)$$

Підставивши в це рівняння значення V (1.11) і r (1.12) одержимо:

$$E = - (1/2) (m_e e^4 / n^2 \hbar^2) = - (\text{const} / n^2) \quad (1.21)$$

Для атома гідрогену:

$$E = -hcR/n^2 \quad (1.22)$$

Прирівнявши два останні рівняння, можна знайти теоретичне співвідношення для сталої Рідберга:

$$R = 2\pi^2 m_e e^4 / ch^3 \quad (1.23)$$

Вираховане за цим рівнянням значення R співпадає з експериментальним. Таким чином, Бор теоретично розрахував спектр гідрогену.

Пізніше Зоммерфельд та інші вчені розробили теорію будови багатоелектронних атомів. Вважалося, що стаціонарні орбіти в атомах можуть бути не тільки круговими, але й еліптичними, і можуть по-різному розміщуватися в просторі. При цьому розміри орбіт і їх розміщення в просторі визначались правилами квантування. За допомогою цієї теорії вдалося пояснити багато закономірностей, які характерні для спектрів. Проте ця теорія не задовільняє сучасний етап науки. Основні її недоліки :

1. Основою теорії є правила квантування, які не витікають із законів механіки і електродинаміки.

2. Ця теорія при розрахунку деяких спектральних характеристик дає результати, які не співпадають з дослідом.

3. При розрахунку енергії електронів в багатоелектронних атомах теорія також дає результати, які не співпадають з дослідом.

4. Дану теорію неможливо використати для кількісного пояснення хімічного зв'язку [1].

1.3. Розділ третій

Хвильові властивості матеріальних частинок.

Сучасна теорія будови атомів і молекул ґрунтується на законах, які описують рух електронів та інших частин, котрі мають дуже малу масу, – рух мікрооб'єктів. Ці закони були сформульовані в 1925-1926 роках. Вони сильно відрізняються від законів, які визначають рух великих тіл – макрооб'єктів.

В основі сучасної теорії лежать уявлення про дуалістичну природу мікрооб'єктів. Вони можуть одночасно проявити себе як частинки і як хвилі, бо мікрооб'єкти володіють одночасно корпускулярними і хвильовими властивостями.

1.3.1. Дуалістична природа світла. В першій половині ХІХ ст. в результаті вивчення інтерференції і дифракції світла було експериментально доведено, що світло являє собою поперечні електромагнітні коливання.

Проте у ХХ столітті стала відомою велика кількість інших явищ, котрі свідчать про те, що світло являє собою потік матеріальних частин, світлових квантів чи фотонів. Корпускулярні властивості світла особливо чітко проявляються у двох явищах – у фотоелектрі та ефекті Комптона.

Явище фотоелектричного ефекту, відкрите в 1887 р. Герцом, полягає в тому, що метали при дії на них світла випускають електрони. Пояснити фотоелектричний ефект, виходячи з хвильової теорії світла, неможливо. Розрахунок показує, що у випадку незначних розмірів електрона кількість енергії така мала, що при сонячному освітленні її необхідно було б багато годин випромінювати для того, щоб електрони накопичили енергію, достатню для виходу із металу. Проте виліт електрона спостерігається тільки після освітлення металу. Крім того, згідно з хвильовою теорією, енергія E_e електронів, яка випускається металом, повинна бути пропорційна інтенсивності падаючого світла. Було встановлено, що E_e не залежить від інтенсивності світла, а прямо пропорційно залежить від його частоти.

В 1905 р. Ейнштейн показав, що фотоелектричний ефект пояснюється просто, якщо розглядати світло як потік частин – фотонів. Зіткнувшись з електронами, фотони передають їм свою енергію, яка згідно з рівнянням Планка дорівнює $h\nu$. Отримав пояснення і той факт, що довгохвильове випромінювання не викликає фотоелектричного ефекту. Енергія фотона у цьому випадку недостатня для виривання електрона із металу.

Максимальною енергією будуть володіти ті із вилітаючих електронів, які не передали одержаної від фотонів енергії атома металу. Очевидно, що енергія $(E_e)_{\max}$ цих електронів рівна різниці енергії фотона $h\nu$ і роботи $-A$, яку необхідно виконати проти сили, яка утримує електрони у металі. Таким чином,

$$(E_e)_{\max} = h\nu - A \quad (1.24)$$

Це рівняння одержало назву *закону Ейнштейна для фотоелектричного ефекту* і відповідає дослідним даним.

На основі закону Ейнштейна можна знайти величину сталої Планка. Для цього потрібно визначити залежність $(E_e)_{\max}$ від частоти світла. Знайдена експериментальна залежність для цезію зображена на рис. 6.

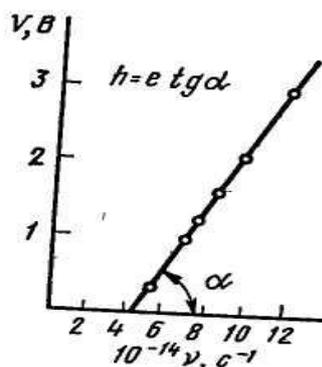


Рис. 6. Залежність напруги від частоти фотопотоку падаючого світла (для цезію).

Перед тим, як перейти до розгляду іншого явища – ефекту Комптона, потрібно описати закон взаємозв'язку маси і енергії.

1.3.2. Закон взаємозв'язку маси і енергії. В 1903 р. Ейнштейн за допомогою розробленої ним теорії відносності довів, що маса тіла, яке рухається, перевищує його масу у стані спокою. При цьому виконується співвідношення:

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v^2 / c^2)}, \quad (1.25)$$

де m – маса частинки, що рухається;

m_0 – маса частинки в стані спокою;

v – швидкість руху частинки;

c – швидкість руху світла у вакуумі.

Таким чином, збільшення швидкості руху тіла і, відповідно, збільшення його енергії приводить до збільшення маси.

Ейнштейном було також доведено, що маса тіла зв'язана з його енергією.

$$E = mc^2 \quad (1.26)$$

Це рівняння, яке виражає закон взаємозв'язку маси і енергії, показує співвідношення між цими величинами, які до появи теорії відносності вважалися незалежними один від одного. Рівняння (1.26) встановлює взаємозв'язок між змінами маси (Δm) і енергії (ΔE) в будь-якому процесі. Можна записати: $\Delta E = \Delta mc^2$

Не можна вважати, що цей закон свідчить про можливість перетворення маси в енергію і тим більше матерії в енергію. Маса і енергія – тільки властивості матерії. Маса є мірою її інертності, енергія – мірою руху, тому вони не зводяться одна до одної і не перетворюються одна в одну [1].

Перетворення матерії в рух означало б можливість руху без матерії, що є недопустимим. Рівняння (1.26) показує тільки те, що одна із характеристик тіл, їх маса, залежить від руху.

Рівняння Планка і Ейнштейна дозволяють одержати співвідношення між довжиною хвилі світла і масою фотона.

Фотон не має маси спокою. Це обумовлено тим, що він рухається зі швидкістю світла (при наявності статичної маси у відповідності із співвідношенням (1.26) маса і енергія фотона були б безкінечно великими). Тому вся маса фотона є динамічною, тобто обумовлена рухом і може бути вирахована з енергії фотона за рівнянням (1.26).

З іншого боку, згідно з рівнянням Планка:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1.27)$$

Із (1.26) і (1.27) одержуємо $mc^2 = hc/\lambda$, звідки

$$\lambda = h/mc \quad (1.28)$$

Дане співвідношення виражає залежність імпульсу фотона mc від довжини хвилі світла. Його можна записати:

$$\lambda = h/p, \quad (1.29)$$

де p – імпульс фотона.

1.3.3. Ефект Комптона. В даному явищі фотони, взаємодіючи з електронами, передають їм частину своєї енергії. У результаті цього збільшується довжина хвилі і змінюється напрямок випромінювання. При цьому відбувається його розсіювання. Цей ефект був відкритий в 1923 р. Комптоном. Він дослідив, що, при опроміненні різних речовин рентгенівськими променями, довжина хвилі розсіяного випромінювання більша від початкової. При цій зміні довжина хвилі $\Delta\lambda$ не залежить від природи речовини і від довжини хвилі початкового випромінювання. Вона визначається величиною кута φ між напрямками розсіяного і початкового випромінювання.

Виявилось, що рівняння, яке точно описує ефект Комптона, можна вивести, якщо розглядати взаємодію фотона з електроном речовини як пружне зіткнення двох частин. При цьому виконуються закони збереження енергії та імпульсу.

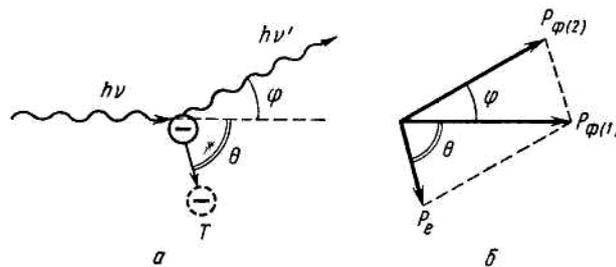


Рис. 7. Пояснення ефекту Комптона:

а) схема руху фотона і електрона;

б) векторне додавання імпульсів електрона віддачі і розсіяного фотона.

Нехай, фотон з енергією $h\lambda$ (рис. 7а) стикається з електроном, енергія та імпульс якого дорівнюють нулю. Після зіткнення енергія фотона стає рівною $h\nu'$. Розсіяний фотон рухається під кутом φ до направленою початкового фотона. Електрон віддачі – це електрон, який одержав від фотона невелику кількість енергії. Він рухається під кутом θ до направленою початкового фотона.

Згідно із законом збереження енергії, кінетична енергія електрона віддачі (Т) виражається співвідношенням:

$$T = h\nu - h\nu' = -h(\nu' - \nu) = -h\Delta\nu \quad (1.30)$$

Кінетична енергія частинки рівна $(1/2) mV^2$, де m і V – маса і швидкість частинки, пов'язані з її імпульсом рівнянням:

$$p = mV$$

Отже,

$$T = p^2/2m \quad (1.31)$$

Із рівнянь (1.30) і (1.31) знаходимо рівняння для імпульсу електрона віддачі.

$$p_e^2 = -2m_e h \Delta \nu \quad (1.32)$$

Згідно із законом збереження імпульсу, векторна сума імпульсів розсіяного фотона і електрона віддачі дорівнює імпульсу початкового фотона (рис. 7б). Використовуючи теорему косинусів, одержимо:

$$p_e^2 = p_{\phi(1)}^2 + p_{\phi(2)}^2 - 2p_{\phi(1)} \cdot p_{\phi(2)} \cdot \cos \varphi, \quad (1.33)$$

де $p_{\phi(1)}$ і $p_{\phi(2)}$ – величини імпульсів початкового і розсіяного фотонів. Значення $p_{\phi(1)}$ і $p_{\phi(2)}$ не дуже відрізняються. Тому можна вважати, що:

$$p_{\phi(1)}^2 \approx p_{\phi(2)}^2 \quad (1.34)$$

Тоді рівняння (1.31) має вигляд:

$$p_e^2 = 2p_{\phi(1)}^2 \cdot (1 - \cos \varphi)$$

Оскільки $1 - \cos \varphi = 2 \sin^2 (\varphi/2)$, то можна записати:

$$p_e^2 = 4p_{\phi(1)}^2 \sin^2 (\varphi/2) \quad (1.35)$$

Імпульс фотона згідно з рівнянням (1.30) визначається співвідношенням:

$$p = h/\lambda \quad (1.36)$$

Підставляємо вираз для $p_{\phi(1)}$ у рівняння (1.35) і (1.36). Одержимо:

$$p_e^2 = 4(h^2/\lambda^2) \sin^2 (\varphi/2) \quad (1.32)$$

Якщо диференціювати співвідношення $\nu = c/\lambda$, то отримаємо:

$$d\nu = -(c/\lambda^2) d\lambda \quad (1.33)$$

Оскільки $\Delta \nu$ невелике в порівнянні з ν , тоді приблизно можна вважати:

$$\Delta \nu \approx -(c/\lambda^2) \Delta \lambda \quad (1.34)$$

Прирівнюючи праві частини рівнянь (1.27) і (1.32), знаходимо:

$$-m_e \Delta \nu = 2(h/\lambda^2) \sin^2 (\varphi/2) \quad (1.35)$$

Підставивши рівняння (1.34) у (1.35), одержимо рівняння, що описує ефект Комптона:

$$\Delta \lambda = 2(h/m_e c) \sin^2 (\varphi/2) \quad (1.36)$$

Як бачимо з рівняння (1.36), величина $h/m_e c$ має розмірність довжини і вона дорівнює 0,0242 А. Часто її називають *комптонівською довжиною хвилі електрона* – це довжина хвилі випромінювання, для якої маса фотона дорівнює масі електрона.

1.3.4. Хвилі де Бройля. Коли фотоэффект і ефект Комптона визначено вказують на корпускулярну природу видимого і рентгенівського випромінювання то інтерференція і дифракція свідчать про хвильову природу. Звідси висновок, що рух фотонів характеризується особливими законами, в яких зіставляються корпускулярні і хвильові характеристики.

У 1924 р. де Бройль висловив припущення, що подвійна корпускулярно-хвильова природа притаманна не тільки фотонам, але й будь-яким іншим матеріальним частинкам. Рух будь-якої матеріальної частинки можна розглядати як хвильовий процес. При цьому:

$$\lambda = h/mV, \quad (1.37)$$

де m, V – маса і швидкість частинок. Ці хвилі одержали назву *хвиль де Бройля*.

Пізніше була виявлена *дифракція електронів*. При проходженні пучка електронів через дифракційну решітку на фотопластинці спостерігалась та ж дифракційна картина, що і при проходженні випромінювання з довжиною хвилі, яка дорівнює λ , що вирахована за рівнянням (1.37). У якості дифракційної решітки використовувались кристали металів. Атоми в кристалах розміщені в правильному порядку і утворюють певну дифракційну решітку.

Тепер дифракція електронів широко використовується для вивчення структури речовини. Прилад, за яким спостерігається це явище, називається *електронографом*. Для структурного вивчення використовується також дифракція нейтронів.

Була вивчена дифракція атома гелію, молекули гідрогену .

Якщо за допомогою формули (1.37) обчислити значення λ для різних об'єктів, то впливає, що для макрооб'єктів вони дуже малі. Так для частинки з масою 1 г, що рухається із швидкістю 1 см/с, $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27}$ см. Це означає, що хвильові властивості макрооб'єктів не ідентифікуються і не проявляються. Якщо довжина хвилі значно менша від розміру атома (10^{-8}), то неможливо скласти дифракційну решітку для їх аналізу. Інше застосування дозволяло б ідентифікувати хвильову природу матеріальної частинки. Так рух електрона з прискореним потенціалом, що дорівнює 1В ($v = 5,93 \cdot 10^7$), зв'язується з $\lambda = 1,23 \cdot 10^{-7}$ см.

При проходженні потоку електронів (або інших мікрочастин) через дифракційну решітку інтенсивність цього потоку в одному напрямку збільшується, а в інших напрямках зменшується у відповідності з рівнянням де Бройля. Інтенсивність потоку електронів визначає можливість попадання електронів у різні ділянки екрану. Таким чином, можливість перебування мікрочастин у просторі описується закономірностями, аналогічними закономірностям хвильового руху. У цьому проявляється подвійна корпускулярно-хвильова природа мікрочастин і їх корпускулярно-хвильовий дуалізм. Хвилі де Бройля інколи називають хвилями ймовірності.

1.3.5. Квантова механіка. Рівняння Шредінгера. Дослідження де Бройля поклали початок виникненню механіки, яка описує рух мікрочастинок. У 1925-1926 рр. Гейзенберг і Шредінгер незалежно один від одного запропонували два варіанти нової механіки. Метод Шредінгера виявився більш зручним для розрахунків. Сучасна теорія будови атомів і молекул базується на цьому методі. Механіка мікрооб'єктів одержала назву квантової механіки. Механіка, що ґрунтується на законах Ньютона, називається класичною механікою [3].

Закони руху мікрочастин у квантовій механіці виражаються рівнянням Шредінгера. Воно є диференціальним рівнянням. Рівняння Шредінгера для однієї частинки у часткових похідних можна записати:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi, \quad (1.38)$$

де \hbar – стала Планка;

m – маса частинки;

U – потенціальна енергія;

E – повна енергія; x, y, z – координати.

Рівняння Шредінгера може бути одержане, якщо у диференціальне рівняння хвилі підставимо λ із рівняння де Бройля, а також виразимо імпульс частинки через різницю повної і потенціальної енергій.

Величина ψ називається хвильовою функцією. Її квадрат (ψ^2) має визначений фізичний зміст і характеризує ймовірність перебування частинки у даному місці простору. Величина $\psi^2 dV$ рівна ймовірності знаходження частинки в об'ємі dV . Величину ψ^2 називають *густиною ймовірності* або *електронною густиною*. У відповідності із фізичним змістом хвильової функції вона повинна бути нескінченною, неперервною, однозначною і перетворюватися в нуль там, де частинка не може знаходитись. Квантово-механічне пояснення завдань в теорії будови атома і молекули зводиться до знаходження функції ψ для рівняння Шредінгера, яка володіє властивостями і значенням енергії E . Розв'язання рівняння Шредінгера у більшості випадків становить дуже складне математичне завдання.

У квантовій механіці при розгляді атома і молекули часто користуються спеціальною системою одиниць, застосування якої дозволяє скоротити запис вихідних рівнянь. У цій системі за одиницю довжини беруть радіус першої борівської орбіти електрона у атомі гідрогену $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, а за одиницю енергії – величину потенціальної енергії електрона на його орбіталі: $E = me^4/h^2 = e^2/a_0 = 27,2 \text{ eV}$. За одиниці електричного заряду і маси беруть заряд і масу електрона. Вказані одиниці були запропоновані англійським ученим Хартрі, і називаються вони *атомними одиницями* (або *одиниці Хартрі*).

Система понять квантової механіки сильно відрізняється від системи понять класичної механіки. Квантова механіка дає *ймовірність* знаходження частинок і нічого не говорить про траєкторію частинки, її координати і швидкості у той чи інший момент часу. Проте тут зберігають своє значення маса, енергія і момент імпульсу частинки (стан електрона).

Одним із основних положень квантової механіки є співвідношення невизначеності, встановлене Гейзенбергом. Згідно з цим співвідношенням неможливо одночасно точно визначити місце знаходження частинки і її імпульс ($p = mv$).

Чим точніше визначається координати частинки, тим більш невизначеним буде її імпульс. Навпаки, чим точніше відомий імпульс, тим більш невизначена координата. Відношення невизначеностей має вигляд:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad (1.39)$$

або

$$\Delta x \Delta v_x \geq \hbar/m, \quad (1.40)$$

де Δx – невизначеність в положенні частинки;

Δp_x і Δv_x – невизначеності у величинах, які складають імпульс та швидкість у напрямі координати x .

Аналогічні співвідношення записуються і для координат y, z .

Співвідношення невизначеностей робить зрозумілими багато особливостей мікросвіту.

Будемо вважати, що рух електрона проходить в області радіуса r . Тоді невизначеність в його положенні можна вважати рівною r . Так, за співвід-

ношенням (1.39) мінімальна невизначеність Δp в значенні імпульсу електрона p рівна \hbar/r . Відомо, що величина імпульсу не може бути менш невизначеною у його значенні. Тому мінімально можливе значення імпульсу буде:

$$p = \hbar/r \quad (1.41)$$

Енергія електрона складається з його кінетичної енергії, рівної $p^2/2m_e$ за рівнянням (1.26) і потенціальної енергії. Вона на відстані r від ядра рівна e^2/r . Звідси, враховуючи значення (1.41), одержимо рівняння для повної енергії (E) електрона у атомі гідрогену:

$$E = (\hbar^2/2 m_e r^2) - (e^2/r) \quad (1.42)$$

Знайдена залежність енергії електрона від радіусу його області обертання зображена на рис. 8.

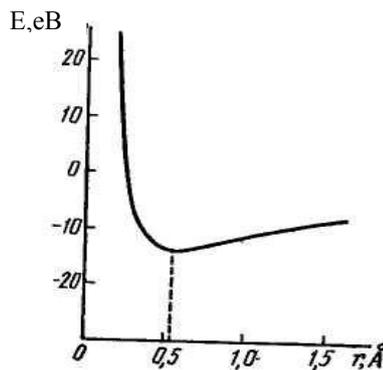


Рис. 8. Залежність енергії електрона від радіуса області обертання.

Як бачимо, крива має мінімум. Величину r_0 , при якій енергія мінімальна, легко знайти, оскільки у точці мінімуму $dE/dr = 0$.

Продиференціювавши, одержимо: $-(\hbar^2/m_e r_0) + e^2 = 0$,
звідси

$$r_0 = \hbar^2 / m_e e^2 \quad (1.43)$$

Підставивши це значення r_0 в рівняння (1.42), знайдемо вираз для мінімальної енергії електрона в атомі гідрогену:

$$E_{\min} = - (1/2) (m_e e^4 / \hbar^2) \quad (1.44)$$

Отриманий результат має глибокий зміст.

Згідно з класичною механікою електрон буде мати мінімальну енергію, коли він впаде на ядро. Проте квантова механіка показує, що енергія мінімальна, коли він рухається по границях сфери з радіусом r_0 . При цьому його точне положення у середині даної сфери принципово не може бути вказано. При $r < r_0$ енергія електрона зростає.

Порівнявши рівняння (1.43) і (1.12), переконаємось, що величина r_0 рівна радіусу першої борівської орбіти. При співставленні рівнянь (1.44) і (1.16) бачимо, що E_{\min} , знайдене за допомогою співвідношення невизначеностей, співпадає з мінімальним значенням енергії електрона в атомі гідрогену.

1.4. Розділ четвертий

Квантово-хімічне пояснення будови атома гідрогену

1.4.1. Розв'язання рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика. Розв'язання рівняння Шредінгера у завдань, які є у теорії будови атомів і молекул, дуже складні. Щоб зрозуміти характер квантово-механічного вивчення атома, потрібно показати рівняння Шредінгера на простих прикладах [3].

Спочатку розглянемо розв'язок для одновимірного потенціального ящика. У цій моделі частинка (наприклад, електрон) може рухатись тільки в одному напрямку, (наприклад, по осі x на відрізку між $x=0$ і $x=a$ (рис. 9). У межах цього відрізка потенціальна енергія частинки (U) є сталою. Її треба розглядати як рівну нулю (а потенціальну енергію треба вираховувати від будь-якого вибраного рівня). За межами даного відрізка потенціал V , що діє на частинку, є дуже великим. Це означає, що частинка не може вийти за межі $0 < x < a$ (для цього був би потрібен нескінченно великий приріст енергії).

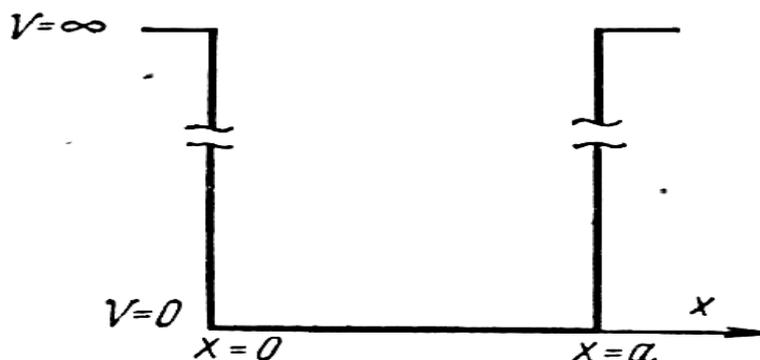


Рис. 9. Одновимірний потенціальний ящик.

Рівняння Шредінгера (1.38) для випадку одновимірного потенціального ящика буде:

$$-\hbar^2/8\pi m: d^2\psi/dx^2 = E\psi \quad (1.45)$$

Для розв'язання цього рівняння треба знайти функцію ψ і значення для енергії E , що задовільняє це рівняння. При цьому функція ψ повинна бути нескінченною, однозначною, неподільною і дорівнювати нулю при $x=0$ і $x=a$ (оскільки за межами цього відрізка частинка знаходиться не може).

Функція, яка задовільняється даними значеннями, буде дорівнювати:

$$\Psi = A \sin(n\pi x/a), \quad (1.46)$$

де $n=1, 2, 3, \dots$ і A – стала величина. Значення $n=0$ виключено, тому що воно означає відсутність частинки у ящику.

Отже, дана функція задовільняє рівняння Шредінгера для розглянутого випадку. Звідси випливає, що одержані вирази рівні, якщо енергія частинки.

$$E = n^2 \hbar^2 / 8ma^2, \quad (1.47)$$

де $n=1, 2, 3, \dots$

Таким чином, знайдено функцію ψ і значення енергії, які задовільняють рівняння (1.45), тобто розв'язано рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика.

Але необхідно зауважити, що існує значна різниця між знайденими результатами і картиною, яка спостерігалась у аналогічній задачі з частинкою, для якої підходять закони класичної механіки. Це означає, що енергія такої частинки має приймати будь-які значення у різних точках на осі x .

Навпаки, за формулі (1.47) бачимо, що енергія частинки, для якої дійсні закони квантової механіки, може приймати тільки ряд строго визначених значень, характеризуючи величину цілочислового коефіцієнта n . Цілі значення n , одержані у результаті накладання на функцію ψ *граничних умов*, коли $\psi = 0$ при $x = 0$ і $x = a$. Рівень енергії для частинки у потенціальному ящику показано на рис. 10. Звернемо увагу, що квантова енергія отримується як результат розв'язання рівняння Шредінгера, хоча саме це рівняння не приймає набору цілочислових коефіцієнтів.

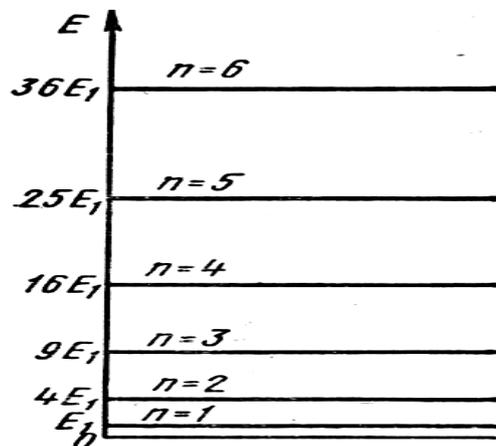


Рис. 10. Рівні енергії частинки у одновимірному потенціальному ящику.

Даний тип розв'язання показує існування для мікрочастинки строгого набору значень енергії. Аналогічний результат одержано при розгляданні будь-якої задачі, де мікрочастинки утримуються під дією сил у певній частині простору. Таким чином, квантова механіка пояснює наявність у електронів в атомах і молекулах *дискретних* енергетичних рівнів (про які свідчать спектри) і дає можливість теоретично визначити ці значення енергії.

Оскільки при вираженні енергії частинки у потенціальному ящику $n \neq 0$, то і E не може дорівнювати нулю. Мінімуму енергії (*нульовій енергії*) відповідає $n = 1$.

На рис. 11. показані графіки функцій ψ і ψ^2 для частинки у одновимірному потенціальному ящику при $n = 1, 2$ і 3 . Із мал. рис. 11 видно, що вірогідність знаходження частинки у різних точках потенціального ящика неоднакова. Крім того, при значеннях $n > 1$ в деяких точках у середині ящика вірогідність надходження частинок рівна нулю – результат, що є неможливим з точки зору класичної теорії.

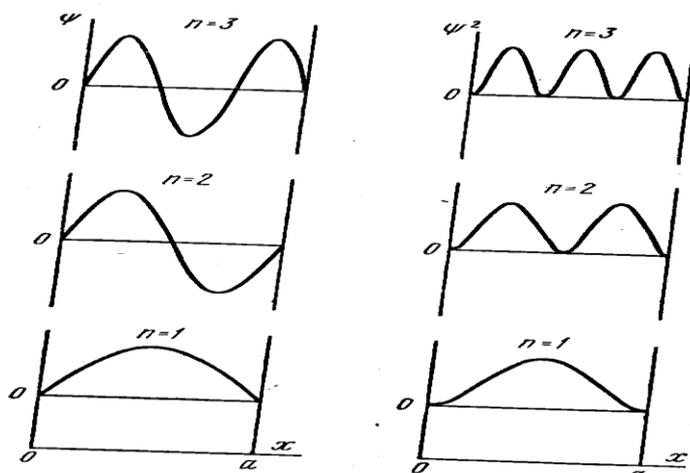


Рис. 11. Функції ψ і ψ^2 частинки в одновимірному потенціальному ящику.

Однак як видно із рівняння (1.47), при достатньо великих значеннях маси частинки m (відповідна величині a і її енергії E) картина руху практично співпадає з класичною. А дозволені рівні енергії будуть лежати так близько один до одного, що їх неможливо буде експериментально розрізнити. Можна вважати, що частинка здатна володіти будь-якими значеннями енергії. Таким чином, для макрооб'єктів квантова механіка призводить до тих же результатів, що і класична [4].

Значення сталої A в рівнянні (1.46) з точки зору математичних вимог може бути будь-яким. Однак фізичний зміст функції ψ^2 означає необхідність вибору певного значення A , а саме його вибирають таким, щоб сумарна вірогідність надходження частинки у потенціальному ящику дорівнювала одиниці.

Знаходять таке значення A , при якому рівняння виконується.

Розглянута математична операція називається *нормованою*. У випадках, коли необхідно знайти повне вираження для хвильової функції, визначають значення вхідної сталої. Ця стала називається *нормуючим множником*.

Інтегрування проводиться по всьому об'ємі від значення кожної із координат $-\infty$ до значення $+\infty$. Рівняння показує, що сумарну вірогідність знайти частинку рівна одиниці, бо знаходження розглянутої частинки десь у просторі є дійсною подією.

1.4.2. Тривимірний потенціальний ящик. Із отриманого розв'язку рівняння Шредінгера для одновимірного потенціального ящика є сталим існування дискретного набору енергетичних рівнів електрона в атомі. Для того, щоб пояснити інші властивості електронної будови атомів, треба розглянути рух частинки у *тривимірному потенціальному ящику*.

У цій задачі частинка знаходиться всередині потенціального ящика-куба з ребром a . Початок координат поставлено у один із кутів куба (рис. 12). Потенціальна енергія частинки всередині ящика стала. За межами потенціал має велике значення. Ця частинка ні в якому випадку не може виходити за межі ящика.

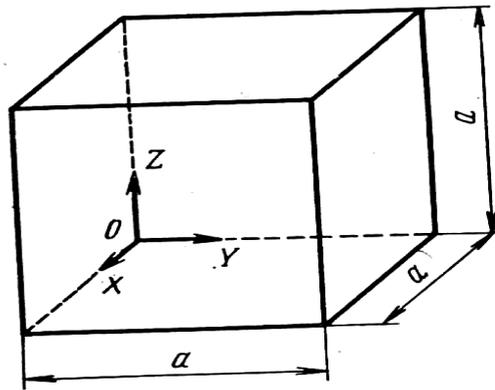


Рис. 12. Тривимірний потенціальний ящик.

Як і в попередній задачі, використовуємо уявну ситуацію. Існує реальне явище – це рух електронів у частинці металу. Ці електрони рухаються у всіх напрямках, але за межі не виходять. Тому ця модель тривимірного потенціального ящика застосовується в теорії металічного стану.

В даному випадку треба знайти рівняння Шредінгера для трьох вимірів. При розв'язанні таких задач спочатку аналізують рівняння і намагаються розділити на частини, кожна з яких включає тільки одну з трьох координат.

Кінетичну енергію можна показати у вигляді суми трьох членів, кожен з яких є функцією тільки однієї координати, бо швидкість частинки v , будучи вектором, розкладається по осі координат v_x , v_y і v_z . Потенціальна енергія, як і в попередній задачі, має бути рівна нулю. Враховуючи це, запишемо:

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (1.48)$$

Припустимо, що функція ψ складена з трьох функцій так, що кожна залежить тільки від однієї координати. Тоді:

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.49)$$

Для скороченого запису функцію позначають просто X , Y і Z замість $X(x)$, $Y(y)$, $Z(z)$.

У випадку одновимірного потенціального ящика величини n_x , n_y , n_z можуть приймати тільки цілі значення. Таким чином, перехід від одновимірної задачі до тривимірної показав появу трьох цілочислових характеристик у хвильовій функції.

Квантово-механічне пояснення різних випадків руху мікрочастин у певній частині простору (наприклад, у атомі, молекулі) показує, що хвильова функція частинки завжди має нескінченні параметри, які можуть приймати ряд цілочислових значень. Ці значення називають *квантовими числами*. Кількість одержаних у розв'язку квантових чисел рівна *числу ступенів свободи* частинки. Числом ступенів вільності називають число незалежних складових руху частинок. Так, у одновимірному потенціальному ящику частинка має тільки один ступінь свободи. У випадку поступового руху у просторі вона володіє трьома ступенями свободи. Рух можливий у напрямку кожної із трьох координат x , y і z . Якщо частинка при цьому може обертатись навколо своєї осі, то з'являється четвертий ступінь свободи.

Якщо у задачі про рух частинки у одновимірному потенціальному ящику різним значенням квантових чисел відповідає різна енергія, то у тривимірній задачі з'являється стан, що характеризує різні квантові числа, але відповідає одній і тій же енергії. Так, при $n_x=2$, $n_y=1$ і $n_z=1$ енергія частинки буде та ж, що і при $n_x=1$, $n_y=2$, $n_z=1$. Якщо одній і тій же енергії відповідає декілька різних станів, то вважають, що даний енергетичний рівень *вироджений*. У залежності від числа станів виродження може бути двократне, трикратне і так далі [4].

1.4.3. Одновимірний жорсткий ротатор. В цій задачі припускають, що частинка рухається по колу (рис. 13), при чому потенціальна енергія стала. Як і у попередніх прикладах вважають, що $U=0$. Рівняння Шредінгера буде мати вигляд:

$$-(\hbar^2/8\pi^2 mr^2) (d^2\psi/d\theta^2) = E\psi,$$

При цьому віддаль x рахується по колу.

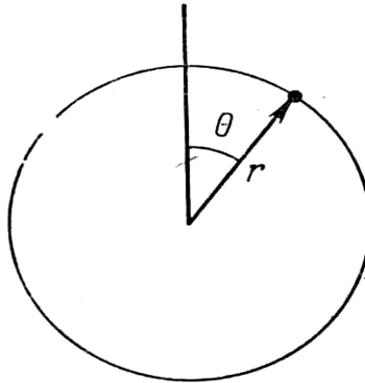


Рис. 13. Одновимірний жорсткий ротатор.

Для розв'язання потрібно перейти до рівняння у полярній системі координат, де координати з кутом θ беруться з радіусом r вектором по лінії відліку, проходячи через центр кола. Оскільки $x=r\theta$, то буде:

$$-(\hbar^2/8\pi^2 mr^2)(d^2\psi/d\theta^2) = E\psi \quad (1.50)$$

Розв'язання у загальному вигляді виглядає так:

$$\psi = A \cos k\theta, \quad (1.51)$$

де A і k – сталі.

Підставивши (1.50) в (1.51), одержимо:

$$E = k^2 \hbar^2 / 8\pi^2 mr^2 \quad (1.52)$$

Можливі значення k , як і в попередній задачі перейдуть в умови нерозривності хвильової функції. При $\theta=0$, $\psi=A$ радіус-вектор повернеться у цю ж точку (при $\theta=2\pi$, 4π ,...). Дана умова буде виконана, якщо $k=0, 1, 2, 3, \dots$ Це основа одержаного набору цілочислових значень параметра, що входять у вираз хвильової функції і енергії частинки. Однак, як і в попередніх задачах, можливе

і нульове значення. Це пояснюється тим, що рух по колу не обмежений. Круг немає ні початку, ні кінця.

При круговому русі момент імпульсу $M = mrv$ пов'язаний з кінетичною енергією частинки $T = mv^2/2$.

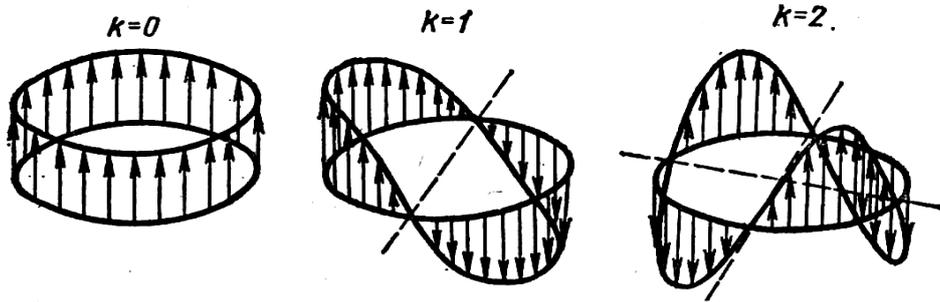


Рис. 14. Графічне зображення хвильових функцій для одновимірного жорсткого ротатора.

На (рис. 14) показано графічне відображення хвильової функції одновимірного жорсткого ротатора при різних значеннях k . Величина ψ показана вертикальними відрізками. Бачимо, що число вузлових точок рівне $2k$. Через них можна провести k прямих, які проходять через центр кола. В тривимірній задачі отримаємо l -вузлових поверхонь, що проходять через центр.

В розглянутих прикладах ми познайомились з деякими загальними квантово-механічними закономірностями. Тепер можна перейти до розгляду руху електрона у реальних системах – атомах хімічних елементів.

1.4.4. Квантово-механічні пояснення будови атома гідрогену. Атом гідрогену має найпростішу будову – він має тільки один електрон, який рухається навколо ядра. У цьому випадку функція потенціальної енергії U , яка входить в рівняння Шредінгера, прийме вигляд:

$$U = -e^2/r \quad (I.53)$$

Це дещо ускладнене рівняння у порівнянні із задачею для потенціального ящика. Воно розв'язується за допомогою дуже громіздкої математичної обробки.

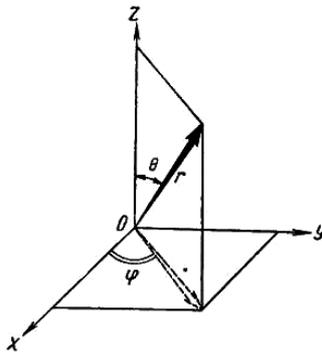


Рис. 15. Полярна система координат.

Рух електрона в подібних завданнях зручно розглядати у полярній системі координат, центр якої співпадає з ядром (рис. 15). Якщо у прямокутній (декартовій) системі координат положення частинки задається координатами x , y , z , то у полярній системі воно визначається величиною радіуса-вектора r (відстань від центра) і кутами θ (кут широти) і φ (кут довготи). Із рис. 15 видно,

що полярні координати співвідносяться з прямокутними так: $x = r \sin\theta \cos\varphi$; $y = r \sin\theta \sin\varphi$; $z = r \cos\theta$.

Як і при розв'язанні задач тривимірного потенціального ящика, функцію ψ слід представити у вигляді добутка трьох функцій, кожна з яких містить одну змінну:

$$\psi = (r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (I.54)$$

Вираз $R(r)$ називається *радіальною частиною хвильової функції*, вираз $\Theta(\theta) \Phi(\varphi)$ складає її кутову частину [4].

Наявність трьох ступеней свободи призводить до того, що у розв'язанні проявляються три величини (квантові числа), які можуть приймати тільки певні числові значення. Ці три квантові числа, позначаються символами **n**-головне, **l**-орбітальне і **m_l** -магнітне квантові числа. Ці величини входять у вираз як радіальних, так і кутових складових хвильової функції. У загальному вигляді розв'язання рівняння Шредінгера для атома гідрогену можна виразити таким чином:

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \Phi(\varphi) = f^3(m_l) \quad (I.55)$$

Квантові числа n, l, m_l можуть набувати таких значень:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \quad (I.56)$$

Як бачимо, квантові числа характеризують рух електронів не тільки в атомі гідрогену, але і в будь-якому іншому атомі.

Квантові числа n і l входять у вираз функції R , тому вони визначають функцію радіального розподілу, ймовірність перебування електрона у певній частині атома. Графіки цих функцій для атома гідрогену показані на мал. 16. По осі ординат відкладені значення $R^2(r)$, помножені на $4\pi r^2$. Введення цього множника пов'язане з тим, що при розгляді задачі у полярній системі координат елемент об'єму dV можна представити, як об'єм сферичного шару товщиною dr : $dV = 4\pi r^2 dr$. Домноживши ψ^2 на $4\pi r^2$, ми отримаємо ймовірність, віднесену не до одиниці об'єму, а до одиниці відстані від ядра атома, функцію радіального розподілу електронної густини.

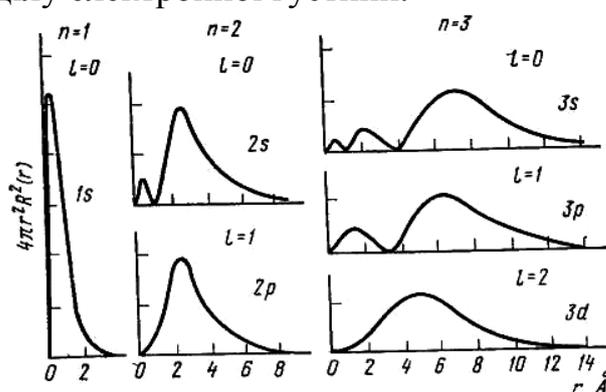


Рис. 16. Радіальний розподіл ймовірності знаходження електрона атома водню.

Із рис. 16 видно, що на відміну від теорії Бора-Зоммерфельда, відповідно до якої електрон рухається по визначених орбітах, квантова механіка показує, що електрон може знаходитися у будь-якій точці атома. Ймовірність його перебування у різних областях простору не однакою. Якщо спостерігати

електрон в атомі, то побачимо, що він частіше буває в одних місцях і рідше – в інших. Сучасним уявленням цього відповідає поняття про *електронну хмару*, густина якої у різних точках визначається величиною ψ^2 . Тому у науковій літературі замість терміна "*орбіта*" тепер використовують термін "*орбіталь*", під яким розуміють сукупність положень електрона в атомі. Кожній орбіталі відповідає певна хвильова функція ψ .

l	0	1	2	3	4	5
Позначення	s	p	d	f	g	h

Перші чотири літери співпадають із позначеннями спектральних серій (див. мал.15). Виникнення цих серій зумовлене переходом електронів, відповідними визначеннями значень квантового числа l . Дві останні літери – g і h – взяті як ті, що стояли у алфавіті після f . Таким чином, запис $1s$ слід розуміти як значення електрона, у якого $n = 1$ і $l=0$; запис $2p$ як значення електрона, у якого $n = 2$ і $l = 1$ і т.д. Число електронів у атомі із даними значеннями n і l позначається індексом зверху. Так, запис $2s^2$ (читається "два ес два") показує, що в атомі з 2-го періоду ($n = 2$) на першому s -підрівні 2 електрони-дуга група з ($l = 0$), що означає відсутність p -електронів, тобто це атом берилію Be.

Існують різні способи графічного зображення хвильових функцій. З одним із них – кривими радіального розподілу електронної густини – ми вже познайомилися (див. рис 16). Форму електронної хмари у значній мірі визначає кутова складова хвильової функції $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Для її зображення часто користуються полярними діаграмами. При їх побудові проводять із початку координат у всі боки відрізки, пропорційні величинам $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Кінці відрізків утворюють поверхню, яка показує форму орбіталі.

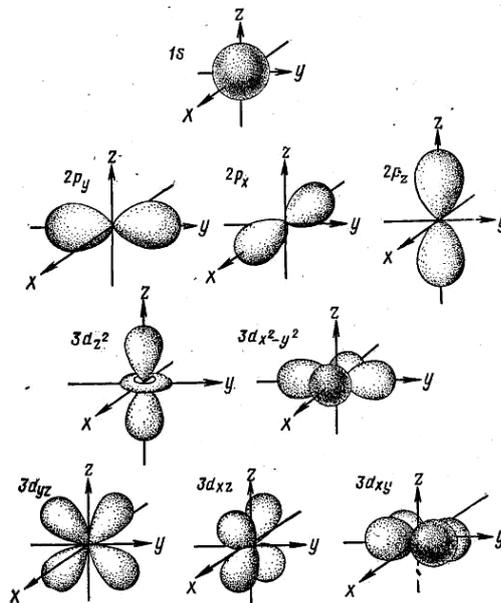


Рис. 17. Форма електронних хмар різних станів електронів в атомах.

Часто також використовуються полярні діаграми, які представляють не саму величину $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, а її квадрат. Такі фігури для деяких станів електрона представлені на рис 17. Корисно співставляти їх із відповідними формулами.

Можна також показати форму електронної хмари, зобразивши граничну поверхню, всередині якої знаходиться більша частина хмари, скажімо, 95%. Якщо потрібно дати на малюнку точне значення хвильової функції, то користуються контурними діаграмами, де лінії сполучають точки, для яких ψ (або ψ^2) має певне значення. На рис. 18 показані різні зображення $2p_z$ орбіталі атома гідрогену. Не дивлячись на те, що представлені тут фігури мають різну форму, вони володіють симетрією, яка є характерною для p_z -орбіталі. Форма орбіталі важлива для розуміння особливостей хімічного зв'язку. На схемах часто малюють орбіталі стилізовано, дещо спотворюючи їх форму і пропорції.

1.4.5. Квантові числа [1]. Квантові числа характеризують рух електронів не тільки в атомах гідрогену, але і в будь-яких інших атомах. Ці характеристики дуже важливі для розуміння властивостей речовин і природи хімічного зв'язку. Тому слід детальніше розглянути їх значення.

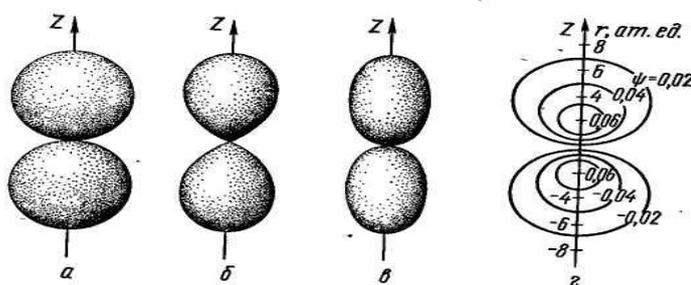


Рис. 18. Зображення $2p_z$ – орбіталі.

Квантові числа n , l і m_l визначають геометричні особливості електронної хмари. Вони також пов'язані із фізичними характеристиками руху електрона.

Квантове число n дорівнює числу вузлових поверхонь орбіталі. *Вузловою поверхнею* називають геометричне місце точок, для яких $\psi = 0$. Бо, якщо $\psi = 0$, то $\psi^2 = 0$. Отже, густина електронної хмари на вузловій поверхні дорівнює нулю. У число вузлових поверхонь входить також поверхня, яка лежить на некінченно великій відстані від ядра. Як ми знаємо, у такому випадку ψ завжди дорівнює нулю.

Існування вузлових поверхонь у розподілі електронної густини пов'язане із загальними закономірностями мікросвіту. Рух мікрочастин описується співвідношеннями, які аналогічні до рівнянь хвильового руху. У будь-якій хвилі існують точки де зміщення величини коливання дорівнює нулю. Якщо коливальний процес проходить у трьох вимірах, то сукупність даних точок утворює вузлову поверхню.

Вузлові поверхні у атомах бувають двох видів: 1) ті, які не проходять через центр атома (ядро); 2) ті, які проходять через нього. Перші є сферами, центр яких співпадає з ядром. Другі – плоскими або канонічними поверхнями. Наявність сферичних вузлових поверхонь проявляється у радіальній частині хвильової функції. На визначених відстанях від ядра ψ буде рівна нулю. Це добре видно із рис. 19.

Величина l показує, скільки вузлових поверхонь хвильової функції електрона проходить через ядро. Як вказувалося, одна з вузлових поверхонь

завжди лежить на нескінченно великій відстані від ядра. Бачимо, що l може змінюватися у межах від 0 до $(n-1)$. На рис. 19 показано розміщення вузлових поверхонь, які проходять через центр атома, для різних станів електрона. Корисно порівнювати цей малюнок з рис. 17.

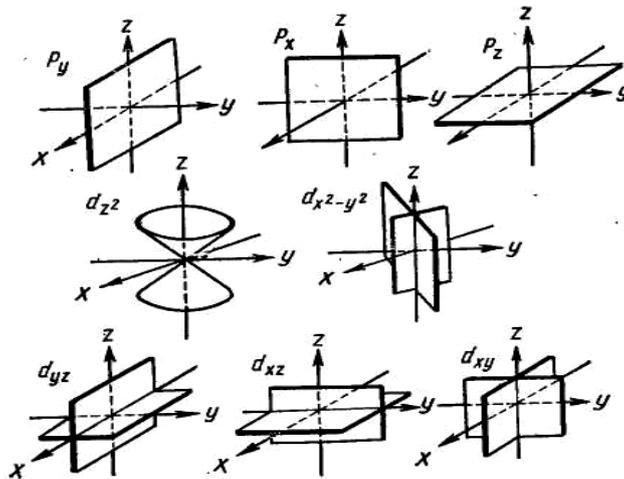


Рис. 19. Розміщення вузлових поверхонь для різних станів електрона.

Таким чином орбітальне квантове число l визначає форму (точніше симетрію) орбіталі. Всі s -орбіталі, коли $(l=0)$, сферичні (кутова складова хвильової функції стала; вузлових поверхонь, які проходять через ядро, немає), коли $(l \neq 0)$ p -орбіталі мають форму гантелі, а d -орбіталі – чотирьохпелюсткової розетки і т.д.

Як вже відзначалося, у відповідності до уявлень квантової механіки, електрон в атомі може знаходитися на будь-якій відстані від ядра, проте ймовірність його перебування у різних місцях атома різна. Знаючи розташування електронної густини в атомі, можна вирахувати середню відстань електрона від ядра $r_{\text{сер}}$, яка характеризує розмір орбіталі. Величину $r_{\text{сер}}$ можна знайти інтегруванням функції радіального розподілу.

Слід відзначити, що максимум ймовірності знаходження електрона у атомі гідрогену для $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ станів співпадає з радіусом відповідної борівської орбіти.

Енергія електрона в атомі гідрогену залежить тільки від величини n . Рівняння Шредінгера дає співвідношення:

$$E = - (1/2) (m_e e^4 / n^2 h^2). \quad (I.57)$$

Як бачимо, ми отримали те саме рівняння, що і в теорії Бора, але, на відміну від останньої, квантова механіка приходить до цього ж результату, не використовуючи положення про можливість руху електрона по визначеному наборі орбіт.

Величина n – визначає основну характеристику електрона в атомі гідрогену – його енергію і розмір орбіталі та отримала назву *головного квантового числа*. Квантове число l називається *орбітальним* і визначає величину орбітального моменту імпульсу електрона M , а саме:

$$M = h \sqrt{l(l+1)} \quad (I.58)$$

Як ми знаємо, момент імпульсу є вектором. Його напрям визначається квантовим числом m_l . Іншими словами, m_l характеризує розташування орбіталі у просторі. Напрямок вектора може бути заданий величиною проекції на будь-яку вісь. Може бути знайдена проекція орбітального моменту тільки на одну вісь. Знаходження інших проекцій не допускається співвідношенням невизначеностей. Якщо б ми знайшли три проекції, то була б відома траєкторія електрона. Проекція орбітального моменту імпульсу визначається співвідношенням:

$$M_z = \hbar m_l \quad (I.59)$$

Квантове число m_l називається *магнітним*, оскільки від нього залежить проекція орбітального магнітного моменту електрона.

Квантові числа n , m_l і l , які фігурують у розв'язанні рівняння Шредінгера для атома гідрогену, не повністю визначають рух електронів у атомах. Вивчення спектрів та інші дослідження показали, що до цих характеристик слід додати ще одну. Це пов'язано з тим, що, як показує досвід, електрон має четвертий ступінь свободи. Можна сказати, що електрон обертається навколо власної осі. Цей рух називається *спіном*. Він зумовлений наявністю в електрона власного моменту імпульсу. Це така ж фундаментальна властивість електрона, як його заряд і маса. Експериментальні дослідження показують, що проекція власного моменту кількості руху електрона може мати тільки два значення $+\frac{1}{2}\hbar$ і $-\frac{1}{2}\hbar$. Знаки "плюс" і "мінус" відповідають різним напрямкам обертання електрона. Таким чином, спінове квантове число m_s може мати тільки два значення $+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$, тобто відрізнятися, як і інші квантові числа, на одиницю. Розрахунок спіна у виразі Шредінгера для хвильової функції може бути здійснений введенням додаткового множника.

Чотири квантові числа характеризують рух електрона у атомі. Ніяких інших незалежних від квантових чисел характеристик у цього руху електрона поки що немає.

Оскільки енергія електрона у атомі гідрогену визначається величиною n і не залежить від інших квантових чисел, то може бути кілька станів електрона з однаковою енергією. Ці стани є виродженими. Виродження зникає при дії на електрон у атомі зовнішнього електричного чи магнітного поля.

1.4.6. Багатоелектронні атоми. Як і в атомах гідрогену, у багатоелектронних атомах стан кожного електрона визначається значенням чотирьох квантових чисел n , l , m_l , m_s . Ці числа можуть набувати тих же значень, що і в атомах гідрогену [1].

В багатоелектронних атомах електрони рухаються не тільки у полі ядра, але і в полі інших електронів. Вплив цього фактора призводить до того, що енергія електронів володіє однаковим n , але різним l . Тому енергія електронів в багатоелектронних атомах визначається значенням двох квантових чисел n і l . При цьому енергія зростає із збільшенням n чи l . Залежність енергії від l є більшою, ніж залежність цієї енергії від n . Так, для найбільш віддаленого від ядра електрона у атомі нітрогену різниця енергії електрона для рівнів з квантовими числами $n=3$, $l=0$ (3s) і $n=3$, $l=1$ (3p) рівна 2,1 еВ. Ця величина наближається до різниці енергетичних рівнів з $n=3$, $l=0$ (3s), $n=4$, $l=0$ (4s), яка складає приблизно 3,1 еВ. Для атомів, що мають більше число електронів, вплив l на

енергію електрона у деяких випадках може виявитись більш значним, ніж вплив n .

В загальному, енергетичні рівні у багатоелектронних атомах описуються такою закономірністю: рівні ns , $(n-1)d$ і $(n-2)f$ порівняно мало відрізняються енергією. Таким чином, послідовність енергетичних рівнів у напрямку зростання енергії така:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p. \quad (1.60)$$

На рис. 20. показана схема, що відображає відносне розкладання енергетичних рівнів в багатоелектронних атомах. Для того, щоб не робити рисунок дуже розтягнутим, рівні, що відповідають $n=1$ і $n=2$, поставлені вище, ніж у дійсності. Схема є приблизною, бо розміщення рівнів дуже зміниться при переході від одних атомів до інших.

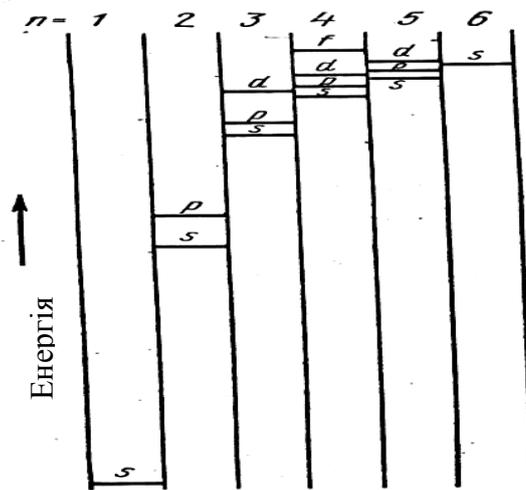


Рис. 20. Енергетичні рівні у багатоелектронних атомах.

Стан електронів у багатоелектронних атомах завжди відповідає квантово-механічному закону, який був сформульований Паулі (*принцип Паулі*). Згідно з цим принципом у атомній або молекулярній системі не може бути двох електронів, у яких всі чотири квантові числа були б однакові. Принцип Паулі обмежує число електронів у атомі певним значенням n . Знайдемо ці числа для $n=1$ і $n=2$ [4].

Якщо $n=1$, то l і m_l можуть набувати нульового значення. При цьому електрони з $n=1$ можуть відрізнитись тільки значенням спінових квантових чисел m_s (2-електрони). У атомі може бути тільки два електрони з головним квантовим числом $n=1$:

$$n \quad l \quad m_l \quad m_s \quad (I.61)$$

1-й електрон1 0 0 +1/2

2-й електрон1 0 0 -1/2

Аналогічно визначимо, що у випадку $n=2$ може бути тільки 8 комбінацій чисел (8 електронів), які не повторюють одна одну:

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

(I.62)

Подібним чином можна знайти, що для $n = 3$ максимальне число комбінацій – електронів 18, для $n = 4$ число комбінацій електронів рівне 32 і так далі. В загальному вигляді є максимальне число електронів у атомі, які можуть володіти даним значенням n , рівне $2n^2$. Якщо величина n означає середню відстань електрона від ядра, то сукупність електронів у атомі, які володіють однаковим значенням n , називають *електронним шаром*. Електронний шар позначають:

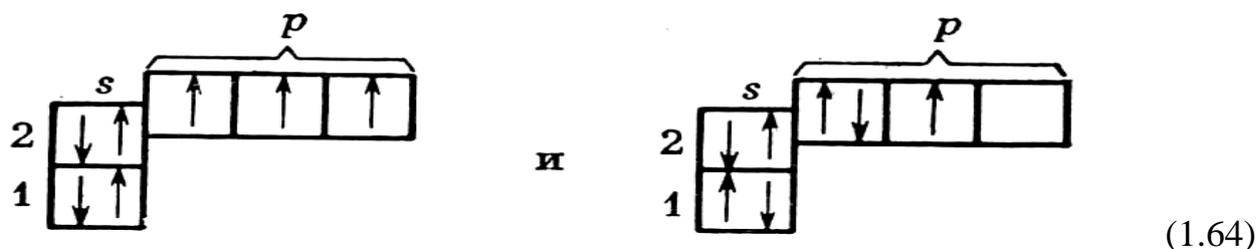
$$n \dots\dots\dots 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad \dots \quad (I.63)$$

позначення шару.....К L M N O P Q

Сукупність електронів з однаковим значенням l називають *електронною оболонкою*. Розрізняють *s*-оболонки, *p*-оболонки, *d*-оболонки, *f*-оболонки та інші.

Число електронів у електричному шарі не може перевищувати $2n^2$. Таким чином, у першому шарі не може бути більше двох електронів, у другому – більше 8 і так далі. Максимальне число електронів рівне $2(2l + 1)$.

Якщо у *s*- оболонці може бути тільки 2 електрони (з протилежними спінами), то вже у *p*- оболонці це число може досягати 6. Так, атом нітрогену має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^3$ (2 електрони в першому шарі і 5 – у другому). Тут можливі 2 варіанти, схема (1.64):



Кожній комірці на цих схемах відповідає певна орбіталь. На кожній орбіталі може бути не більше 2-х електронів з протилежними спінами. У першій схемі всі три *p*-електрони мають різні значення m_s , а у другій – у двох *p*-електронів вони однакові, а в одного відрізняються. Через те що, в *d*-оболонці число комірок рівне 5, а у *f*-оболонці – 7, то на першій *d*-оболонці може бути 10 електронів, а на другій *f*- оболонці – 14 електронів.

Квантова механіка і аналіз спектрів вказують правила заповнення квантових комірок. При заповненні електронного шару електрони спочатку поділяються по комірках, відповідаючи різним значенням магнітного квантового числа. Після того, як всі комірки в оболонці заповнені при подальшому надходженні електронів у комірки з'являється по два електрони з протилежно

спрямованими спінами. [3]. Отже, заповнення електронних оболонок проходить таким чином, що сумарний спін має бути максимальний за правилом Хунда.

1.4.7. Енергетичні характеристики атома. Якщо атом не підлягає ніяким зовнішнім впливам, то електрони знаходяться у такому стані, що їх енергія мінімальна. Стан з мінімальною енергією називають *нормальним* або *основним* станом атома.

При поглинанні енергії (в результаті зіткнення з іншим атомом, поглинання кванта світла, електронного удару тощо) один, або декілька електронів можуть перейти на вищий енергетичний рівень. У цьому випадку атом є *збудженим*. У збудженому стані атоми, як правило, знаходяться дуже недовго (приблизно 10^{-5} - 10^{-8} с). Після цього, електрон повертається у нижчий енергетичний рівень, і атом знову переходить у нормальний стан. Якщо між рівнем енергії і тим рівнем, на якому знаходиться електрон, є проміжні рівні, то даний перехід відбувається у декілька етапів.

При переході електрона з вищого рівня на нижчий вивільняється квант світла, частота якого відповідає рівнянню Планка (1.65):

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.65)$$

Ця частота характеризує відповідну лінію спектра. Таким чином, поява кожної спектральної лінії базується на переході електрона з одного електричного шару в інший. Тому спектр елемента дозволяє говорити про енергетичні переходи електронів, що відбуваються при поверненні атома із збудженого стану в нормальний.

Рентгенівське випромінювання виникає внаслідок переходу електронів, що належать внутрішньому шару. Довжина хвиль цього випромінювання значно менша, ніж довжина хвиль видимого світла. Це обумовлено тим, що внутрішні електрони міцніше зв'язані з ядром. Тому їх перехід відбувається з великими енергетичними змінами, що за рівнянням призводить до вилучення високої частоти і малої довжини хвиль. Рентгенівські спектри складаються з невеликого числа ліній. Їх частота закономірно змінюється із зростанням заряду ядра.

Переходи зовнішніх електронів у атомах пов'язані з меншими енергетичними змінами, що приводять до виникнення спектру в області видимого і ультрафіолетового світла. Вивчення спектра дає можливість визначити електронний стан елемента, знайти значення квантових чисел і енергії електрона в атомах.

Визначення електронного стану за спектральними даними у багатьох випадках відбувається важко. Для цього необхідно віднести лінії в спектрі до певних серій і вияснити, використовуючи правила квантової механіки, якому переходу відповідає поява кожної із спектральних ліній. Враховуючи велику кількість ліній у спектрах, можна зрозуміти важкість цієї задачі. Але в результаті клопіткої роботи у даний час відомі електронні стани більшості елементів. Велику роль при систематизації і розшифровці атомних спектрів відіграє періодичний закон Д. І. Менделєєва.

Енергетичні рівні і щільність у багатоелектронних атомах, як і в атомі гідрогену, можуть розраховуватись теоретичними методами квантової меха-

ніки. Але для цього необхідно задіяти складні математичні перетворення. У таких розрахунках доводиться розв'язувати рівняння Шредінгера для багатьох електронів.

Тут сумуються значення для всіх електронів. Точне вирішення цієї задачі не знайдене, але розроблені наближені методи. Вони складні, важкі і виконання багатьох розрахунків надзвичайно трудомістке.

Поведінка атомів у хімічних процесах у значній мірі залежить від того, наскільки міцно їх електрони тримаються на своїх орбіталях. Тому важливою характеристикою є *енергія іонізації* – це енергія, яку необхідно затратити для виходу електрона з атома, який знаходиться в нормальному стані. Це поняття застосовується і для молекул. Величину енергії іонізації можна визначити за спектральними даними.

Короткохвильова границя спектральної серії відповідає переходу електрона в основний стан і виділенню енергії при переході електрона, що знаходиться за межами атома в основному стані. Так, для виходу електрона з атома потрібно затратити енергію. Енергія іонізації може бути розрахована за рівнянням Планка з допомогою частоти, що відповідає короткохвильовій границі даної серії.

Енергію іонізації можна визначити й іншим способом, наприклад, методом *електронного удару* і *фотоіонізації*. Енергія іонізації, як правило, виражається в електрон-вольтах. Її часто називають *іонізаційним потенціалом*, маючи на увазі різницю потенціалів (виражену у вольтах), під дією якої електрони отримують енергію, рівну енергії іонізації [4].

Частина II

2.1. Розділ перший

Періодичний закон Д.І.Менделєєва і будова атомів елементів.

2.1.1. Сучасне формулювання періодичного закону. Періодичний закон був сформульований Д. І. Менделєєвим у 1869 р. таким чином: *властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від атомних мас елементів.*

Д. І. Менделєєв припускав, що періодичний закон є відображенням глибоких закономірностей у внутрішній будові речовини. Він писав у “Основах хімії”: “...періодичний закон не тільки осягнув взаємні відношення елементів, але і надав деяку завершеність вченню про форми сполук, які утворюють елементи, дозволив побачити правильність у змінах фізичних і хімічних властивостей простих і складних тіл. Подібні співвідношення дають можливість передбачити властивості досвідом ще не вивчених простих і складних тіл, а тому готує основу для побудови атомної і молекулярної механіки”.

Вираженням періодичного закону є періодична система елементів. Як відомо, функціональні залежності можуть бути виражені трьома способами: за допомогою рівнянь, у вигляді графіків та у вигляді таблиць. Для періодичного закону найбільш зручним став останній табличний спосіб вираження. Були представлені сотні різноманітних варіантів періодичної системи, проте широкого використання набули лише ті з них, які дуже близькі до таблиці, котру склав Д.І. Менделєєв [1].

Вивчення будови атомів показало, що періодична система може бути представлена таблицею, в якій елементи розташовані у визначеному порядку у відповідності до будови електронних оболонок їх атомів. Вражає геніальність Д.І. Менделєєва, який склав цю таблицю так, що вона, будучи достатньо простою, відображає всі основні деталі у будові атома. Протягом 140 років вона не зазнала жодних принципових змін.

Електронна будова атома у нормальному (не збудженому) стані визначається числом електронів у атомі. Якщо атом не збуджений, то електрони займають такі орбіталі, на яких енергія мінімальна. Число електронів у атомі дорівнює позитивному заряду ядра. Таким чином, заряд ядра є характеристикою, яка визначає електронну будову атома і властивості елементів. Тому у наш час періодичний закон формулюють таким чином: *властивості елементів знаходяться у періодичній залежності від заряду ядра їх атомів.*

У більшості випадків зростання заряду ядра (збільшення у ньому числа протонів) супроводжується також збільшенням середнього значення мас ізотопів, які утворюють елемент, та атомної ваги елемента. Завдяки цьому, Д. І. Менделєєву вдалося скласти періодичну систему, розташувавши елементи у порядку зростання їх атомних мас. Дане правило не виконується для чотирьох пар елементів: Ag і K, Co і Ni, Te і I, Th і Pa. Перший із елементів кожної пари має дещо більшу атомну масу, ніж другий, хоча заряд ядра

першого елемента пари менший. Цікаво, що Д. І. Менделєєв розташував К, Ar, Co, Ni, Te і I у таблиці не в порядку зростання атомних мас, а в порядку зростання із заряду ядра, тобто правильно. Сучасне формулювання періодичного закону пояснило цю невідповідність. Це пов'язано з тим, що кожен перший елемент вказаних пар містить в своєму складі більший процентний вміст важкого ізотопу. Це приводить до збільшення його середньої атомної маси в порівнянні з другим елементом в парі і приводить до вказаної невідповідності атомних мас вказаних елементів в періодичній таблиці.

Періодичний закон вказує на періодичний характер функціональної залежності властивостей елементів від заряду ядра атомів. Такий вигляд має ця залежність для значного числа найрізноманітніших характеристик елементів. Періодичність властивостей може проявлятися дуже нечітко, або не проявлятися взагалі, якщо при вивченні елементів не будуть виконуватися відповідні умови. Так, більшість фізичних властивостей (температура плавлення, густина, твердість і т.д.) залежать від будови речовини. Тому співставляти значення цих властивостей потрібно для тотожних структур. Зовсім мало є властивостей, для яких відсутня періодична залежність від порядкових номерів.

На перший погляд, до неперіодичних властивостей можна віднести питому теплоємність простих речовин. Так, атомна теплоємність (C) – добуток питомої (c) теплоємності в (кал/г·град) на атомну масу A . Яка згідно з правилом *Пті і Дюлонга* є величиною приблизно сталою:

$$C = cA \approx 6,3 \quad (2.1)$$

Правило *Пті і Дюлонга* мало у свій час велике значення для знаходження величин атомних мас. Воно показує, що з ростом атомної маси питома теплоємність плавно зменшується. Таким чином, дана властивість на перший погляд не має періодичності. Правильність цього значення ілюструється, якщо виключити найлегші елементи. Тоді точки на графіку в [1] при 273 К дійсно групуються навколо однієї горизонталі. Проте, якщо точки на графіку $C=f(Z)$ при 273 К тяжіють до горизонталі 6,3, то положення точок на цьому графіку при 50 К свідчить про періодичність зміни теплоємності.

2.1.2. Структура періодичної таблиці. У відповідності із періодичними змінами властивостей елементів періодична система у вигляді періодичної таблиці Д. І. Менделєєва складається із семи *періодів*. Схематично це представлено на рис. 21, де вказані порядкові номери першого, передостаннього і останнього елемента кожного періоду. Три періоди (1, 2 і 3) – *мали*, однорядні. Перший містить тільки 2 елементи, другий і третій – по вісім. Інші періоди – великі; два з них (4 і 5) містять по 18 елементів, шостий – 32. Сьомий період незавершений. Якщо не розглядати перший період, то стає очевидним, що кожна пара періодів – відповідно 2 і 3, 4 і 5, 6 і 7 – побудована однаково.

Тепер перейдемо від схеми періодичної системи до її детального розгляду.

Кожен із періодів (за винятком першого) починається типовим лужним металом (відповідно Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і завершується благородним, інертним газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), якому передусє типовий неметал [5].

Благородний газ є елементом, який відділяє типовий неметал даного періоду від типового металу, що відкриває наступний період. У першому періоді, крім гелію, є тільки один елемент- гідроген. Це означає, що гідроген має властивості, характерні як металам, так і неметалам. Дворядові четвертий і п'ятий періоди, на відміну від другого і третього періодів, мають *вставні декади* елементів. За другим елементом четвертого періоду (Ca) розкладено 10 перехідних елементів (декада Sc-Zn), за якими знаходяться 6 основних елементів періоду (Ga-Kr). Такий же і 5 період. Через те, що елементи вкладених декад є металами, то у четвертому ряду 4 і 5 періодів є тільки метали. В цих двох періодах між металами і неметалами є 15 елементів. Це призводить до того, що у 4 і 5 періодах елементи менше відрізняються один від одного. Якщо у ряду Mg-Cl набір внутрішніх електронів неоднаковий, то ряди Sc-Zn і Y-Cd за одним винятком однакові.

Наступні два періоди характеризуються наявністю подвійних вставок. За другим елементом 6 періоду (Ba) повинна бути розкладена вставна декада (перехідні елементи La-Hg), але вже після першого перехідного елемента (La) вкладено 14 f-елементів (Ce-Lu). Після Lu продовжується вставна декада d-елементів (Hf-Hg), а далі розташовані 6 основних р-елементів 6 періоду (Tl-Rn). Аналогічно побудований незавершений 7 період. Друга вставка f-елементів також має тільки метали. При чому схожість між ними більша, ніж у елементів вставної декади d-елементів. Це дозволяє покласти всі 14 елементів умовно в одну клітинку, що перетворить 6 і 7 періоди у дворядкові, і що зробить їх схожими на 4 і 5 періоди. Схожість цих елементів відповідно з La і Ac робить зрозумілими, їх назви: *лантанойди* (Ce-Lu) і *актиноїди* (Th-Lr). Різні властивості тих і інших пов'язані з різними енергетичними рівнями $(n-1)f$ і $(n-2)f$.

Розділення елементів за періодами горизонтально, одночасно призводить до того, що по вертикалі таблиці їх розкладено у вертикальні стовпці, які утворюють групи. Наявність вставлених декад d-елементів у 4, 5, 6 і 7 періодах, а також вставок з 14 f-елементів у двох останніх періодах призводить до формування трьох видів підгруп.

Основні підгрупи складаються з елементів кожного періоду. Ці групи найдовші і починаються з елементів другого періоду. Основні підгрупи – це підгрупи елементів другого періоду Li, Be, B, N, O, F і Ne. Елементи вставних декад d-елементів формують побічні підгрупи. Вони коротші від основних і починаються з 4 періоду. Їх 10 (за числом перехідних елементів) – це підгрупи Cu, Zn, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Елементи перших 7 періодів об'єднані з елементами основних підгруп у групи.

Найкоротшою є друга побічна підгрупа, що складається з актиноїдів і лантанойдів. У кожній з них по два елементи – один актиноїд і один лантанойд. Вони починаються з 6 періоду. Таких підгруп 14, і всі вони входять у третю групу. Таким чином, третя група займає особливе місце. Це найбільша група, у якій 37 елементів.

В межах кожної групи властивості елементів основних і перших побічних підгруп не співпадають, але вони змінюються від групи до групи. Будучи значними в першій групі, далі вони послаблюються, тоді посилюються і знову

стають значними у сьомій групі. Але якщо у підгрупу купруму входять малоактивні метали, які різко відрізняються від активних підгруп літію, то елементи третьої групи дуже подібні за властивостями, а елементи підгрупи мангану дуже відрізняються від галогенів. В будь-якому випадку треба пам'ятати про схожість елементів даної групи.

IA		IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	Період
3		4												5	6	7	8	9	10	1
Li		Be												B	C	N	O	F	Ne	2
11		12		III B	IV B	V B	VII B	VIII B				IB	II B	13	14	15	16	17	18	3
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19		20		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	4
K		Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zr	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37		38		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	5
Rb		Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55		56		57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6
Cs		Ba		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87		88		89	104	105														7
Fr		Ra		Ac	Ku															
s		d										p								

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

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

Рис. 21. а) Періодична таблиця Д.І.Менделєєва (варіант 1, коротка);

IA		IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	Період														
3		4												5	6	7	8	9	10	1														
Li		Be												B	C	N	O	F	Ne	2														
11		12		III B											13	14	15	16	17	18	3													
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar															
19		20		21											22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	4				
K		Ca		Sc										Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
37		38		39											40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	5				
Rb		Sr		Y										Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
55		56		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6
Cs		Ba		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87		88		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105														7
Fr		Ra		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku															
s		d		f										d										p										

в) Періодична таблиця Д.І.Менделєєва; (варіант 2, довга).

2.1.3. Передбачення властивостей речовин за допомогою періодичного закону. Періодичний закон Д.І.Менделєєва дає можливість визначати невідомі властивості простих речовин і хімічних сполук. Вперше велику кількість таких передбачень було здійснено самим Д.І.Менделєєвим. Він розраховував властивості і тих елементів, які ще не були відкриті. Як відомо, передбачення Д.І.Менделєєва цілком підтвердились. Історія природознавства не має подібних прикладів настільки точного прогнозу.

Для визначення властивостей невідомого елемента Д.І.Менделєєв знаходив середнє арифметичне із властивостей сусідів, що оточували невідомий елемент. Наприклад, сусідами селену з ліва і з права є арсен та бром, які створюють гідрогенні з'єднання H_2As і HBr . Селен може утворювати з'єднання H_2Se , і властивості цього з'єднання (температура плавлення і кипіння, розчинність у воді) будуть близькі до середнього арифметичного із відповідних властивостей H_2As і HBr . Щоб вирахувати властивості H_2Se , треба обчислити середнє значення із властивостей чотирьох з'єднань: H_3As , HBr , H_2S , H_2Te . Даний метод широко використовується для оцінки значення властивостей невивчених речовин.

Але є й інші застосування періодичного закону для визначення фізико-хімічних констант. Тут потрібно зупинитись на використанні періодичного закону у методах порівняльного розрахунку, розроблених М. Х. Карапет'янцом [1].

У цих методах, як і в методі Д. І. Менделєєва фізико-хімічні константи знаходяться співставленням відомих величин. Розглянемо два приклади використання періодичного закону у методі, який називається *першим методом порівняльного розрахунку*.

В своїй книзі М. Х. Карапет'янц [1].приводить відстані між атомами сульфуру і зв'язаними з нею атомами елементів четвертої групи С, Si, Pb у газоподібних CS_2 , SiS_2 і PbS_2 розкладені у залежності від порядкового номеру елемента. Як видно, із простої залежності, це дозволяє визначити невідомі значення відстаней Ge-S, Sn-S. Аналогічна залежність для відстаней у з'єднаннях CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , BbO_2 .

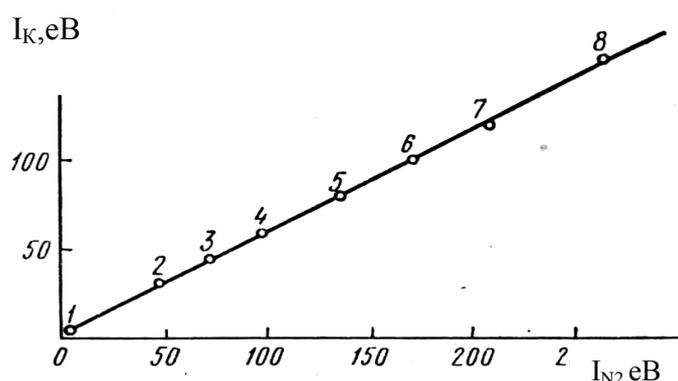


Рис. 24. Залежність енергії іонізації нітрогену і калію.

На рис. 24 співставлені енергії іонізації атома нітрогену і калію. Подібні залежності можна використовувати для знаходження значень I .

Як бачимо, у двох розглянутих випадках проводиться порівняння властивостей подібних речовин. Періодичний закон показує схожі об'єкти, придатні для подібного співставлення по властивостях серед неорганічних і навіть органічних речовин.

2.2. Розділ другий

Періодична система і будова атомів елементів

2.2.1. Заповнення електронних шарів і оболонок. Розглянемо зв'язок між електронною будовою атомів і розміщення елементів у періодичній системі.

Першим серед елементів в періодичній системі розміщений гідроген. Мінімальне значення енергії для його єдиного електрона відповідає К шару ($n = 1$), тобто стану $1S^1$.

У гелію присутні два електрони ($1S^2$), які відрізняються спінами.

Починаючи з літію, формується L-шар другого періоду ($n = 2$). Оскільки попадання третього електрона в перший шар означало б порушення принципу Паулі, то другий шар завершується неоном, в якого заповнені $2s^2$, і $2p^6$ орбіталі. Від нітрогену до аргону комплектується третій період [5].

У третьому періоді залишається вільною оболонка (10 вакансій), проте у наступних калію і кальцію починає заповнюватися 4-й шар електронів – 4 період. І тільки із скандію відновлюється будова третього шару (формування d -оболонки). Ця добудова закінчується купрумом. Заповнення d -оболонки в декаді Sc і Zn відбувається не зовсім регулярно – у атомів Cr і Cu відбувається “провал” зовнішнього s -електрона на d -оболонку. $3d$ - і $4s$ стани у декаді Sc-Zn близькі за енергією, і додавання електронів може викликати зміну взаємного розміщення цих рівнів. “Провал” електрона в атомі хрому приводить до заповнення d -оболонки наполовину (конфігурація d^5), а в купруму її повного укомплектування d -оболонки (конфігурація d^{10}). Аналогічна нерівномірність в забудові d і f -оболонок спостерігається і в наступних періодах.

Від цинку і аж до криптому продовжується заповнення 4-го шару ($4p$ – оболонки). Таким чином, після двох восьмиелементних періодів іде великий період, який вміщує 18 елементів.

Заповнення електронних оболонок у наступних 18 елементів (Rb – Xe) аналогічне заповненню електронних оболонок розглянутих 18 елементів 4 періоду (K – Kr). Після Rb ($5S^1$) і Sr($5S^2$) комплектується $4d$ оболонка. Тоді послідовність порушується, і електрони поступають у p – оболонку 5-го шару, хоча вільна вся $4f$ оболонка.

Подальша забудова супроводжується вже двома порушеннями послідовності у межах одного періоду. Після Cs ($6S^1$) і Ba ($6S^2$) іде La ($5d^1$), проте попадання електронів у недобудований раніше шар на цьому елементі тимчасово переривається. Потім утворюється $4f$ -оболонка, тобто від Ce ($4f^2$) до Lu ($4f^{14}$) електрони поступають у недобудований раніше більш глибокий 4-й шар. Після лютецію від Hf ($5d^2$) до Au ($5d^{10}$) закінчується забудова $5d$ оболонки. Починаючи від Hg і закінчуючи Rn, продовжується забудова 6-го шару. Так закінчується шостий період, який містить 32 елементи.

Сьомий період аналогічний до шостого. За $7s^2$ – елементами (Fr,Ra) починається вставна декада Ac ($6d$), яка переривається вставкою з 14 актиноїдів – від Th ($5f^1$) до Lr ($5f^{14}$). Після них відновлюється вставна декада. Тут відомий

курчатовій ($Z=104$) та інші елементи. Таким чином, сьомий період – не закінчений.

Порушення послідовності заповнення електронних оболонок спостерігається по одному разу у 4 і 5 періодах і по два рази у 6 і 7 періодах. Це пояснюється тим, що тимчасовий пропуск відповідних оболонок виявляється енергетично більш вигідним. Так, послідовність $3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ (замість $3p^6 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4s^2$) зумовлена тим, що попадання нового електрона у третій шар, де їх уже вісім, зв'язане із значним їх відштовхуванням. Зростання заряду ядра робить енергетично вигідним попадання електронів у раніше пропущені оболонки. Із ростом заряду ядра зростає і ступінь екранування ядра електронами. Порушення охоплює більшу частину шарів. Заряд ядра стає меншим, і наступні електрони все більше відштовхують попередні. “Провали” електронів на більш низькі електронні оболонки у Cr, Nb та інших елементів також енергетично вигідні.

Потрібно зазначити, що енергія електронів кожної оболонки залежить не тільки від її номера, але й від заряду ядра. Іншими словами, енергія даного рівня змінюється від одного атома до іншого.

Це показано на рис. 25, по осі абсцис якого відкладений (в логарифмічній шкалі) квадратний корінь із енергії електрона (зі зворотним знаком). Хід кривих означає зменшення енергії кожного рівня, що зв'язане із зростанням заряду ядра.

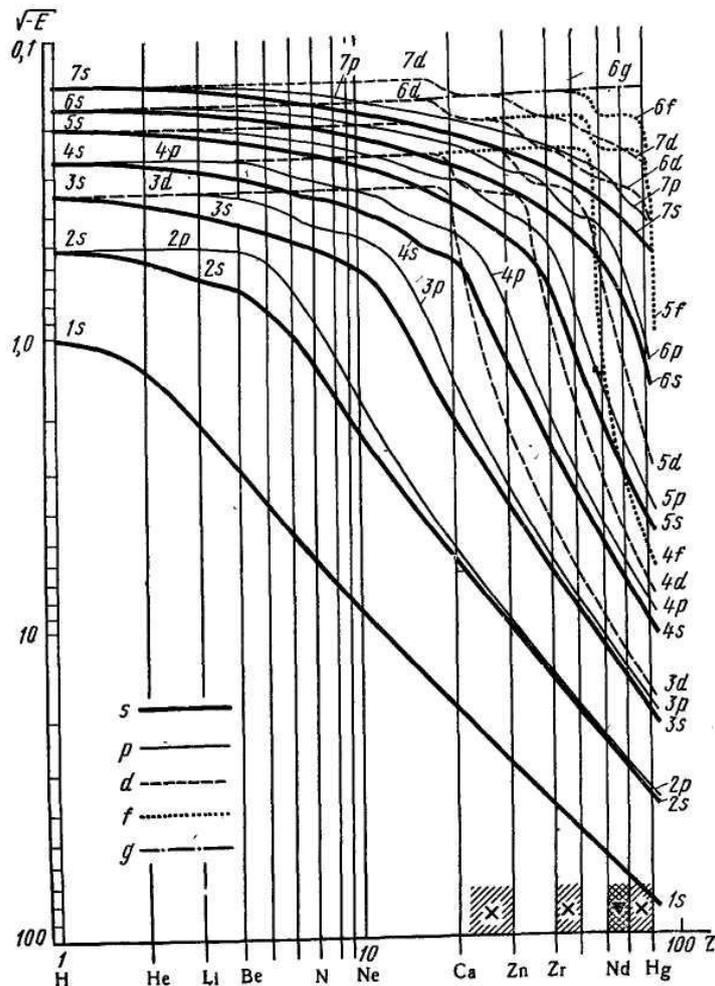


Рис. 25. Залежність енергії електронів від порядкового номера елементів.

Різкий спад d -кривих зумовлює появу перехідних елементів (штриховка над віссю абсцис), а ще більший спад f -кривих – появу лантаноїдів (подвійна штриховка над віссю абсцис).

Правило, яке описує атомні структури (в загальних рисах, без врахування “провалів” електронів), було сформульоване *В. М. Клечковським*.

Заповнення електронних оболонок в атомах елементів відбувається у порядку зростання суми квантових чисел $n+l$. При рівності цих сум для двох оболонок спочатку заповнюється оболонка з меншим значенням n .

Отже, кожний наступний елемент у періодичній системі відрізняється від попереднього тим, що у нього на один електрон більше. Цей електрон або починає новий шар (Li, Na), або входить у склад уже існуючого внутрішнього шару (Be, Mg).

Таким чином, основні особливості заповнення електронних шарів і оболонок атомів у періодичній системі такі:

1. Початок періоду співпадає з початком утворення нового електронного шару. Період являє собою послідовний ряд елементів, атоми яких відрізняються числом електронів у зовнішньому шарі. Кожний період закінчується благородним газом. У них (крім гелію) зовнішній шар складається з 8 електронів, чому відповідає символіка ns^2np^6 ($n > 1$)

2. Елементи головних і побічних підгруп відрізняються заповненням електронних оболонок. У всіх елементів головних підгруп заповнюються або зовнішні ns -оболонки (I – II групи) – ці елементи називають s -елементами, або зовнішні np -оболонки (III – VIII групи), такі елементи називають p -елементами. У елементів перших побічних підгруп (за виключенням Mn, Zn, Tc, Ag, Cd, Hg) заповнюються внутрішні $(n - 1) d$ – оболонки. Елементи побічних підгруп утворюють вставні декади: 21 (Sc) – 30 (Zn); 39 (Y) – 48 (Cd); 57 (La), 72 (Hf) – 80 (Hg); початок четвертої вставної декади 89 (Ac) в незавершеному 7 періоді. Елементи цих декад називаються d – елементами.

3. У других побічних підгрупах – підгрупі лантаноїдів 58 (Ce) – 71 (Lu) і підгрупі актиноїдів 90 (Th) – 103 (Lr) відбувається заповнення $(n-2) f$ -оболонок – відповідно $4f$ і $5f$ -оболонок. Тому ці елементи називають f -елементами.

Головні закономірності зміни властивостей елементів в періодичній системі:

1. Елементи першого періоду (гідроген і гелій), у атомах яких заповнюється перший електронний шар, за багатьма властивостями є унікальними. Деякі їхні властивості не зустрічаються у жодного іншого елемента (властивості іона H^+ , рідкого He і т.д)

2. Елементи другого періоду, у атомах яких заповнюється другий електронний шар, дуже сильно відрізняються від всіх інших елементів. Це пояснюється тим, що енергія електронів у другому шарі значно менша від енергії електронів у наступних шарах, а також тим, що в другому шарі не може знаходитись більше, ніж 8 електронів.

3. Елементи вставних декад, у атомах яких заповнюються внутрішні d -оболонки, значно менше відрізняються один від одного, ніж елементи головних підгруп, у яких забудовуються внутрішні електронні шари.

4. Відмінності у властивостях лантаноїдів, у атомах яких забудовується f -оболонка, є незначним [1].

Дуже подібні один до одного і актиноїди в атомах яких забудовується f -оболонка. Проте відмінності у властивостях більш значні, ніж у лантаноїдів, тому що забудована в їх атомах $5f$ -оболонка знаходиться далше від ядра, ніж $4f$ -оболонка лантаноїдів, тобто є “більш зовнішньою”, ніж у лантаноїдів. Через це різниця між енергіями електронів в оболонках $5f$ і $6d$ в атомах актиноїдів стає невеликою. Вона значно менша, ніж різниця для оболонок $4f$ і $5d$ лантаноїдів. Тому додавання електронів до $5f$ - оболонки у актиноїдів зумовлює приблизно таку ж зміну властивостей, як і додавання d – електронів в рядок перехідних елементів.

2.2.2. Закономірності в зміні енергії іонізації . Енергія іонізації є дуже важливою характеристикою атомів. Від неї залежать характер і міцність хімічного зв'язку та відповідні властивості атомів. Чим менший іонізаційний потенціал, тим легше атом віддає електрон.

Енергія іонізації рівна за величиною і зворотна за знаком енергії, якою володіє найслабше зв'язаний електрон, коли атом (або іон) знаходиться в основному стані. Тому для виявлення закономірностей енергії іонізації необхідно більш детально розглянути фактори, які визначають енергію електронів у атомах.

Як би крім досліджуваного електрона інших електронів в атомі не було, то енергія даного електрона залежала б тільки від заряду ядра z і головного квантового числа n . Чим більший заряд z і чим менше число n , тим нижче лежить енергетичний рівень у одноелектронній системі, і тим більш міцніше електрон зв'язаний із ядром.

Наявність інших елементів у атомі зумовлює значні зміни. Пояснити основні особливості їх впливу можна за допомогою двох взаємозв'язаних понять: екранування заряду ядра і проникнення електронів до ядра.

Ефект екранування полягає у зменшенні дії на електрон позитивного заряду ядра, що обумовлено наявністю між даним електроном і ядром інших електронів. Цей ефект може бути кількісно вирахований введенням сталої екранування. Поняття про екранування – це формальний спосіб вираховання взаємного відштовхування електронів. Екранування зростає із збільшенням числа електронних шарів, які оточують ядро.

Ефект проникнення обумовлений тим, що згідно квантової механіки електрон може знаходитися в будь-якій точці атома. Зовнішній електрон деякий час знаходиться в області, яка близька до ядра, де повинна проявлятися екрануюча дія інших електронів. Можна сказати, що зовнішній електрон проникає до ядра через шар внутрішніх електронів. Ефект проникнення збільшує міцність зв'язку електрона з ядром при безпосередній близькості до ядра. Найбільш проникаючими є s -електрони. Цим пояснюється послідовність енергетичних рівнів s -, p -, d - і f -електронів. При однакових n і z найнижчу енергію має s -стан, а найвищу – p -стан.

Крім вказаних факторів, деякий вплив на міцність зв'язку електронів в атомі має взаємне відштовхування електронів. Таке відштовхування особливо сильне, коли два електрони з протилежними спінами знаходяться на одній орбіталі.

Спираючись на наведені вищі дані, можна пояснити закономірності зміни енергії іонізації у періодичній системі.

Величини перших енергій іонізації атомів лужних металів складають (ев): 5,39 (Li), 5,14 (Na), 4,34 (K), 4,18 (Rb), 3,89 (Cs). Енергії іонізації цих елементів є найнижчими. Це пояснюється сильним екрануванням заряду ядра електронними шарами, які передують зовнішньому електрону. Зменшення енергії іонізації від літію до цезію обумовлено зростанням відстані електрона від ядра по мірі збільшення розміру атома.

Елементи другого періоду мають, такі величини енергій іонізації (ев): 5,39 (Li), 9,32 (Be), 8,30 (B), 11,26 (C), 14,53 (N), 13,61 (O), 17,42 (F), 21,56 (Ne). Таким чином, при переході від Li до Ne відбувається зростання енергії іонізації. Це пояснюється збільшенням заряду ядра, при цьому число електронних шарів залишається незмінним) [5].

Аналогічна послідовність спостерігається в усіх періодах. Найменшу енергію іонізації має лужний метал, який починає період, а найбільшу – благородний газ, що завершує період. У вставних декадах енергії іонізації порівняно мало змінюються при переході від 1-го елемента до іншого. Вони вищі, ніж для металів головних підгруп, що обумовлено проникненням зовнішніх s-електронів під екран інших електронів.

2.2.3. Вторинна періодичність. Думка про те, що властивості елементів у підгрупах завжди монотонно змінюються разом з порядковим номером, є неправильною. Відкладемо, наприклад, по осі ординат суму перших чотирьох енергій іонізації елементів IV групи, а по осі абсцис – їх порядковий номер (рис. 26) [1].

Із отриманого графіка видно, що хід кривих немонотонний (тому не можна знайти сумарний потенціал).

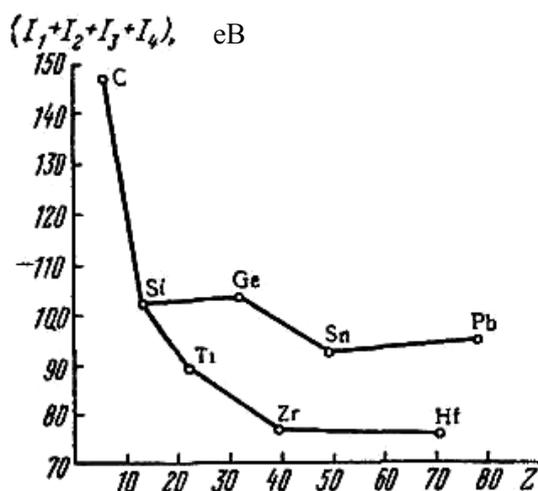


Рис. 26. Залежність суми перших чотирьох енергій іонізації атомів елементів від порядкового номеру.

Аналогічний результат дає графік залежності кількості енергії, що виділилась при утворенні оксидів типу EO_2 із простих речовин для елементів IV групи, від порядкового номера елементів. Ці немонотонні властивості називаються *вторинною періодичністю*.

Відкрите Е.В. Біроном у 1915 р. явище вторинної періодичності було встановлено для багатьох елементів. Це явище пояснював С.А. Щукарев. Воно пов'язане із заповненням у відповідних місцях системи d - і f -зв'язку з ядром зовнішніх s - і p -електронів. Це найінтенсивніше відбувається для s -електронів, менше для p -електронів і ще менше для d -електронів. Тому вторинна періодичність з'являється найчастіше у властивостях сполук основних підгруп, які відповідають валентності, що рівна номеру групи.

2.3. Розділ третій

Елементарні відомості про форми і властивості хімічних сполук

2.3.1. Ступінь окиснення. Одним із основних понять у неорганічній хімії є ступінь окиснення. Ступінь окиснення – заряд атома елемента у сполуці, який обчислений з припущенням того, що речовина складається з іонів.

Для вираховування ступенів окиснення користуються такими правилами:

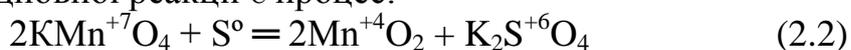
1. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах, що складаються з атомів одного і того елемента дорівнює нулю.
2. У нейтральних молекулах алгебраїчна сума ступенів окиснення рівна нулю, для іонів ця сума дорівнює заряду іона.
3. Ступінь окиснення лужних металів завжди рівний +1.
4. Гідроген у всіх сполуках, крім гідридів металів (NaH, CaH₂), має ступінь окиснення +1. У гідридах металів ступінь окиснення гідрогену дорівнює -1.
5. Ступінь окиснення кисню рівний -2. Виключення становлять пероксиди (сполуки, які містять -O-O- групу) і деякі інші речовини (супероксиди, озоніди, фториди кисню).

Потрібно відмітити, що ступінь окиснення – формальна величина, яка не дає уявлення про істинний заряд атома в сполуці. У багатьох випадках ступінь окиснення не дорівнює валентності даного елемента. Наприклад, для карбону в метані CH₄, метиловому спирті CH₃OH, формальдегіді CH₂O, мурашиній кислоті HCOOH і діоксиді карбону CO₂ ступені окиснення гідрогену дорівнюють відповідно -4, -2, 0, +2, +4, а валентність карбону у всіх сполуках рівна 4.

Проте поняття “ступінь окиснення” дуже корисне при класифікації речовин і при складанні хімічних рівнянь [6]

Особливо широко використовується це поняття при вивченні окисно-відновних реакцій, де змінюється ступінь окиснення елементів. У процесі окиснення відбувається збільшення ступеня окиснення, а в процесі відновлення – зменшення цього ступеня. Тому речовини, в яких відбувається збільшення ступеня окиснення елемента, називаються *відновниками*. А речовини, у яких відбувається зменшення ступеня окиснення елемента, називаються *окисниками*.

Прикладом окисно-відновної реакції є процес:



Окисником у цьому рівнянні є KMnO₄, відновником – сульфур. В результаті реакції Mn відновлюється, його ступінь окиснення зменшується від +7 до +4. Сульфур окиснюється від 0 до +6.

2.3.2. Атомні та іонні радіуси. Атомні та іонні радіуси є умовними. Вони вираховуються із міжатомних відстаней, що залежать не тільки від природи атомів, а також і від характеру зв'язку між ними та від агрегатного стану речовини.

При розгляді простих речовин та органічних сполук звичайно використовують поняття про атомні радіуси $r_{\text{ат}}$. При розгляді неорганічних сполук – уявлення про іонні радіуси $r_{\text{іон}}$.

Сьогодні атомні та іонні радіуси більшості металів добре відомі. Роз-

діливши надвоє відстань між центрами будь-яких двох суміжних атомів, ми одержимо атомний радіус. Атомні радіуси металів в періоді зменшуються, через те, що у них при однаковому числі електронних шарів зростає заряд ядра, а відповідно і притягування ним електронів.

В головних підгрупах радіуси атомів зростають зверху вниз, так як зростає число електронних шарів (таблиця 2).

В побічних підгрупах при переході від першого елемента до другого відбувається зростання $r_{ат}$, а при переході від другого до третього – навіть деяке зменшення $r_{ат}$.

В таблиці 1 приведені ковалентні радіуси неметалів. Вони також вираховуються як половина міжатомної відстані у молекулах простих речовин.

Ковалентні радіуси неметалів.

Табл.1.

Елемент	H	B	C	N	O	F	Si	P
$R_{ат}, \text{Å}^\circ$	0,37	0,80	0,77	0,55	0,60	0,71	1,18	0,95
Елемент	C	Cl	Ge	As	Se	Br	Te	I
$R_{ат}, \text{Å}^\circ$	1,02	0,99	1,15	1,25	1,16	1,14	1,35	1,33

В групах періодичної системи атоми неметалів з великим порядковим номером мають великий радіус. Це зумовлено зростанням числа електронних шарів. В періодах залежність радіусів атомів неметалів від порядкового номеру більш складна. Радіуси атомів благородних газів He, Ne, Ar, Kr і Xe дорівнюють відповідно 1,22; 1,60; 1,91; 2,01; і 2,20 Å. Наведені величини одержані із міжатомних відстаней у кристалах даних речовин, що існують при низьких температурах.

Особливо важливе значення мають величини радіусів іонів. Якщо кристал складається з іонів (Na^+Cl^- , $\text{Ca}^{+2}\text{F}^{-2}$), то між'ядерну відстань можна розглядати як суму іонних радіусів $r_{ат}$.

Атомні радіуси металів.

Табл.2.

Метал	$r_{ат}, \text{Å}$						
Li	1.55	Cu	1.28	Cs	2.68	Pr	1.82
Be	1.13	Zn	1.39	Ba	2.21	Eu	2.002
Na	1.89	Rb	2.48	La	1.87	Gd	1.79
Mg	1.60	Sr	2.15	Yf	1.59	Tb	1.77
Al	1.43	Y	1.81	Ta	1.46	Dy	1.77
K	2.36	Zr	1.60	W	1.40	Ho	1.76
Ca	1.97	Nb	1.45	Re	1.37	Er	1.75
Sc	1.64	Mo	1.39	Os	1.35	Tm	1.74
Ni	1.46	Tc	1.36	Ir	1.35	Yb	1.93
V	1.34	Ru	1.34	Pt	1.38	Lu	1.74
Cr	1.27	Rh	1.34	Au	1.44	Th	1.80
Mn	1.30	Pd	1.37	Hg	1.60	Pa	1.62
Fe	1.26	Ag	1.44	Tl	1.71	U	1.53
Co	1.25	Cd	1.56	Pb	1.75	Np	1.50
Ni	1.24	In	1.66	Ce	1.83		

На основі даних експериментальних і теоретичних досліджень вважається, що радіуси іонів O^{2-} і F^- дорівнюють відповідно 1,32 і 1,33 А. При допомозі цих величин із міжатомних відстаней у кристалах знаходять радіуси іонів. На рис. 27 зображені відносні розміри окремих іонів.

Іонні радіуси елементів [6].

Табл.3.

Ион	р. А	И Ион	р. А	И Ион	р. А	И Ион	р. А
Li^+	0,68	Mn^{7+}	0,46	Cd^{2+}	0,97	Lu^{3+}	0,85
Be^{2+}	0,35	Fe^{2+}	0,74	In^{3+}	0,81	Hf^{4+}	0,78
B^{3+}	0,23	Fe^{3+}	0,64	Sn^{2+}	0,93	Ta^{5+}	0,68
C^{4+}	0,16	Co^{2+}	0,72	Sn^{4+}	0,71	W^{6+}	0,62
N^{3+}	0,16	Co^{3+}	0,63	Sb^{3+}	0,76	Re^{7+}	0,56
N^{5+}	0,13	Ni^{2+}	0,69	Sb^{5+}	0,62	Os^{6+}	0,69
O^{2-}	1,32	Cu^+	0,96	Te^{2-}	2,11	Ir^{4+}	0,66
F^-	1,33	Cu^{2+}	0,72	Te^{4+}	0,70	Pt^{2+}	0,80
Na^+	0,97	Zn^{2+}	0,83	Te^{6+}	0,56	Pt^{4+}	0,65
Mg^{2+}	0,66	Ga^{3+}	0,62	I^-	2,20	Au^{3+}	0,85
Al^{3+}	0,51	Ge^{2+}	0,73	I^{6+}	0,62	Hg^{2+}	1,10
Si^{4+}	0,42	As^{3+}	0,58	I^{7+}	0,50	Tl^+	1,47
P^{3+}	0,44	As^{5+}	0,46	Cs^+	1,67	Tl^{3+}	0,95
P^{5+}	0,35	Se^{2-}	1,91	Ba^{2+}	1,34	Pb^{2+}	1,20
S^{2-}	1,74	Se^{4+}	0,50	La^{3+}	1,14	Pb^{4+}	0,84
S^{4+}	0,37	Se^{6+}	0,42	Ce^{3+}	1,07	Bi^{3+}	0,96
S^{6+}	0,30	Br^-	1,96	Ce^{4+}	0,94	Bi^{5+}	0,74
Cl^-	1,81	Br^{5+}	0,47	Rf^{3+}	1,06	Po^{6+}	0,67
Cl^{5+}	0,34	Rb^+	1,47	Nd^{3+}	1,04	At^{7+}	0,62
Cl^{7+}	0,27	Sr^{2+}	1,12	Pm^{3+}	1,06	Fr^+	1,80
K^+	1,33	Y^{3+}	1,06	Sm^{3+}	1,00	Ra^{2+}	1,43
Ca^{2+}	0,99	Zr^{4+}	0,87	Eu^{3+}	0,97	Ac^{3+}	1,18
Sc^{3+}	0,81	Nb^{5+}	0,69	Gd^{3+}	0,97	Th^{4+}	1,02
Ti^{4+}	0,68	Mo^{6+}	0,62	Tb^{3+}	0,93	Pa^{4+}	0,65
V^{5+}	0,59	Tc^{7+}	0,56	Dy^{3+}	0,92	U^{6+}	0,80
Cr^{3+}	0,63	Ru^{4+}	0,67	Ho^{3+}	0,91	Np^{4+}	0,95
Cr^{6+}	0,52	Rh^{3+}	0,68	Er^{3+}	0,89	Pu^{4+}	0,93
Mn^{2+}	0,80	Pd^{2+}	0,80	Tm^{3+}	0,87	Am^{3+}	1,07
Mn^{4+}	0,60	Ag^+	1,26				

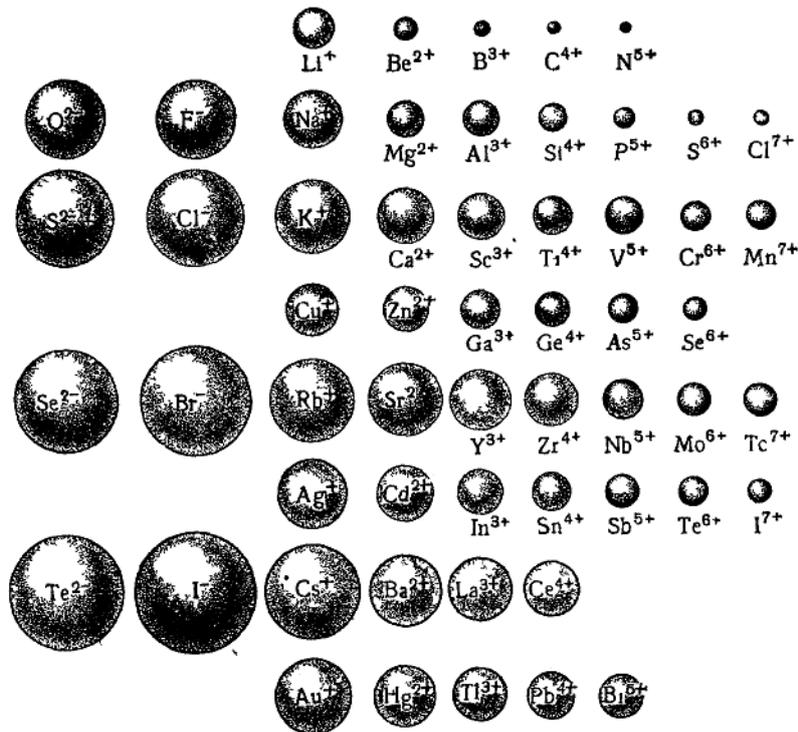


Рис. 27. Порівняльні розміри іонів.

Порівняння $r_{\text{ат}}$ і $r_{\text{іон}}$ показує, що радіус катіона $r_{\text{к}}$ менший від радіус атома $r_{\text{ат}}$. Наприклад, так $r_{\text{Mn}}=1,30\text{А}$, а $r_{\text{Mn}^{2+}}=0,80\text{А}$. Зміна $r_{\text{іон}}$ у порівнянні з $r_{\text{ат}}$ тим значніша, чим більший заряд іону. Так $r_{\text{Mn}^{2+}}=0,80\text{А}$, а $r_{\text{Mn}^{4+}}=0,60\text{А}$. Це пояснюється тим, що перетворення атомів в катіони викликає стискання електронних оболонок.

Розглядаючи рис. 27 та таб.3, можна виявити такі закономірності для величин радіусів елементарних іонів:

1. Для іонів однакового заряду з схожою електронною будовою радіус тим більший, чим більше електронних шарів містить іон.

2. Для іонів, які містять однакову кількість електронів (ізоелектронних іонів), радіус іона зменшується із ростом його заряду. Так, у ряду S^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} радіуси дорівнюють відповідно 1,74; 1,81; 1,33; 0,99Å. Зменшення обумовлено двома причинами:

- при збільшенні заряду іона електрони сильніше притягуються до центра іона;

- іони більшого заряду сильніше взаємодіють з іонами протилежного знаку, що веде до зменшення міжіонної відстані, а відповідно і радіусів іонів.

3. Іони благородноподібного типу, тобто ті, що мають зовнішні оболонки атомів благородних газів (s - і p -оболонки), володіють більшими радіусами, ніж іони, які мають у зовнішньому шарі d -електрони. Наприклад, радіуси іонів K^+ і Rb^+ складають 1,33 і 1,47 Å, а радіус іона Cu^+ рівний 0,96 Å. Це пов'язано з тим, що у періодах при переході від s - і p -елементів до d -елементів заряд ядра збільшується. Зменшення радіусів іонів d -елементів називається *d-стисненням*. Воно особливо помітне для елементів VIII групи.

4. Аналогічно зменшуються радіуси іонів з ростом порядкового номера елементів, утворених лантаноїдами. Ця закономірність називається лантаноїдним стисненням. В іонах лантаноїдів число електронних шарів однакове. Збільшення заряду ядра підсилює притягнення електронів до ядра, внаслідок чого зменшується радіус іонів [1].

Закономірність зміни $r_{\text{іон}}$ можна описати кількісно і використовувати метод порівняльного розрахунку.

Ця можливість на двох прикладах ілюструється на рис. 28.

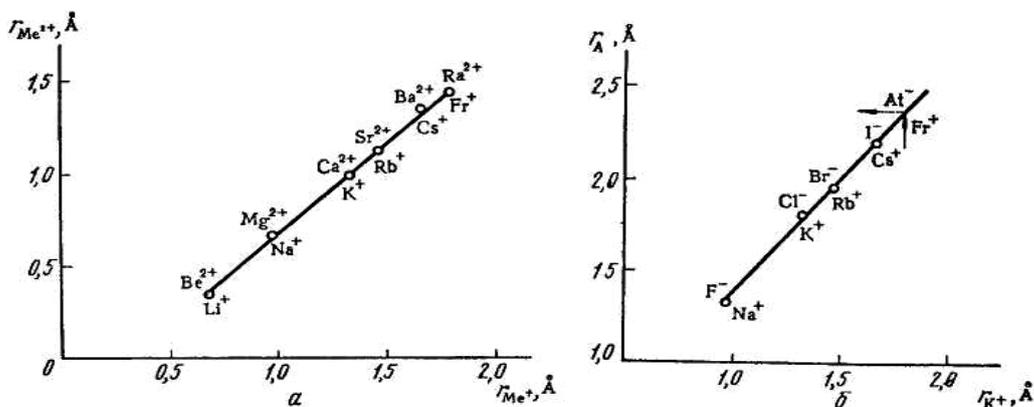


Рис. 28. Порівняння радіусів:

- а) іонів металів основних підгруп першої і другої групи;
б) ізоелектронних іонів металів і галогенів.

На основі даних, наведених на рис. 28 б, можна оцінити значення іонних радіусів r_{At} .

2.3.3. Координаційне число. Кожний атом або іон в кристалічній речовині завжди оточений іншими атомами, іонами або молекулами. У багатоатомних іонах кисневмісних кислот, наприклад в аніонах $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$ навколо атома неметалу знаходяться атоми гідрогену або металу.

Дослідження показують, що число сусідів, які оточують атом або іон, не може бути будь-яким. Воно, як правило, буває визначеним і залежить як від природи атома (іона), так і від його оточення. Число частин (іонів або молекул), які безпосередньо оточують даний іон (або атом), називається *координаційним числом*.

Так в іонах $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$ координаційне число атомів фосфору, сульфуру і хлору рівне 4; в іонах $(SO_3)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, $(NO_3)^-$ – координаційне число сульфуру, карбону і нітрогену рівне 3.

Для більшості металів координаційне число дорівнює 12, що відповідає найбільш густій упаковці. Радіуси атомів та іонів залежать від координаційного числа. Так при зменшенні координаційного числа атома n від 12 до 8, 6, і 4, атомний радіус $r_{ат}$, що відповідає $n = 12$, потрібно помножити на коефіцієнти відповідно 0,97, 0,96 і 0,88.

В сполуках найчастіше зустрічаються координаційні числа 3, 4 і 6. Наприклад, у кристалі хлориду натрію, в якому чергуються іони Na^+ і Cl^- , координаційне число для двох іонів однакове і дорівнює 6. Для іонів, які мають аналогічну електронну будову, координаційне число, як правило, збільшується із збільшенням розміру іона.

2.3.4. Кислоти, основи і амфотерні сполуки. Прикладами сполук, які містять Е-Н зв'язок є CH_4 , SiH_4 , H_2O , HCl . Це водневі сполуки елементів. Зв'язок Е-О присутній в $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, та в інших. основах (гідроксидах), а також в кисневмісних кислотах H_3BO_3 , H_3PO_4 , HNO_3 і їх солях.

У лабораторних дослідженнях і виробничих процесах дуже велике значення мають кислотно-основні властивості речовин.

Кислотою називається кисневмісна сполука, яка при дисоціації у водному середовищі дає іони H^+ . Основою називається речовина, яка містить групу OH і дисоціює у воді з утворенням гідроксид-іонів OH^- . Різні речовини, які містять іони H^+ і OH^- не однаково легко їх відщеплюють. Різна здатність речовин до розпаду на іони характеризується їх ступенем дисоціації у розчині.

Ступінь дисоціації (α) – це відношення числа молекул, які розпалися на іони, до загального числа молекул. Ступінь дисоціації залежить від концентрації розчиненої речовини, від температури і від природи розчинника.

В залежності від ступеня дисоціації кислота буває сильною, слабкою або середньої сили. Ці ж терміни використовуються і для основ. Кислоту умовно можна розрахувати: сильна, якщо в 0,1 М розчині $\alpha > 30\%$, слабка – якщо в розчині тієї ж концентрації $\alpha < 3\%$. Для кислоти середньої сили в 0,1 М розчині $30\% > \alpha > 3\%$.

Деякі речовини, можуть дисоціювати і як кислоти, і як основи. Такі сполуки називаються амфотерними. До них відносяться $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Відомо багато кислот, у яких атоми елемента чергуються з атомами кисню. Кислоти, які містять ланцюги $-\text{E}-\text{O}-\text{E}-$, називаються ізополікислотами. До них відносяться, наприклад, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (піросірчана кислота), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пірофосфатна кислота), HPO_3 (метафосфорна кислота).

Кислоти, які містять ланцюги $-\text{E}_1-\text{O}-\text{E}_2-$ називаються гетерополікислотами. Прикладом таких сполук може служити вольфрамова кислота, яка містить фрагмент $-\text{P}-\text{O}-\text{W}$. Майже всі силікати (як природні, так і штучні) містять ланцюги $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.

2.3.5. Залежність сили кислот і основ від заряду і радіуса іона, схема Косселя.

Перш за все необхідно встановити, від яких факторів залежить характер дисоціації речовини, виявити, чому, наприклад, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є основою, а подібна за формулою речовина $\text{B}(\text{OH})_3$ – кислотою.

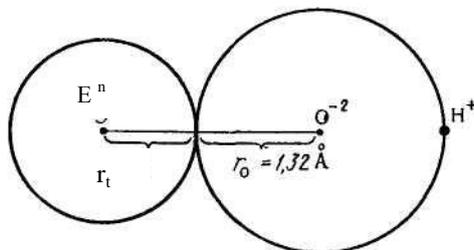


Рис 29. Схема Косселя.

На рис. 29 наведена схема Косселя. Вона зображує групу атомів в сполуці $\text{E}-\text{O}-\text{H}$. Іони E^{+n} і O^{-2} представлені у вигляді сфер, радіуси яких відповідають радіусам їх іонів. Їх взаємодія визначається законом Кулона. Радіус іона гідрогену (протона) дуже малий в порівнянні з радіусами іона елемента E^{+n} та іона кисню. Припускають, що відстань між іонами гідрогену і центром іона кисню дорівнює радіусу іона кисню.

Напрямок дисоціації сполуки, яка містить групу $\text{E}-\text{O}-\text{H}$, залежить від відносної міцності зв'язків $\text{E}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{H}$. Міцність хімічного зв'язку визначають енергією, яку потрібно затратити для того, щоб розірвати даний зв'язок. Якщо міцніший зв'язок $\text{E}-\text{O}$, то при дисоціації розривається зв'язок $\text{O}-\text{H}$, тобто відщеплюється іон гідрогену. В такому випадку сполука виступає у ролі кислоти. Якщо міцніший зв'язок $\text{O}-\text{H}$, то при дисоціації розривається зв'язок $\text{E}-\text{O}$ і відщеплюється іон OH^- . Речовина веде себе тоді як основа. Якщо зв'язки $\text{E}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{H}$ приблизно однакові за міцністю, то сполуки є амфотерними.

Згідно зі схемою Косселя зв'язок $\text{E}-\text{O}$ тим міцніший, чим більший заряд і чим менший радіус іона елемента E . Однозначно збільшення заряду і зменшення радіуса іона елемента ослаблює зв'язок $\text{O}-\text{H}$. Протон сильніше відштовхується від іона елемента. Збільшення ступенів окиснення елемента і зменшення радіуса іона елемента приводить до підсилення кислотного характеру сполуки. А отже, сильні кисневмісні кислоти утворюються елементами, які знаходяться у верхній правій частині періодичної системи-неметали. Навпаки,

зменшення ступенів окиснення і збільшення радіуса іона підсилюють основні властивості речовини. Отже, сильні основи утворюються елементами головних підгруп, які знаходяться в лівій частині періодичної системи-лужні і лужно-земельні метали.

Аналогічні уявлення можуть застосовуватися і до сполук, які містять зв'язок E–H.

Варто підкреслити, що схема Косселя – це грубе спрощення. Зв'язок O–H не є іонним, і відстань між центрами атомів кисню й гідрогену ніколи не дорівнює 1,32 Å. Крім того, у випадку високих ступенів окиснення зв'язок між елементом E і киснем також не є іонним, а ступінь окиснення не відповідає заряду іона елемента. Проте, не дивлячись на це, схема Косселя в більшості випадків приводить до абсолютно правильних висновків. Це пояснюється тим, що навіть у випадках зв'язків, які сильно відрізняються від іонних, їх міцність росте із зменшенням міжатомних віддалей і зі збільшенням ступенів окиснення. Чим більше електронів бере участь в утворенні зв'язку, тим міцніші зв'язки [6].

Таким чином, хоча схема Косселя є умовною, наближеною, проте вона дозволяє не тільки систематизувати матеріал за властивостями сполук, але і здійснити різні прогнози.

2.4. Розділ четвертий

Електронна будова і властивості елементів та їх сполук

Розглянемо кислотно-основні і окисно-відновні властивості елементів та їх сполук за групами періодичної системи Д. І. Менделєєва.

2.4.1. Перша група періодичної таблиці елементів Д. І. Менделєєва.

Перша група складається з підгруп літію (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і купруму (Cu, Ag, Au).

Літій, нітроген, калій, рубідій, цезій і францій в сполуках проявляють ступінь окиснення +1. Атоми цих елементів легко віддають єдиний електрон зовнішнього шару, тому вони є сильними відновниками. Із всіх простих речовин найбільш сильним відновником є францій, оскільки його атоми більші від атомів інших елементів підгрупи, а валентний електрон найдалше віддалений від ядра атома францію. Лужні метали утворюють сполуки E^+-O-H , які є добре розчинними основами – лугами. Це обумовлено малою величиною зарядів іонів і великими радіусами.

Часто до 1-ї групи відносять і водень, який є, так як і лужні метали, s – елементом. Проте навіть при спільних ознаках (відновлювальна здатність, утворення іона E^+) існують і відмінні риси водню від металів. Протон набагато менший від катіонів лужних металів і завжди глибоко розміщується в електронній оболонці. Енергія іонізації водню майже в три рази більша від приблизно однакових перших енергій іонізації лужних металів. Поведінка водню подібна до поведінки деяких галогенів. Його відновна активність проявляється менше при високих температурах. Цікавим є те, що можна вказати на властивості, які об'єднують водень з галогенами. Тому правильніше віднести водень до підгрупи флуору [5].

Атоми Cu, Ag, Au також мають на зовнішньому шарі один електрон. Однозарядні іони цих елементів менші від іонів лужних металів, тому зв'язок $E-O$ у них міцніший, ніж у сполуках основної підгрупи. Справді, їх гідроксиди є більш слабкими основами, ніж гідроксиди лужних металів. Друга відмінність обумовлена тим, що у Cu, Ag, Au останній шар є 18-електронним ($s^2p^6d^{10}$), тобто містить d-електрони, які слабше зв'язані з ядром, ніж s і p-електрони передостанніх шарів електронних оболонок лужних металів. Тому елементи побічної підгрупи можуть проявляти ступені окиснення більші, ніж +1. Наприклад, у водних розчинах для цих елементів характерні такі ступені окиснення: Cu^{+1} , Cu^{+2} , Ag^{+1} , Au^{+3} .

$Cu(OH)_2$ є слабкою основою, володіє слабо вираженими амфотерними властивостями. $Au(OH)_3$ – амфотерна сполука з перевагою кислотних властивостей (збільшення заряду і викликане цим зменшення розміру E^{+3} привело до зміцнення зв'язку $(-E-O)$).

2.4.2. Друга група періодичної таблиці елементів. Для всіх лужноземельних елементів цієї групи характерний ступінь окиснення +2. Атоми елементів головної підгрупи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) мають на зовнішньому шарі два s-електрони. Елементи цієї підгрупи поступаються за розмірами

лужним металам (атоми останніх мають більші розміри). Хоча у зв'язку із зростанням атомних радіусів Ca, Sr, Ba, і Ra є сильнішими відновниками. Іони Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і Ra^{2+} , будучи аналогами іонів підгрупи літію, мають конфігурацію атомів благородних газів, але відрізняються від E^+ зарядом і меншими радіусами. Тому їх гідроксиди слабші за гідроксиди лужних металів. Ріст радіусів іонів у ряді Be^{2+} і Ra^{2+} приводить до того, що якщо $\text{Be}^{2+}(\text{OH})_2$ – амфотерна сполука, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабка основа, то $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильна основа, а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ є дуже сильна основа, добре розчинна у воді.

Елементи побічної підгрупи є більш слабкими відновниками, ніж елементи основної підгрупи, оскільки їх атоми мають приблизно невеликі радіуси. Радіуси іонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} менші від радіусів іонів сусідніх з ними елементів головної підгрупи. Тому гідроксиди цих металів є слабкими основами. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерна сполука; амфотерні властивості $\text{Cd}(\text{OH})_2$ виражені слабо. Оскільки елементи побічної підгрупи 2-групи є останніми *d*-елементами (вони завершують вставні декади), то у їх властивостях проявляються деякі риси подібності з елементами підгрупи Ca.

2.4.3. Третя група періодичної таблиці елементів. Для елементів підгрупи бору (за включенням талію) характерний ступінь окиснення +3. Відбувається подальше ослаблення основних властивостей (від I групи до II, від II до III). Якщо LiOH – основа, а $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерна сполука, то $\text{Be}(\text{OH})_3$ – кислота. Таким чином, при переході до третьої групи ми вперше зустрічаємося з кислотою (цим бор відрізняється від інших елементів III групи) та з ізополікислотами, які характерні для бору. У відповідності зі збільшенням радіусів іонів елементів в ряду $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Ti}(\text{OH})_3$ відбувається посилення основних властивостей.

Для талію характерний ступінь окиснення +1, при чому TlOH є сильною основою. Це пояснюється тим, що для Tl більш міцними є сполуки, у яких атом зберігає електрони на *s*-орбіталі. Для In і тим більше для Ga це не характерно. Тому Ga^+ – дуже сильний відновник, а Tl^{3+} – сильний окисник. TlOH є сильною основою, що пояснюється значним розміром іона Tl^+ і малим його зарядом.

Для елементів побічної підгрупи (Sc, Y, La, Ac) також характерні ступені окиснення +3, і їм відповідають сполуки $\text{E}(\text{OH})_3$. Атоми Sc, Y, La, і Ac не є електронними аналогами. Всі вони мають електронну будову атомів благородних газів. Тому зміна властивостей сполук при переході від B до Ac є більш закономірною, ніж при переході від B до Tl: $\text{B}(\text{OH})_3$ – $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – $\text{Y}(\text{OH})_3$ – $\text{La}(\text{OH})_3$ – $\text{Ac}(\text{OH})_3$. Тут посилюються основні властивості. Якщо $\text{Sc}(\text{OH})_3$ є слабкою основою, то $\text{La}(\text{OH})_3$ – дуже сильна основа. Більші радіуси іонів La^{3+} , Ac^{3+} роблять зв'язок E–O слабшим, що наближує їх гідроксиди по силі до гідроксидів основної підгрупи другої групи [5].

Елементи сімейства лантаноїдів дуже схожі один на одного за властивостями. Для них найбільш характерний ступінь окиснення +3, для Ce також +4. Гідроксиди лантаноїдів $\text{E}(\text{OH})_3$, як правило, не амфотерні. Їх основні властивості слабнуть від Ce до Lu. Це пов'язано із зменшенням радіусів іонів (лантаноїдне стиснення).

Актиноїди проявляють різні ступені окиснення від +2 до +7. Зі збільшенням порядкового номера все більш характерним стає ступінь окиснення +3. Для Th властивий ступінь окиснення +4. $\text{Th}(\text{OH})_4$ є амфотерною основою. Це пояснюється більшою величиною радіуса іона Th^{+4} . Найбільш прийнятним ступенем окиснення для V є +6. Він утворює сполуку $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ – гідроксид ураніла. Це – амфотерна сполука, вона може реагувати як з кислотами, так і з лугами.

2.4.4. Четверта група періодичної таблиці елементів. Якщо для елементів підгрупи бору основним ступенем окиснення був +3 і тільки у деяких випадках +1, то для елементів підгрупи карбону (C, Si, Ge, Sn, Pb) у відповідності до будови зовнішнього електронного шару характерні два ступені окиснення: +2 і +4. Перша відповідає відновним властивостям, друга – окисним. При переході від C до Pb ступінь окиснення +2 робиться все більш характерним, у зв'язку з чим збільшується і стійкість речовин, які містять E^{+2} . Для C і Si ступінь окиснення +2 проявляється у великій кількості сполук (CO , SiO) та ще частіше для C і Si характерний ступінь окиснення +4 (CO_2 , SiO_2 , всі органічні сполуки). $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – амфотерні сполуки. Їх основні властивості збільшуються від Ge до Pb.

Через те що, $r_{e+4} < r_{e+2}$, то зв'язок $\text{E}^{+4}-\text{O}$ міцніший, ніж зв'язок $\text{E}^{+2}-\text{O}$. Тому сполуки, які містять $\text{E}^{+4}-\text{O}-\text{H}$ групу, проявляють кислотні властивості. Карбон зі ступенем окиснення +4 утворює карбонатну кислоту H_2CO_3 . Це дуже слабка кислота. Ще слабшими є кислоти H_2SiO_3 , $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ і $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$. Координаційне число у цьому ряду речовин зростає від 3 (для C^{+4}) до 6 (для Pb^{+4}). Всі ці сполуки малостійкі. Вони розкладаються з відщепленням води, проте досить стійкі їх солі.

Бор утворює ряд водневих сполук, але це не характерно для інших елементів третьої групи. У четвертій групі утворення водневих сполук властиве всім елементам, проте їх стійкість у підгрупах різко падає. Так, якщо карбон утворює дуже велику кількість водневих сполук, то для кремнію їх відомо небагато, для германію – їх кілька, для олова – два. Для елементів побічної підгрупи (Ti, Zr, Hf) характерним ступенем окиснення є +4. Сполуки $\text{E}(\text{OH})_4$ – амфотерні, їх кислотні властивості при переході від Ti до Hf слабнуть.

2.4.5. П'ята група періодичної таблиці елементів. Для елементів головної підгрупи (N, P, As, Sb, Bi), зовнішній електронний шар яких має конфігурацію s^2p^3 , вже характерні три ступені окиснення: +5, +3 і -3.

Ступінь окиснення +5 при переході від нітрогену до фосфору стає стійкішим, а потім стійкість E^{+5} зменшується. Формули сполук: HNO_3 , H_3PO_4 (а також $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{HPO}_3)_3$), H_3AsO_4 , $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$). Як видно, координаційне число при переході від нітратної кислоти до сурм'яної зростає від 3 до 6. HNO_3 є сильним окисником.

Ступінь окиснення +3 при переході від нітрогену до вісмуту стає все більш стійкішим. Основний характер сполук посилюється, а кислотний послаблюється: HNO_2 і H_3PO_4 – кислоти, H_3AsO_3 – амфотерна сполука переважно з кислотними властивостями; $\text{Sb}(\text{OH})_3$ – амфотерна сполука переважно з основ-

ними властивостями, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – основний гідроксид. Ці сполуки можуть проявляти окисні і відновні властивості.

Водневі сполуки вказаних елементів мають формулу E^{-3}H_3 . Ці сполуки – відновники. Відновлююча здатність по підгрупі зростає. Для V, Nb і Ta, які складають побічну групу, характерний ступінь окиснення +5. Вони утворюють слабкі кислоти HEO_3 , і їх сила зменшується від V до Ta.

2.4.6. Шоста група періодичної таблиці елементів. Ступенем окиснення елементів головної підгрупи S, Se, Te і Po у відповідності з електронною конфігурацією зовнішнього шару є +6, +4 і -2. Окисген переважно має ступінь окиснення -2.

Сполуки, які містять E^{+6} , мають формули H_2SO_4 , H_2SeO_4 і H_6TeO_6 . Таким чином, при переході від селену до телуру відбувається збільшення координаційного числа від 4 до 6. Це обумовило збільшення радіусів у ряду S^{+6} – Se^{+6} – Te^{+6} . H_2SO_4 і H_2SeO_4 – сильні кислоти. H_2TeO_4 – слабка кислота.

Окислювальна активність зростає при переході від H_2SO_4 до H_2SeO_4 і зменшується при переході до H_6TeO_6 .

Сполуки, які містять E^{+4} , мають формулу H_2EO_3 і є кислотами середньої сили. В ряду H_2SO_4 – H_2SeO_4 – H_6TeO_6 відбувається ослаблення кислотних властивостей, у телурної кислоти з'являються ознаки амфотерності. Якщо H_2SO_3 – достатньо сильний відновник, то для H_2TeO_3 характерна поява окисних властивостей.

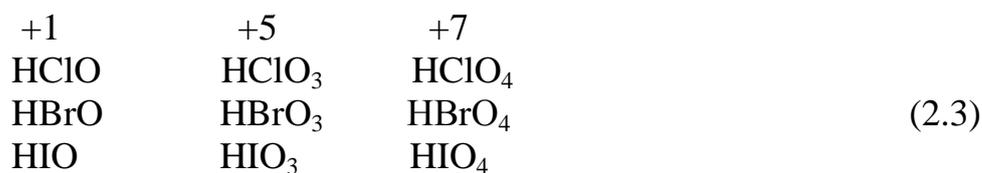
Водневі сполуки E^{-2}H_2 можуть дисоціювати з відщепленням іонів водню. У відповідності до збільшення радіусів іонів кислотні властивості підсилюються при переході від H_2S до H_2Te . H_2S , H_2Se і H_2Te – сильні відновники, їх відновна здатність збільшується від H_2S до H_2Te .

Елементи побічної підгрупи Cr, Mo, W утворюють сполуки, які відповідають ступеням окиснення від +2 до +6. Прості сполуки мають формулу H_2EO_4 . Всі вони є кислотами. В ряду H_2CrO_4 – H_2MoO_4 – H_2WO_4 сила кислот зменшується. Крім того, для ступеня окиснення +6 відомо багато ізополісполук ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і їх солі – сильні окисники. Окисна здатність сполук E^{+6} у підгрупі падає. Радіус іона Cr^{+3} (0,63 Å) близький до радіуса іона Al^{3+} (0,51 Å). Цим можна пояснити те, що $\text{Cr}(\text{OH})_3$ є амфотерною сполукою, як $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2.4.7. Сьома група періодичної таблиці елементів. Головна підгрупа цієї групи містить галогени – елементи F, Cl, Br, I, At. Вільні галогени -сильні окисники. Перший елемент підгрупи галогенів – флуор. Він є найсильнішим окисником і значно відрізняється від інших елементів підгрупи. F може проявляти тільки один ступінь окиснення -1. HF у водному розчині є кислотою середньої сили.

Характерним для хлору, бром і йоду ступенем окиснення також є -1. Але ці елементи можуть проявляти й інші ступені окиснення. У водному розчині HE – кислоти. Із збільшенням r_e їх сила зростає від HCl до HI. Ці кислоти реагують як відновники.

Крім ступеня окиснення +1, хлор, бром і йод утворюють сполуки з позитивними ступенями окиснення, схема (2.3) Найважливішими серед них є:



Стійкість кислот зростає із підвищенням ступеня окиснення і при переході від Cl до I. По вертикалі сила кислот зменшується, по горизонталі – зростає. Це зростання найзначніше для кислот хлору. Дійсно, якщо HIO амфотерна сполука, то HClO₄ – найсильніша з усіх відомих кислот.

Гідроген може приєднуватись до галогенів. Адаже іон H⁺ як і іони галогенів (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, At⁻) ізоелектронні атомам благородних газів (відповідно He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Елементи побічної підгрупи Mn, Tc, Re, які характеризуються електронною конфігурацією $(n-1)s^2p^6d^5ns^2$, мають багато ступенів окиснення від +2 до +7.

Для мангану найбільш характерні +2, +4, +6 і +7. Їм відповідають сполуки Mn⁺²(OH)₂, Mn⁺⁴(OH)₄, H₂Mn⁺⁶O₄, HM⁺⁷O₄. При підвищенні ступеня окиснення підсилюється кислотний характер сполук: Mn(OH)₂ – основа, Mn(OH)₄ – дуже слабка основа із слабо вираженими амфотерними властивостями, H₂MnO₄ і HMnO₄ – кислоти. HMnO₄ легко розпадається на Mn₂O₇ і H₂O.

H₂MnO₄ також є малостійкою сполукою, але її солі достатньо стійкі. У ряду Mn⁺²–Mn⁺⁴–Mn⁺⁶–Mn⁺⁷ підсилюються окисні і послаблюються відновні властивості: Mn⁺²(OH)₂ легко окислюється, тобто є відновником, а солі HMnO₄ – дуже сильні окисники. Для Tc і Re найхарактернішим ступенем окиснення є +7. Відповідні сполуки мають формули HEO₄. Сила кислот і їх окисна здатність в рядах H₂MnO₄–H₂TcO₄–H₂ReO₄ і HMnO₄–HTcO₄–HReO₄ спадає.

2.4.8. Восьма група періодичної таблиці елементів. Головну підгрупу VIII групи утворюють благородні гази He, Ne, Ar, Kr, Xe і Rn. Міцність сполук благородних газів зростає із збільшенням їх порядкового номера. Найбільш вивчені сполуки ксенону, якому властиві ступені окиснення +2, +4, +6 і +8. Їм відповідають сполуки XeF₂, XeOF₂, XeO₃, Na₄XeO₆ · 6H₂O. Вони стійкі і можуть існувати при кімнатній температурі.

Побічна підгрупа VIII групи може бути розбита на дві частини: елементи сімейства заліза (Fe, Co, Ni) і сімейства платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Ступінь окиснення коливається від +2 до +8.

Для Fe, Co, Ni характерні ступені окиснення +2 і +3, при переході від Fe до Ni сполуки із ступенем окиснення +3 стають менш стійкими. E(OH)₂ є амфотерними основами, E(OH)₃ – дуже слабкі основи зі слабо вираженими амфотерними властивостями. В ряду Fe⁺²–Co⁺²–Ni⁺² падає відновлювальна здатність, а в ряду Fe⁺³–Co⁺³–Ni⁺³ спадає окиснювальна здатність.

Для заліза відомий також ступінь окиснення +6. Йому відповідає сполука H₂FeO₄. Ця кислота є нестійкою. У ряду Fe⁺²–Fe⁺³–Fe⁺⁶ відбувається підсилення окисної здатності, особливо при переході від ступеня окиснення +3 до ступеня окиснення +6.

Для платинових металів відома велика кількість ступенів окиснення. Для платини характерні +2 і +4. Гідроксид Pt(OH)₂ неамфотерний. Сполука Pt(OH)₄

амфотерна, реагує як з кислотами, так і з лугами. Найвищий ступінь окиснення +8 відома тільки для Ru і Os і проявляється в сполуках RuO_4 і OsO_4 .

Можна розглядати зміни у властивостях по трьох підгрупах, тобто по вертикалі. Так в ряду $Fe^{+6}-Ru^{+6}-Os^{+6}$ відбувається різке ослаблення окисних властивостей: якщо K_2FeO_4 – дуже сильний окисник ($Fe^{+6} \rightarrow Fe^{+3}$), то $KRuO_4$ – легко відновлюється до RuO_2 , а K_2OsO_4 легко окиснюється до OsO_4 .

Якщо розглядати будь-який один ступінь окиснення, то у кожній підгрупі зверху вниз підсилюються основні і послаблюються кислотні властивості. При зростанні ступеня окиснення даного елемента, навпаки, послаблюються основні його властивості і підсилюються кислотні. При переході до груп з великим порядковим номером зростає здатність до появи різних ступенів окиснення, в тому числі негативних. Збільшення варіації ступенів окиснення проявляється у зростанні ймовірності проходження окисно-відновних реакцій і в збільшенні їх різноманітності.

При переході від I до VII групи різниця у властивостях елементів головної і побічної підгруп послаблюється, потім посилюється і стає значною. Але ця різниця велика для нижчих ступенів окиснення і є незначною для вищих. Наприклад, хлор ($1s^22s^22p^63s^23p^5$) і манган ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$) не мають нічого спільного, неоднакові і властивості сполук Cl^+ ($1s^22s^22p^63s^23p^4$) і Mn^{+2} ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$), але сполуки Cl^{+7} ($1s^22s^22p^6$) і Mn^{+7} ($1s^22s^22p^63s^23p^6$) повинні володіти схожими властивостями, як і є в дійсності [1].

Частина III

3.1. Розділ перший Будова молекул і хімічний зв'язок

3.1.1. Молекули, іони, вільні радикали. Атоми елементів можуть утворювати три види частинок, які беруть участь у хімічних процесах, – *молекули, іони та вільні радикали*.

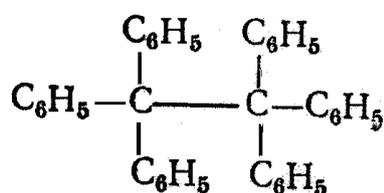
Молекулою називається найменша нейтральна частинка даної речовини, яка володіє її хімічними властивостями і здатністю до самостійного існування. Розрізняють одноатомні, двох-, трьох- і т.д., а також багатоатомні молекули. У звичайних умовах із одноатомних молекул складаються благородні гази, а молекули високомолекулярних сполук, навпаки, містять багато тисяч атомів.

Іон – заряджена частинка, яка являє собою атом або групу хімічно зв'язаних між собою атомів із надлишком (*аніони*) або недостатчею (*катіони*) електронів. У нейтральній речовині позитивні іони завжди існують поряд із негативними. Через те що, електростатичні сили, які діють між іонами, великі, то неможливо створити у речовині який-небудь значний надлишок іонів одного знаку.

Вільним радикалом називається частинка, яка володіє ненасиченими валентностями. Такими частинками є, наприклад, CH_3 і NH_3 . У звичайних умовах вільні радикали, як правило, не можуть існувати тривалий час. Ці частинки відіграють важливу роль у хімічних процесах. Протікання багатьох реакцій неможливе без участі вільних радикалів. При дуже високих температурах (наприклад, в атмосфері Сонця) єдиними двохатомними частинками, які можуть тут існувати, є вільні радикали (CN , OH , CH та деякі інші). Також багато вільних радикалів утворюються при горінні у високотемпературному полум'ї [7].

Відомі вільні радикали більш складної будови, які є порівняно стабільними і можуть існувати при звичайних умовах. Таким є радикал трифенілметил, з відкриттям якого почалося вивчення вільних радикалів.

У 1900 р. Гомберг (США) спробував отримати гексафенілетан (3.1).



(3.1)

Для цього він використав реакцію взаємодії між трифенілхлорметаном $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ і цинком, купрумом або дрібнодисперсним аргентумом. У результаті взаємодії металу із хлором у молекулах трифенілхлорметану повинен бути вільним один зв'язок. Радикали, які утворюються, повинні зв'язуватися один з одним, даючи гексафенілетан (реакція Вюрца-Фіттіга).

Гомберг отримав речовину, властивості якої виявилися несхожими на властивості насичених вуглеводнів. Він одержав безколірні кристали, при розчиненні яких утворювались яскраво-жовті розчини. Останні легко реагували з йодом, киснем, повітрям та іншими речовинами. На основі цих даних Гомберг висунув припущення, що гексафенілетан розпадається, даючи вільний радикал трифенілметил.



Подальші дослідження показали, що ця реакція дійсно протікає, хоча і не в такій мірі, як передбачав Гомберг. Дисоціація гексафенілетану на трифенілметил стає значною тільки при температурах 50–100⁰С.

Однією із причин стійкості радикалу трифенілметилу є прерозподіл електронної густини та просторові труднощі – великі розміри фенільних груп C_6H_5 , які перешкоджають об'єднанню радикалів у молекулу гексафенілетану. Відомі й інші стабільні вільні радикали, подібні до трифенілметилу.

3.1.2. Історія розвитку уявлень про хімічний зв'язок і валентність [1].

Перша спроба створення теорії хімічного зв'язку відноситься до початку ХІХ ст., коли Бергман (Швеція) і Бертоле (Франція) висунули ідею про те, що прагнення частинок до взаємодії викликане силами *всесвітнього тяжіння*. Проте виявлося, що хімічна спорідненість не пропорційна до маси атомів, які з'єднуються в молекулу. Наприклад, атом купруму у 200 разів важчий за атом гідрогену, проте сполука водню і кисню-вода порівняно стійкіша, ніж оксид купруму. Крім того, сили тяжіння діють на будь-яких відстанях, в той час як вплив хімічних сил проходить тільки на протязі 0,5–3 Å. Сили тяжіння невеликі і зменшуються обернено пропорційно квадрату відстані. Хімічні сили колосальні (вони приблизно в 10^{33} раз більші за гравітаційні сили) і у багатьох випадках зменшуються із відстанню дуже сильно. Під дією сили тяжіння речовина утворює великі скупчення атомів (наприклад, планети). Крім того, наприклад, до атома гідрогену, який сполучився з іншим атомом гідрогену, третій вже не приєднується – хімічні сили характеризуються насиченістю. Крім того, на відміну від гравітаційних, хімічні сили переважно пов'язані із певним напрямом у просторі. Якщо сила тяжіння у відповідності до закону Ньютона діє на всі тіла, то вплив хімічних сил специфічний – атом хлору пов'язують з атомом нітрогену міцні зв'язки, з атомом хлору – слабші, а з гелієм, наприклад, зв'язків немає. Якщо врахувати при цьому вплив на міцність хімічного зв'язку зовнішніх умов (температури, тиску), то зрозуміло, чому гравітаційна теорія Бергмана-Бертоле виявилася недієвою.

Її змінила *електрохімічна теорія* шведського вченого Берцеліуса (1810 р.). Відповідно до цієї теорії атом кожного елемента має два полюси – позитивний і негативний, причому в одних атомів переважає перший, в інших – другий. Поєднання електропозитивного магнію з електронегативним киснем, на думку Берцеліуса, пояснювалося притягуванням їхніх полюсів, які мають протилежні знаки. Якщо проходить часткова компенсація зарядів, то продукт реакції не втрачає їх повністю. Цим пояснювали утворення складних молекул (наприклад, карбонату магнію в результаті поєднання “позитивного” MgO з “негативним” CO_2). Теорія Берцеліуса стала основою для розвитку ідей

Деві (1806 р.), який вважав, що хімічний зв'язок виникає завдяки взаємному притяганню різнойменних заряджених тіл. Електрохімічна теорія, на перший погляд, є правдоподібною і підтверджується електролізом. *“Але при такому підході, – писав про теорію Берцеліуса Гегель, – зміни питомої густини, агрегатного стану, кольору, які зустрічаються у хімічному процесі, кислотні і лужні властивості залишаються без уваги і все зникає в абстракції електрики. Нехай же перестануть звинувачувати філософію в “абстрагуванні від часткового”, раз фізики дозволяють собі забувати про всі вищеперераховані властивості тілесності заради позитивної і негативної електрики”*. Дійсно, згодом електрохімічна теорія зникла із наукового використання, тому що існування міцних молекул, які складаються із атомів з однаковою полярністю (H_2 , Cl_2) і проведення процесів, у яких різнополярні, за теорією Берцеліуса, елементи заміщували один одного у сполуках, викликали протиріччя теорії.

У 40-х роках 19 століття французькі хіміки Дюма і Жерар висунули *теорію типів*. Відповідно до цієї теорії хімічні властивості речовин пов'язані із аналогією у складі їх молекул і практично не залежать від природи атомів. Це було спробою побудови хімічної теорії, виходячи тільки з даних про склад речовини. Різні органічні сполуки розглядалися як похідні декількох неорганічних речовин. Так, етиловий спирт C_2H_5OH і діетиловий ефір $C_2H_5-O-C_2H_5$ відносили до типу H_2O , розглядаючи їх як продукти заміщення, відповідно, одного атома гідрогену на групу C_2H_5 і двох атомів гідрогену на дві групи C_2H_5 . Аналогічно вважали, що CH_3NH_2 і $(CH_3)_2NH$ належать до типу NH_3 і т.д. Так була здійснена систематизація матеріалу за чисто формальною ознакою. Справа доходила до того, що заради втискування у рамки теорії типів новостворених сполук доводилося приписувати одній і тій же речовині різні формули (в залежності від реакцій, в які вона вступає). Жерар у своїй інструкції з органічної хімії писав: *пристосовуючи в деякому роді тіло до однієї формули, часто приховує у ній ті хімічні відношення, які інша формула дозволила би зрозуміти*. Спроби в'яснити будову молекул принципово відкидалися, оскільки це ніби недоступно для нашого розуму, який не в силі проникнути всередину дуже малого. Вважалося, що вивчення речовини у хімічних процесах дозволяє встановити тільки її минуле і майбутнє, але не теперішнє; нітрування C_6H_6 -це минуле нітробензолу, його відновлення до $C_6H_5NH_2$ – це його майбутнє.

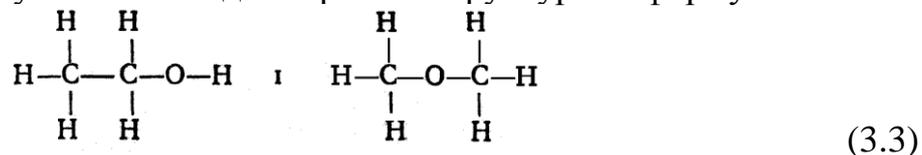
Невдовзі з'явилася праця, результати якої привели до думки про певну сталу будову молекул. У 1852 р. англійський дослідник Франкланд на основі вивчення утворення деяких метал-органічних сполук [CH_3Na , $(CH_3)_2Hg$, $(CH_3)_3Al$] ввів поняття атомності (валентності), яке чисельно виражає властивість атома даного елемента вступати у взаємодію з певним числом атомів іншого елемента. Приймавши валентність гідрогену за 1, можна вважати, що валентність інших елементів – це число, яке показує із скількома атомами гідрогену (або іншого одновалентного елемента) може провзаємодіяти атом іншого елемента.

Величина валентності залежить від того, у якому стані знаходиться даний елемент, яка природа елемента, що реагує з ним, які умови взаємодії. Всі елементи можна розбити на дві родини: до однієї з них віднести елементи із

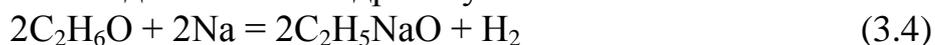
постійною валентністю (наприклад, гідроген), а до іншої – елементи із змінною валентністю (фосфор, сульфур тощо).

3.1.3. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова. У 1861 р. О.М. Бутлеров висунув теорію, суть якої можна сформулювати таким чином: а) *атоми в молекулі сполучаються один з одним у певному порядку*; б) *поєднання атомів проходить у відповідності до їх валентності*; в) *властивості речовини залежать не тільки від природи атомів і їх кількості, але і від їх розташування, тобто від хімічної будови молекул* [7].

Ця теорія пояснила різноманітність мільйонів органічних речовин і нанесла рішучого удару агностичній теорії типів. Бутлеров показав, що внутрішню структуру молекул можна пізнати. Вивчаючи хімічні перетворення, можна на основі теорії Бутлерова дізнатися про будову молекул. Ця теорія показала хімічні методи вивчення будови речовин. Так, наприклад, молекула етилового спирту має формулу C_2H_6O , для якої, враховуючи валентності елементів, можна запропонувати тільки два варіанти структурних формул.



Вивчення хімічних реакцій етилового спирту показує, що його молекула має першу із наведених структур. Так, при дії на спирт металічного нітрогену проходить заміщення тільки одного атома гідрогену:



Це узгоджується з першою формулою, в якій один атом гідрогену відрізняється від інших – він зв'язаний з киснем, а не з карбоном.

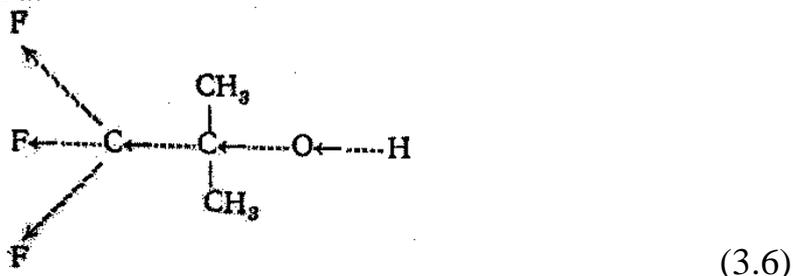
Через століття після створення *теорії хімічної будови* у результаті наполегливої праці вчених були знайдені структурні формули багатьох тисяч органічних і елементорганічних речовин. Встановлення деяких з них потребувало значних зусиль. Наприклад, для виявлення будови молекули хініну потрібно було більше 60 років, це питання розглядалося багатьма вченими з різних країн.

Наступне вивчення структури молекул було проведене за допомогою розроблених у ХХ столітті фізичних методів дослідження. Воно блискуче підтвердило розташування атомів у молекулах, які були знайдені за допомогою теорії Бутлерова. Таким чином, теорія Бутлерова заклала основи сучасного вчення про будову органічних молекул.

Теорія хімічної будови ввела в науку уявлення про взаємний вплив атомів у молекулах. Виявилось, що в молекулі взаємодіють не тільки безпосередньо пов'язані атоми, але існує і взаємний вплив всіх інших атомів. Зрозуміло, що ефект впливу безпосередньо не пов'язаних атомів у молекулі – індукційний ефект – порівняно невеликий. Проте в багатьох випадках він значний. Так, якщо у третинному бутиловому спирті (3.5) замінити всі атоми гідрогену однієї з метильних груп на фтор, то спирт набуде властивостей кислоти (3.6).



Це пояснюється тим, що фтор, який володіє високою електронегативністю, сильно притягує до себе електрони. Його введення в молекулу викликає зміщення атомів вздовж ланцюга.



Це зміщення зменшується по мірі віддалення від атома, який викликає індукційний ефект.

Теорія Бутлерова пояснила існування *ізомерії*, яке було відкрите в 1823 році *Лібихом* і *Велером* і відіграло важливу роль у становленні теорії хімічної будови. Це явище полягає в існуванні кількох *сполук*, які мають *однаковий склад*, проте *різну побудову молекул* і *різні властивості*. Ідея про існування таких властивостей належить М.В. Ломоносову, який у праці “Про металічний блиск” (1745 р.) писав, що однією з можливих причин зміни властивостей речовини є зміна розташування частин цієї речовини одна відносно одної [7]. Відомо два типи ізомерії – структурна і просторова.

3.1.4. Структурна ізомерія. Структурна ізомерія зумовлена різною послідовністю зв'язків між атомами у молекулі. Існує кілька видів структурної ізомерії [8].

Якщо молекули відрізняються розташуванням атомів карбону, який утворює їх каркас, то говорять про ізомерію скелету (3.7), (3.8). Наприклад:

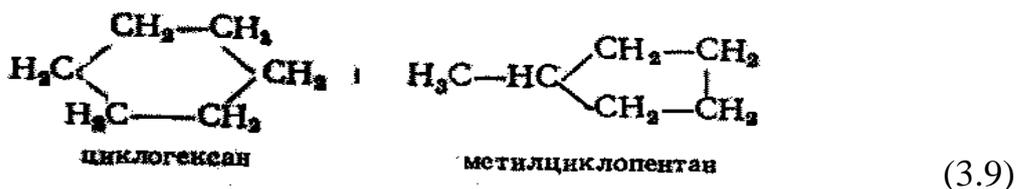


нормальний пентан

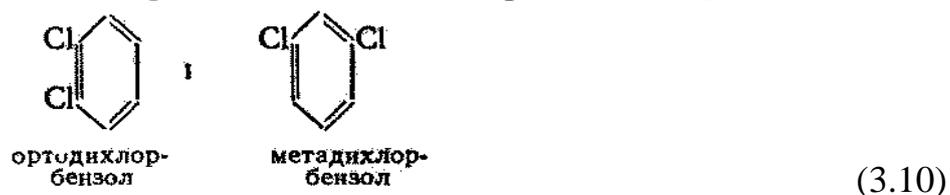


2-метилбутан, ізопентан

Число ізомерів подібного роду дуже різко зростає із збільшенням атомів карбону у молекулі. Так, якщо для C_6H_{14} існує 6 ізомерів, то для $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ їх вже 366319. А в наш час відомі, наприклад, такі сполуки як $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$. Ізомерію, пов'язану зі зміною вуглецевого скелету, можна продемонструвати і на інших прикладах. Ось один із них C_6H_{12} (3.9):



Ізомерію, пов'язану із зміною розташування функціональних груп, називають ізомерією положення. Прикладами такої ізомерії є $C_6H_4Cl_2$ (3.10):



Слід відзначити, що О.М. Бутлеров, виходячи із своєї теорії, передбачив існування третинного бутилового спирту і вперше здійснив синтез ізомера нормального бутилового спирту, відновленням якого отримав єдиний ізомер бутану – ізобутан.

Наявність у молекулах радикалів, які відрізняються складом і будовою, призводить до третього виду структурної ізомерії – метамерії: (3.11) – метилпропіловий ефір. (3.12) – диетиловий ефір:

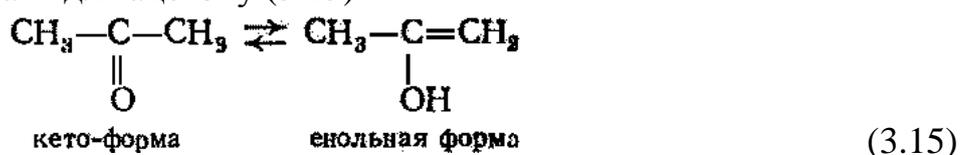


Вони мають однакову сумарну формулу, але відрізняються складом вуглеводневих радикалів, які пов'язані із киснем.

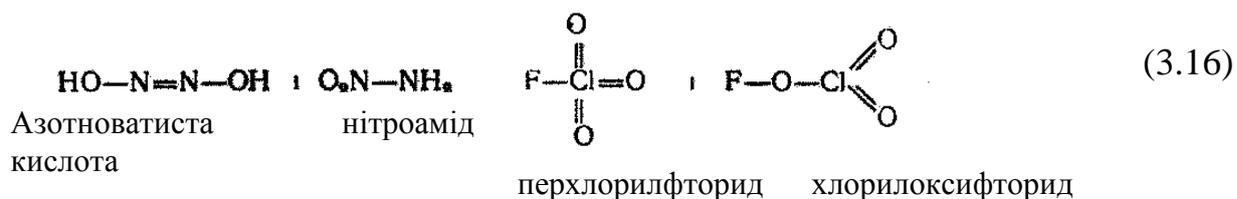
Структурні ізомери утворюють і речовини, які відрізняються характером функціональних груп. Прикладом цього можуть служити оцтова кислота (3.13) і гліколевий альдегід (3.14):



Особливим видом ізомерії є динамічна ізомерія, або таутомерія, коли обидві ізомерні форми легко переходять одна в одну і знаходяться у рівновазі одна з одною. Це явище, яке логічно витікає із теорії Бутлерова про динамічні взаємовідносини атомів у молекулі, передбачив і вперше пояснив творець теорії хімічної будови (1862 р.). Таутомерія може бути продемонстрована на прикладі кето-енольної рівноваги для ацетону (3.15):



Не слід думати, що структурна ізомерія властива тільки органічним сполукам. Вона зустрічається і серед неорганічних сполук (3.16). Ось два приклади



Успіхи розвитку атомної фізики останніх десятиріч призвели до відкриття нового виду ізомерії, яку можна назвати ізотоп-ізомерією. Її прикладом можуть служити молекули ${}^{12}CH_3COOH$ і ${}^{13}CH_3COOH$, які позначені радіоактивним воднем: перша – в метильній групі, а друга – в карбоксильній групі.

Тільки праці О.М. Бутлерова дозволили охопити всі види структурної ізомерії єдиною теорією. До того часу поодинокі факти ізомерії “бездомно скиталися” (за висловом Лібіха) в галузі науки.

У появі ізомерії проявляється одна із форм переходу кількісних змін в якісні: коли число атомів у молекулі досягає певної величини, з’являється можливість варіації її групування.

3.1.5. Просторова ізомерія. У 1874 році до теорії О.М. Бутлерова було зроблено одне суттєве доповнення. Незалежно один від одного голландський вчений Вант-Гофф і французький дослідник Ле Бель висунули припущення про те, що чотири валентності атома карбону певним чином розташовані у просторі. А саме спрямовані до вершини тетраедра, у центрі якого знаходиться атом гідрогену. Кути між всіма зв’язками у цьому випадку рівні і складають $109,5^\circ$ (рис. 30). Це твердження означає, що якщо сполучити лініями центр атома карбону із центрами інших атомів, що його оточують, то лінії зв’язку будуть спрямовані до кутів тетраедра, у центрі якого розташований атом карбону. Так виникло представлення про просторову будову молекул, яке розвинулося в окремий розділ хімії, що називається стереохімією.

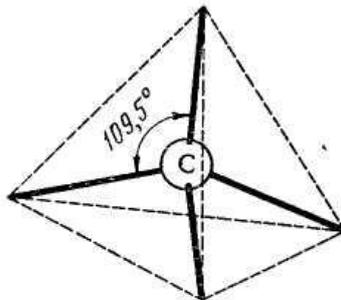


Рис. 30. Розміщення валентності атома карбону в просторі.

На основі вказаного припущення Вант-Гоффом і Ле Белем був зроблений висновок про можливість існування особливого виду ізомерії – дзеркальної ізомерії.

Розглянемо атом карбону С, який сполучається з чотирма різними атомами або групами атомів, які ми позначимо літерами А, В, D і Е. В даному випадку можливі два варіанти структури – а і б (рис. 31); при цьому структура молекули а дзеркальним відображенням структури молекули б. Оскільки всі відстані між атомами, як і кути між зв’язками в обох структурах, повністю однакові, то у відповідності з теорією Бутлерова *хімічні* властивості таких полімерів повинні бути тотожними.

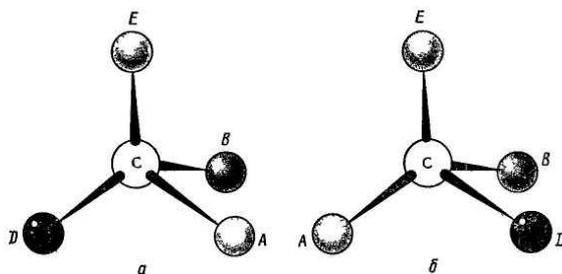


Рис. 31. Структура дзеркальних ізомерів.

Факти існування певних речовин у декількох формах, які мають однакові хімічні властивості, були відомі задовго до появи праць Вант-Гоффа і Ле Беля. Дане явище було відкрите у 1848 році Пастером (Франція). Досліджуючи винну кислоту $\text{COOH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, він виявив, що ця сполука існує у двох формах, які тотожні за своїми хімічними властивостями, але відрізняються симетрією кристалів. Кристал однієї форми є дзеркальним відображенням іншої (рис. 32). Такі кристали називаються енантіоморфними, а речовини, що їх утворюють, оптичними антиподами-енантомерами.

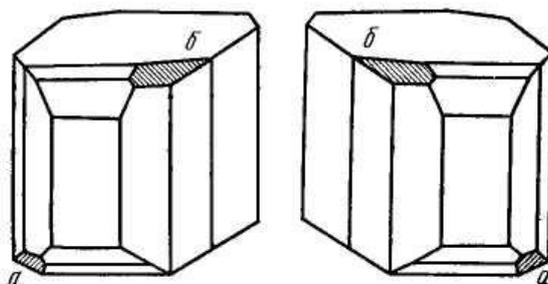
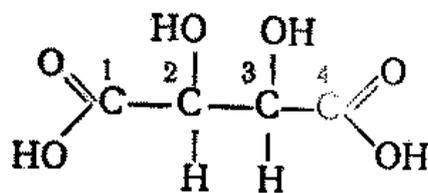


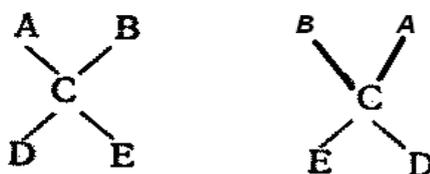
Рис. 32. Кристали дзеркальних ізомерів солі винної кислоти.

Вант-Гофф і Ле Бель пояснили існування оптичних антиподів тим, що молекули цих речовин містять асиметричні атоми карбону і тому можуть мати ізомери, структури яких відповідають наведеним нижче варіантам. Дійсно, у молекулі винної кислоти (3.17) другий і третій атоми карбону, є асиметричними, вони пов'язані із чотирма різними радикалами (-H), (-OH), (-COOH) і (CH(OH)-COOH). Тому, дана речовина повинна мати два оптичні ізомери.



(3.17)

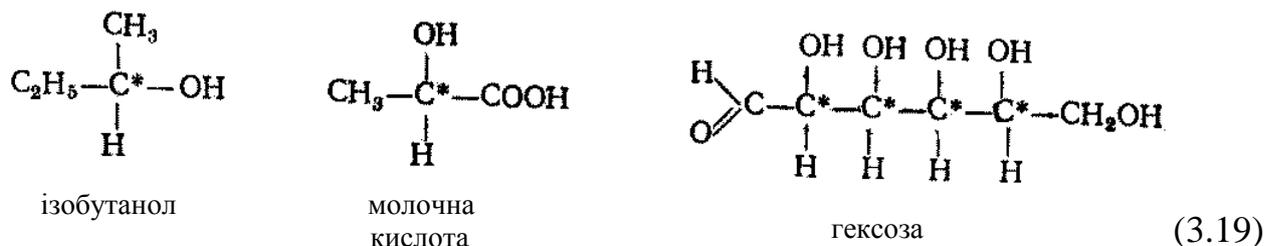
Слід відзначити, що дзеркальної ізомерії не існувало б, якщо б чотири зв'язки атома карбону знаходилися в одній площині (3.18).



(3.18)

У наведених структурах відстані між атомами (наприклад, між атомами D і A) були б різними і дані ізомери відрізнялися б за хімічними властивостями, бо спостерігався б інший вид ізомерії, про яку мова піде нижче.

Оптична ізомерія властива тільки таким сполукам, які містять асиметричні вуглецеві атоми. Ось декілька прикладів(3.19) подібних речовин (асиметричний атом позначений зірочкою):



Із появою у молекулі кожного наступного асиметричного атома число ізомерів зростає вдвічі; при наявності n таких атомів воно дорівнює $2n$. Тому для останньої сполуки – гексози – можливі 16 ізомерів. Всі вони були знайдені. Чотири з них зустрічаються в природі, а інші були отримані синтетичним шляхом.

Як уже вказувалося, хімічні властивості оптичних антиподів повністю однакові. Ці ізомери відрізняються один від одного тільки симетрією (точніше асиметрією) кристалів і напрямком обертання площини поляризації світла.

Речовини, які обертають площину поляризації світла, називаються оптично активними речовинами. При пропусканні поляризованого світла через інший ізомер площина поляризації обертається на той самий кут, але в інший бік. Один з ізомерів називають правообертаючим (+), інший – лівообертаючим (-).

В органічній хімії розрізняють D (праву) і L (ліву) конфігурації оптичних ізомерів (D і L є початковими літерами латинських слів “*dexter*” – правий і “*laevus*” – лівий). Так D - і L -форми амінокислот розглядаються як оптичні ізомери амінокислоти аланіну (рис. 33).

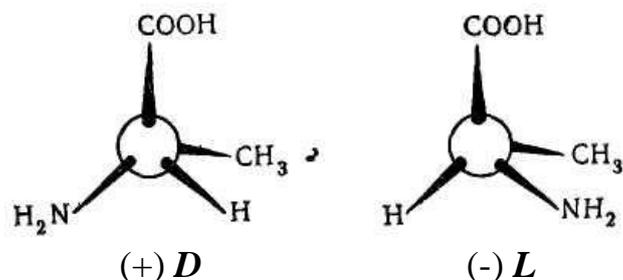


Рис. 33. Оптичні D - і L -ізомери аланіну.

У хімічних реакція, які проходять без участі оптично активних речовин, завжди отримуємо суміш ізомерів, які містять обидві форми у строго однакових кількостях. Відомі три методи розділення оптичних ізомерів (всі вони були вперше запропоновані Пастером).

1. При кристалізації суміші оптичних ізомерів утворюються кристали різної асиметрії. Уважно розглядаючи їх, можна виділити кристали одного ізомера.

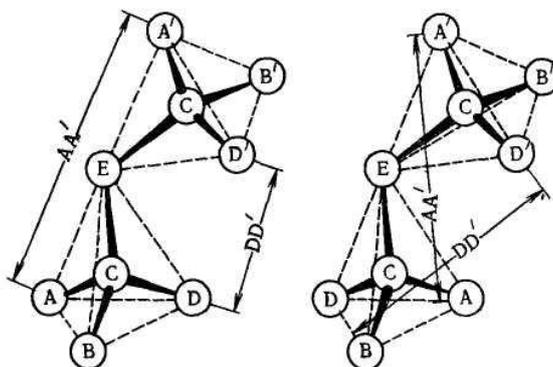


Рис. 34. Будова продуктів сполучення оптичних ізомерів з іншими речовинами.

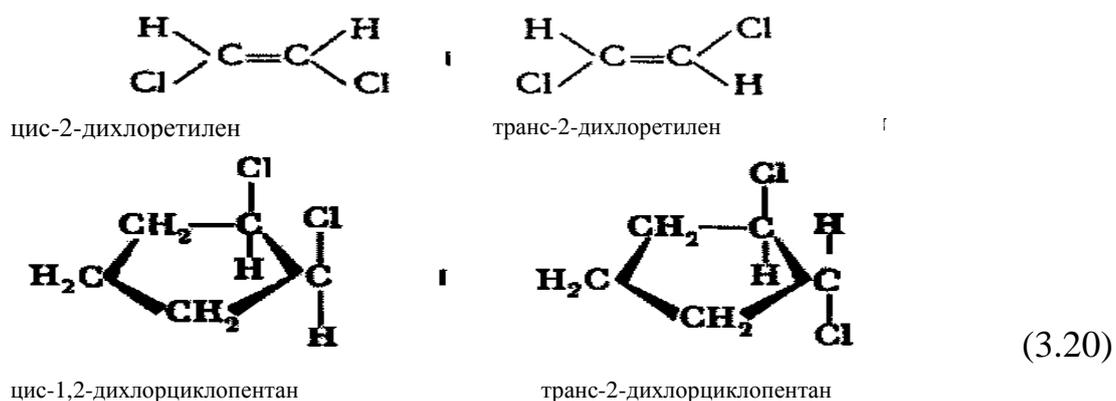
2. Мікроорганізми, які харчуються певною речовиною, як правило, руйнують тільки один із оптичних ізомерів, залишаючи недоторканим інший. Цей факт пояснюється тим, що для побудови живих організмів можуть бути використані тільки певні форми оптично активних речовин.

3. При сполученні оптичних ізомерів із іншими оптично активними речовинами продукти реакції вже не будуть однаковими за властивостями. Це пояснюється тим, що відстань між атомами у цьому випадку різна. Як видно з рис. 34, при об'єднанні в молекулу двох частинок з асиметричними атомами міжатомні відстані, наприклад відстань DD' , не можуть бути однаковими для різних ізомерів. Отримавши такі сполуки, можна відділити їх одна від одної, а потім виділити із них оптичні ізомери.

Цікаво, що білки всіх живих організмів складаються тільки з лівосторонньо обертаючихся (-)*L*-ізомерів амінокислот. Причини цього явища поки що невідомі. В організмах для біосинтезу використовуються тільки певні форми оптично-активних речовин, а інші їх форми є некорисними для живих організмів. Цим пояснюється той факт, що мікроорганізми руйнують тільки один із оптичних полімерів у суміші, залишаючи інший недоторканим.

Іншим видом прсторової ізомерії, яка не пов'язана із наявністю дзеркального розташування атомів в молекулах, є геометрична ізомерія. Вона викликана неоднаковим розміщенням атомів відносно кратних зв'язків і характерна для ненасичених і циклічних органічних речовин. Різне розташування замісників у вуглецевих атомах відносно кратного зв'язку (у випадку ненасичених сполук) або площини циклу (у випадку циклічних сполук) – ось причина цього виду ізомерії. У першому випадку ізомерами є речовини, які містять по одному неоднаковому заміснику у кожному із атомів, які поєднані кратним зв'язком. Речовина, в якій однакові замісники розташовані по один бік від площини, умовно проведеної через подвійний зв'язок, називають цис-ізомером. У транс-ізомера замісники розташовані по різні боки цієї площини. Для сполук, які містять цикли, різниця визначається в тому, чи розташовані однакові замісники по один (цис-) або по різні (транс-) боки циклу. Таким чином, у цис-формі однакові замісники зближені, а в транс-формі віддалені один від одного. Прикладами служать слідуючі молекули (3.20)

:



Слід відзначити, що цис-транс-ізомерія відсутня у циклічних сполуках, які містять тільки одинарні зв'язки між атомами вуглецю, внаслідок можливості обертання замісників навколо одинарного зв'язку.

Геометричні ізомери на відміну від оптичних ізомерів володіють неоднаковими фізичними і хімічними властивостями. Так, температури плавлення цис- і транс-дихлоретиленів відрізняються більше, ніж на 30⁰С.

Таким чином, у деяких випадках виходить на поверхню недостатність інформації про послідовність зв'язків атомів в молекулах. Потрібно знати їх просторове розташування, тобто конфігурацію молекул.

Слід відзначити, що просторова ізомерія, як і структурна, характерна і для неорганічних сполук, зокрема для комплексних сполук [8].

3.2. Розділ другий

Основні характеристики хімічного зв'язку

Основними параметрами молекул є *довжина зв'язків* між атомами (між'ядерні відстані); кути, утворені у молекулах зв'язками, що сполучають центри атомів у напрямках дії між ними хімічних зв'язків (*валентні кути*); а також *енергія* зв'язків, яка визначає їх міцність. Для повної характеристики молекули потрібно знати розподіл у ній електронної густини і рівні енергії електронів.

3.2.1. Довжина зв'язків. Орієнтовно оцінити довжину зв'язку d можна виходячи із атомних та іонних радіусів або із результатів орієнтовного визначення розмірів молекул, за допомогою числа Авогадро. Так, об'єм який припадає на одну молекулу води, дорівнює:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = 18 / (6,023 \cdot 10^{23}) = 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \quad (3.21)$$

Для наближеного розрахунку d можна використати формулу:

$$d_{\text{A-B}} = (d_{\text{A-A}} + d_{\text{B-B}}) / 2, \quad (3.22)$$

Вона ґрунтується на припущенні, що кожен атом вносить постійний вклад у міжатомну відстань. Методи, про які буде сказано нижче, дозволяють знайти точні значення довжин зв'язків. Так, за допомогою цих методів були знайдені величини d для H_2 – 0,74, N_2 – 1,09, O_2 – 1,21 Å. Закономірна зміна атомних (іонних) радіусів у періодичній системі елементів пов'язана із зако(номірностями змін між'ядерних відстаней d . Так, для молекул HX маємо (3.23):

$$\begin{array}{ll} \text{H-F} \dots \dots 0.92 \text{ Å} & \text{H-Br} \dots \dots 1.42 \text{ Å} \\ \text{H-Cl} \dots \dots 1.28 \text{ Å} & \text{H-I} \dots \dots 1.62 \text{ Å} \end{array} \quad (3.23)$$

Якщо замінити у цьому ряду водень на інший елемент (наприклад, на вуглець), то характер зміни d для тих же X збережеться. Паралелізм змін d у двохатомних молекулах дозволяє для їх кількісної оцінки користуватися методами порівняльного розрахунку [11].

Аналіз експериментальних даних показує, що при незмінному валентному стані між'ядерні відстані для даного типу зв'язку залишаються у різних сполуках практично постійними. Так, у всіх сполуках $d_{\text{C-C}}$ лежить у межах від 1,54 до 1,58 Å; в ароматичних сполуках – від 1,39 до 1,42 Å.

При переході від одинарного зв'язку до кратного між'ядерна відстань зменшується, що можна пов'язати із зміцненням зв'язку. Якщо $d_{\text{C-C}} \approx 1,54$, то $d_{\text{C=C}} \approx 1,34$ і $d_{\text{C}\equiv\text{C}} \approx 1,20$ Å.

3.2.2. Міцність зв'язку. Мірою міцності хімічного зв'язку може служити кількість енергії, яка затрачається на його розрив. Величина, яка при сумуванні енергії за всіма зв'язками дає сумарну енергію утворення молекули із атомів, називається середньою енергією зв'язку. Енергія розриву зв'язку (енергія дисоціації зв'язку) завжди додатня; енергія утворення зв'язку за величиною тотожна, але протилежна за знаком [12].

Для двохатомних молекул енергія зв'язку рівна за величиною енергії дисоціації. Для багатоатомних молекул із одним типом зв'язку, наприклад, для молекул AB_n , середня енергія зв'язку дорівнює $1/n$ -ій частині повної енергії

утворення сполуки із атомів. Так, енергія, яка поглинається в процесі розпаду метану (3.24), дорівнює 397 ккал/моль.



Але в молекулі метану всі чотири зв'язки С-Н рівноцінні; тому середня енергія цього зв'язку: $E_{\text{C-H}} = 397/4 = 99$ ккал/моль.

Цей розрахунок визначив і масштаб значення E ; для водню 104 ккал/моль, для кисню – 118 ккал/моль. Віднісши кожне із значень E до однієї молекули, ми отримали б величину порядку ~ 10 -19 ккал.

Але припустимо, що цей процес здійснюється послідовним відривом атомів В від молекули АВ_n. При такій дисоціації молекули проходить зміна ядерної і електронної конфігурації системи, і, як наслідок, зміна енергії взаємодії атомів, які входять до складу молекули. Так, якщо у СН₄ кути Н-С-Н рівні 109,5°, то у -СН₃ вони складають приблизно 120° – тетраедрична група СН₄ у метані перетворюється у майже плоский метильний радикал -СН₃.

Довжина і енергії розриву хімічних зв'язків

Табл. 4.

Зв'язок	Сполуки	Довжина зв'язку, Å	Енергія зв'язку, Е ккал/моль
С-Н	Насичені вуглеводні	1,095	98,7
С-F	СН ₃ F	1,381	116,3
С-Cl	ССl ₄ , СНCl ₃	1,767	75,8
С-Br	Бромзаміщені ненасичені вуглеводні	1,94	63,3
С-I	Йодозаміщені ненасичені вуглеводні	2,14	47,2
С-С	Насичені вуглеводні	1,54	79,3
С-C	Бензол	1,40	116,4
С=C	Етилен і його похідні	1,34	140,5
С≡С	Ацетиленові вуглеводні	1,20	196,7
С=O	СО ₂	1,160	191,1
О-Н	Н ₂ О	0,958	110,1
О-Н	Спирти	0,96	104,7
О-О	Н ₂ О ₂	1,48	33,3
S-H	Н ₂ S	1,346	86,8
S=O	SO ₂	1,432	125,9
N-N	NH ₃ , аміни	1,008	92,0
N=O	NO	1,151	149,4
As-H	AsH ₃	1,519	47,5

Ось чому енергія послідовного розриву кожного із атомів В у молекулі АВ_n неоднакова. При цьому можливі різні випадки. Якщо розрив одного зв'язку потребує деякого послаблення іншого, то тоді енергія послідовного розриву зменшується. Прикладом служить молекула Н₂О. Відрив першого атома водню потребує 118 ккал/моль, другого – 102 ккал/моль (остання величина характеризує міцність радикалу ОН). Якщо розрив одного зв'язку спряжений із зміц-

ненням іншого, то послідовність буде зворотною. Так, відрив атомів хлору від молекули хлориду алюмінію $AlCl_3$ пов'язаний із затратами 91, 95 і 119 ккал/моль. Можливі і складні випадки. Так, послідовний відрив атомів водню від метану пов'язаний із затратами енергії, яка рівна відповідно 102, 88, 124 і 80 ккал/моль. Проте для будь-якої речовини середня арифметична величина співпадає із середньою енергією зв'язку. Так, для CH_4 маємо:

$$E_{C-H} = (102 + 88 + 124 + 80) / 4 = 99 \text{ ккал/моль.} \quad (3.25)$$

Енергія відриву відома для небагатьох молекул, тому подібний розрахунок виконується у поодиноких випадках.

Якщо в молекулі міститься більше, ніж два різні атоми, то поняття про середню енергію не співпадає із поняттям про енергію дисоціації зв'язку. Якщо в молекулі представлені різні типи зв'язку, то кожному із них у першому наближенні можна приписати певне значення E . Це дозволяє вирахувати енергію утворення молекули із атомів. Так, енергія утворення молекули пентану із атомів карбону і гідрогену вираховується за рівнянням (3.26):

$$E_{C_5H_{12}} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H} \quad (3.26)$$

У таблиці 4 наведені енергії деяких зв'язків. Розглядаючи ці величини, ми впевнюємося у закономірності їх зміни в періодичній системі елементів. Так, зменшення енергії зв'язків у ряду $C-X$ ($X=F, Cl, Br, I$) обумовлено ростом між'ядерної відстані "карбон – галоген". Більша міцність зв'язку $C-F$ є однією із причин хімічної інертності фторпохідних вуглеводнів, зокрема перфторалканів C_nF_{2n+2} . Посилення зв'язку у ряду свідчить про скорочення міжатомних відстаней. При переході від одинарного зв'язку до подвійного чи потрійного (між одними і тими ж атомами) енергія зв'язку зростає [12].

Закономірна зміна E у однотипних зв'язках дозволяє скористатися для їх оцінки методами порівняльного розрахунку. Так, можна порівняти значення середніх енергій зв'язку у двох рядах однотипних сполук (наприклад, у рядах E_2 і HE_2 , де $E = Cl, Br, I$).

Приклад такого роду співставлення приведений на рис. 35, де порівнюються значення середніх енергій зв'язків елементів головної підгрупи шостої групи (графічною екстраполяцією можна оцінити невідоме значення $E_{C-Te} \approx 132$ ккал/моль).

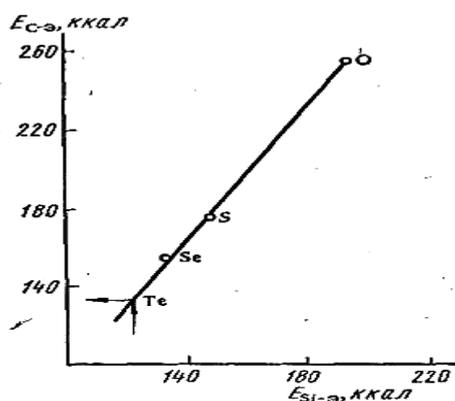


Рис. 35. Взаємозв'язок енергій зв'язку сполук кременію і карбону.

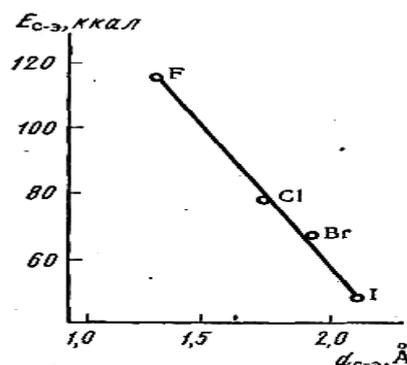


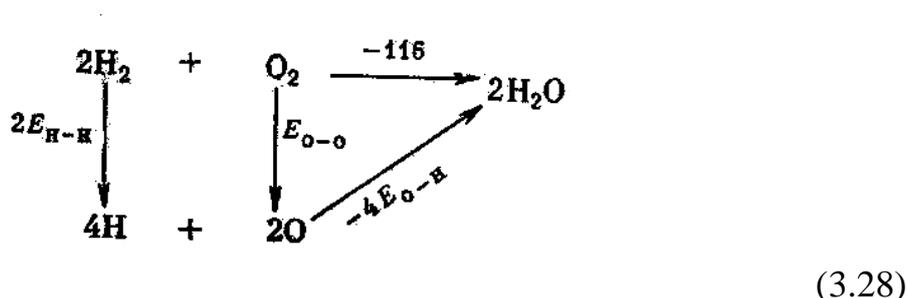
Рис. 36. Взаємозв'язок енергій і довжини зв'язку в молекулах галогенідів карбону.

Тепер розглянемо приклад співставлення значень E із значеннями іншої властивості в одному ряду речовин. Ми вже бачили, що енергія зв'язку зменшується із зростанням довжини зв'язку. Припустимо, що у першому наближенні це зменшення для зв'язку даного елемента із рядом аналогів лінійне (наприклад, для зв'язку C-E, де $E = \text{Cl, Br, I}$). Справедливість такого припущення ілюструється на рис. 36. До цього прикладу можна було б приєднати порівняння між'ядерних відстаней і енергій зв'язку вуглець – вуглець у залежності від кратності зв'язку.

Значення E для органічних сполук більш достовірні, ніж для неорганічних, так як перші характеризуються дуже великим різноманіттям молекул при незначному числі різних зв'язків; інші, навпаки, представлені дуже великим числом різних зв'язків при порівняно бідному експериментальному матеріалі. Не зупиняючись на методах оцінки енергії зв'язку (шляхом виміру енергетичних ефектів різних процесів, аналізу спектрів тощо), звернемо увагу на наступне: знаючи енергію даного процесу і енергію всіх зв'язків, крім даного, можна вирахувати останній. Так, при згорянні водню за реакцією (3.27).



виділяється 115,6 ккал. Уявімо, що процес протікає так (3.28), рвуться зв'язки N–N і O–O, а утворені атоми з'єднуються у молекули H_2O , кожна із яких містить 2 зв'язки O–H:



Тоді із закону збереження енергії випливає:

$$2E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} - 4E_{\text{O-H}} = -115,6. \quad (3.29)$$

Звідки, знаючи значення енергії для будь-яких двох зв'язків, знаходимо E для третього зв'язку.

$$E_{\text{O-H}} = (2E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} + 115,6)/4 \quad (3.30)$$

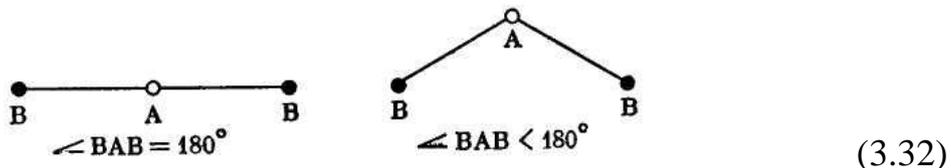
Підставимо у це рівняння (3.30) значення $E_{\text{H-H}}=103,3$ і $E_{\text{O-O}}=118,0$ ккал/моль. Одержимо $E_{\text{O-H}} = 110,1$ ккал/моль.

Енергія утворення сполук із атомів рівна за величиною і протилежна за знаком сумі енергій зв'язку. При цьому розуміється, що як вихідна молекула, так і продукти її дисоціації властивостями ідеального газу, причому продукти дисоціації знаходяться в основному стані. Проте хімік часто зустрічається з реакціями між збудженими атомами. Якщо зміна температури і тиску мало впливає на енергію зв'язку (тому всі наведені вище значення $E_{\text{св}}$ взяті при $P = 1$ атм і $t = 25^\circ\text{C}$), то перехід у збуджений стан супроводжується великим енергетичним ефектом.

3.2.3. Валентні кути. Величини валентних кутів залежать від природи атомів і характеру зв'язку. Припустимо, що всі двоатомні молекули (виду A_2 або AB) можуть бути зображені так (3.31):



Тоді для трьох-, чотирьохатомних і складніших молекул можлива різна конфігурація. Трьохатомна молекула може мати або лінійну, або нелінійну форму (3.32):



До першого типу відносяться молекули, що містять деякі елементи II групи (наприклад, $ZnBr_2$, CdI_2). Такою ж конфігурацією володіють деякі молекули з неоднаковими між'ядерними відстанями (зокрема, HCN). До другого типу належить багато сполук р-елементів VI групи (SO_2 , H_2O і т. д.) [12].

У ряду подібних трьохатомних молекул, типу AB_2 , валентний кут закономірно змінюється. Прикладом може служити слідуєчий ряд валентних кутів: H_2O ($104^\circ 28'$) $>$ H_2S (92°) $>$ H_2Se (91°) $>$ H_2Te ($89^\circ 30'$).

Чотирьохатомна молекула AB_3 може мати або плоску, або пірамідальну форму. Перший тип молекули характерний для деяких сполук елементів III групи та деяких іонів (NO_3 , CO_3^{2-}). Прикладом T-подібної молекули служить ClF_3 .

Частіше зустрічається неплоске, а просторове розташування атомів у молекулах. Пірамідальною формою володіють NH_3 , PCl_3 та інші сполуки р-елементів V групи.

Тут також спостерігається закономірна зміна валентних кутів, наприклад, у рядах (3.33):

1. NH_3 ($107^\circ 20'$) $>$ PH_3 ($93^\circ 20'$) $>$ AsH_3 ($91^\circ 50'$) $>$ SbH_3 ($91^\circ 20'$);
 2. PCl_3 (101°) $>$ $AsCl_3$ (97°) $>$ $SbCl_3$ (96°) $>$ $BiCl_3$ (94°);
 3. PF_3 (104°) $>$ PCl_3 (101°) $>$ PI_3 (98°).
- (3.33)

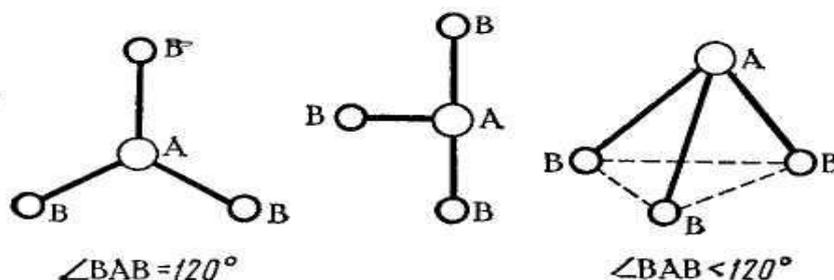


Рис. 37. Варіанти структури молекули AB_3 .

У чотирьохатомних молекулах валентні кути можуть набувати й інших значень. Прикладами є ацетилен і гідроген пероксид.

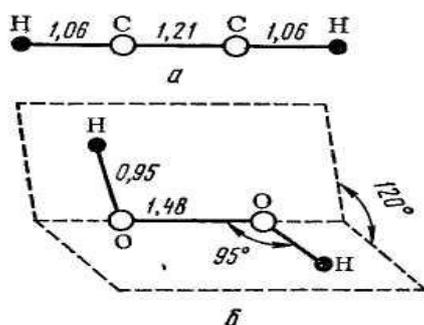


Рис. 38. Будова молекул A_2B_2 :
а – ацетилену, б – гідроген пероксиду.

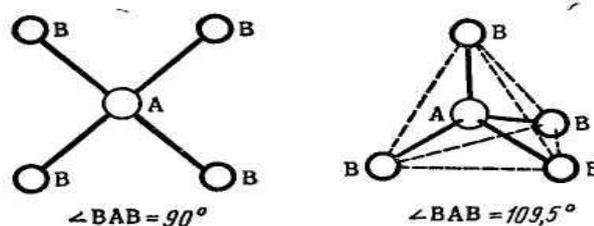


Рис. 39. Варіанти будови молекули AB_4
(над зв'язками зазначені міжатомні відстані)

Молекули AB_4 можуть мати форми, зображені на мал. 39. Перший тип зустрічається порівняно рідко. Прикладом квадратної плоскої частки може служити іон $(PdCl_4)^{2-}$. Більш поширене тетраедричне розташування атомів. Воно типове для карбону в органічних сполуках (CH_4) і його аналогів у IV групі. Тетраедричну структуру має також іон $(SO_4)^{3-}$.

Дуже простий спосіб передбачення валентних кутів розробив Гіллеспі. В його основі лежить *модель відштовхування локалізованих електронних пар*.

Передбачається, що кожна пара електронів, які оточують даний атом, утворює електронну хмару, причому внаслідок відштовхування, хмарки розташовуються так, щоб бути якнайдалше один від одного. У першому наближенні можна вважати відштовхування всіх хмар однаковим. Тоді залежно від їхнього числа вони будуть розташовуватися так, як зазначено нижче.

Число й розташування електронних хмар:

1 (одна електронна хмара) – взаємне розташування – лінійне;

2 – трикутник;

3 – тетраедр;

4 – тригональна біпіраміда;

5 – октаедр;

6 – семивершинний октаедр із додатковим виступом.

Вираз “тетраедр” вказує на фігуру, до вершини якої спрямовані осі симетрії електронних хмар, якщо атом поміщений у центрі фігури. Розташування атомів буде мати іншу конфігурацію, якщо в молекулі є електронні пари, що не утворюють зв'язок, – *неподілені пари електронів*. Так, при тетраедричному розташуванні чотирьох електронних пар навколо атома азоту в молекулі аміаку: NH_3 вона зображена на рис. 40.

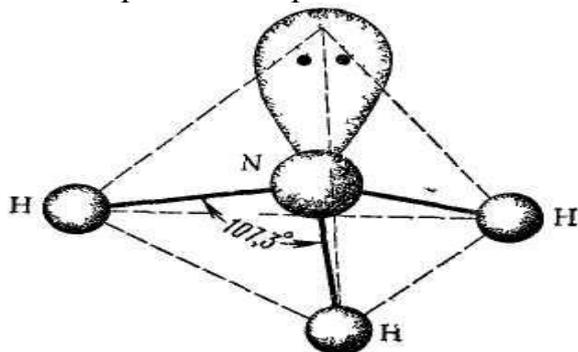


Рис. 40. Пояснення конфігурації молекули NH_3 .

Ця молекула має пірамідальну будову, тому що одна вершина в тетраедрі зайнята не атомом, а неподіленою парою. Описана проста модель може бути уточнена трьома доповненнями:

1. Електронна хмара подвійного зв'язку займає більший простір, ніж хмара одинарного зв'язку.

2. Хмара неподіленої пари займає більший простір, ніж хмара сполучної пари (тому що остання в значній мірі зосереджена між атомами).

3. Чим більш електронегативний атом-партнер центрального атома, тим менший простір поблизу останнього потрібний для електронної пари тому, що вона відтягнута до атома-сусіда [12].

Ці уточнення добре пояснюють невеликі відхилення від простої моделі.

Викладений метод досить корисний для пояснення й передбачення будови різних молекул. Рекомендується перевірити на кожній наведеній конфігурації можливість застосування простої моделі і її уточнень.

В аліфатичних органічних сполуках довжина зв'язків С–С дорівнює $\sim 1,54$ А, а валентні кути між зв'язками становлять $109,5^\circ$. Вуглеводні ряду метану мають зигзагоподібну структуру.

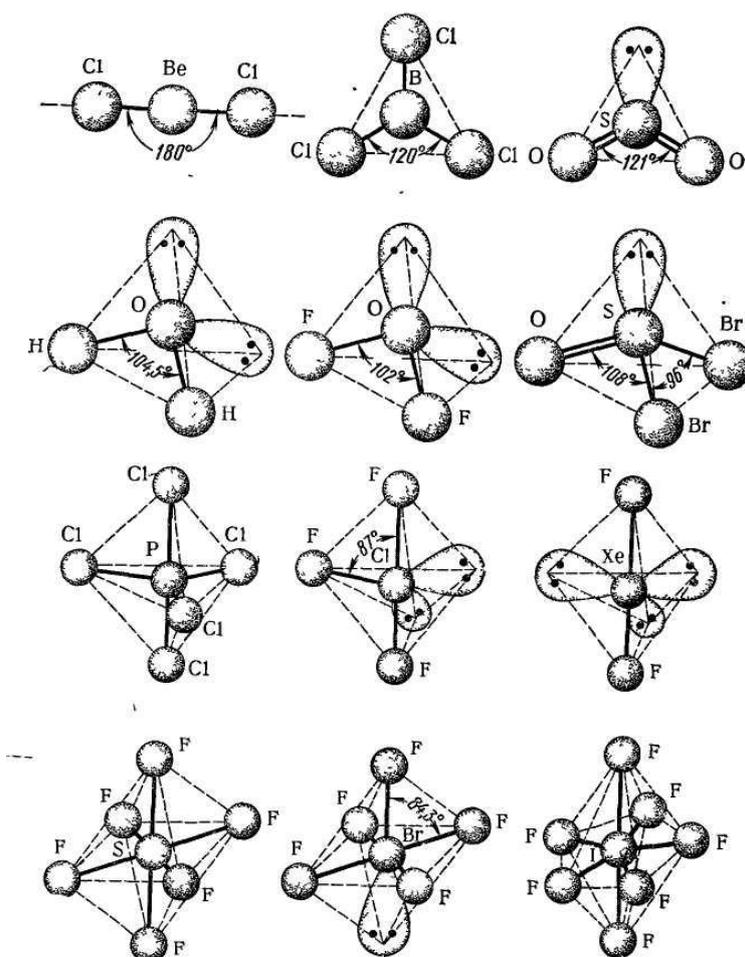


Рис. 41. Пояснення конфігурації різних молекул за допомогою моделі відштовхування електронних пар [1].

На рис. 42 зображена будова молекули нормального пентану. У насичених циклічних вуглеводнях довжина зв'язків та ж, але валентні кути

деформовані. Ця деформація кутів приводить до напруги циклу. Молекула циклопентану рис. 43 вже ще має тетраедричних кутів. Чотири атоми в ній розташовані в одній площині, а п'ятий лежить приблизно на $0,5\text{Å}^0$ вище. Молекула циклогексану рис. 44 також має неплоску просторову структуру з тетраедричними валентними кутами. Тут може бути два варіанти: “крісло” і “ванна”. Перша структура вважається більш імовірною. Дослідження показали, що молекули циклогексану у звичайних умовах дійсно мають форму “крісла”.

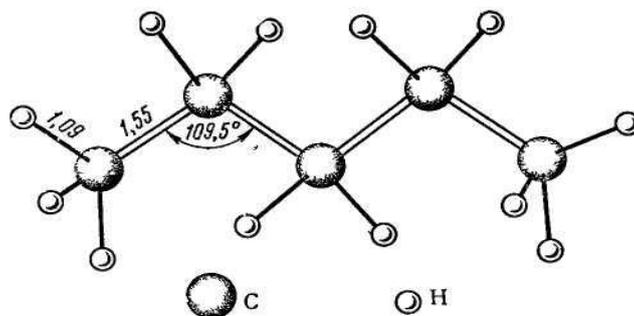


Рис. 42. Будова молекули нормального пентану.

Молекула циклогексану також має неплоску структуру з тетра-едричними валентними кутами. Тут може бути два варіанти: “крісло” і “ванна”. Перша структура вважається більш імовірною. Дослідження показали, що молекули циклогексану у звичайних умовах дійсно мають форму “крісла”.

На прикладі перерахованих вище сполук карбону ми переконуємося у тому, що для того самого елемента валентні кути в різних сполуках можуть бути неоднаковими.

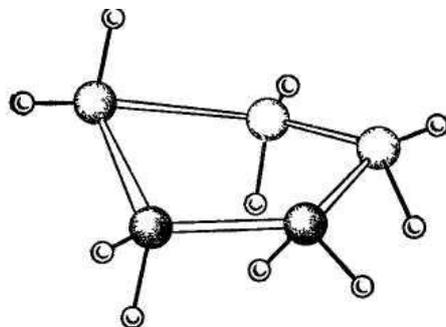


Рис. 43. Будова молекули циклопентану.

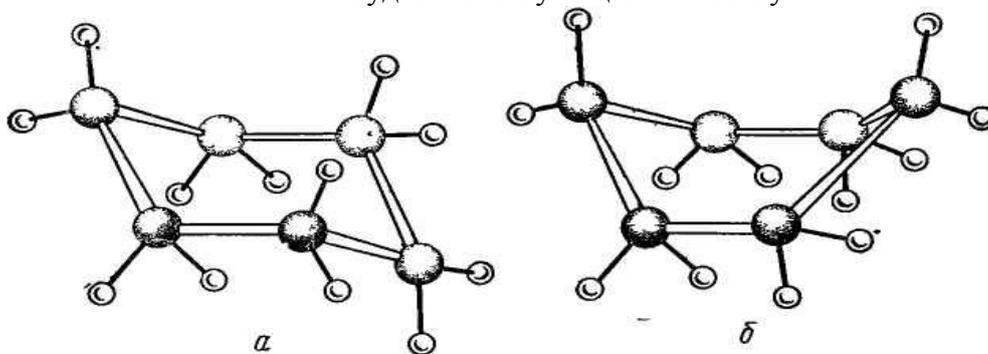


Рис. 44. Варіанти структури молекули циклогексану: а – “крісло”; б – “ванна”.

Для визначення значень валентних кутів користуються такими методами: електронно-графічним, рентгенографічним, спектральним, а також методом виміру дипольних моментів.

3.3. Розділ третій

Основні типи хімічного зв'язку

3.3.1. Електронегативність елементів. Уявимо собі, що у взаємодію вступають атоми А і В, і що хімічний зв'язок здійснюється за рахунок зміщення електронів від одного атома до іншого. [1]. Виникає питання: який із цих атомів відтягне на свою оболонку електрон? Припустимо, що електрон переходить від А до В. Цей процес пов'язаний із виділенням енергії $(E_B - I_A)$, де E_B – спорідненість до електрона атома В, I_A – енергія іонізації атома А. При зворотному переході буде виділятися енергія $(E_A - I_B)$. Напрямок процесу визначається максимальним виграшем енергії, через те що виділення енергії стабілізує систему. Припустимо, що фактичний перехід відбувається від атома А до атома В. Це означає, що $(E_B - I_A) > (E_A - I_B)$, або $(I_B + E_B) > (I_A + E_A)$. Величина $\frac{1}{2}(I + E)$ отримала назву електронегативності. Позначимо її через x . (3.34):

$$x = 1/2 (I + E) \quad (3.34)$$

Таким чином, електрон переміститься до атома того елемента, який має більшу електронегативність. Електронегативність характеризує прагнення даного атома до приєднання електронів при утворенні хімічного зв'язку. Наведений спосіб розрахунку електронегативності був запропонований Маллікеном (США). Недолік цього методу у тому, що спорідненість до електрона відома тільки для небагатьох атомів.

На рис. 45 наведені значення електронегативності різних елементів за Полінгом, який рекомендував інший спосіб визначення цих величин. Електронегативність фтору в системі Полінга умовно дорівнює 4. Не зовсім звична форма креслення на рис. 45 продиктована бажанням Мілікена надати графіку вигляду періодичної системи. Як і слід було очікувати, найбільше значення електронегативності- x має фтор, найменше – цезій, гідроген займає проміжне місце, тобто при взаємодії із одними елементами (наприклад, з фтором) він віддає електрон, при взаємодії з іншими (наприклад, з Rb) – забирає електрон.

Було запропоновано багато (близько 20) шкал електронегативності, в основу яких покладені різні властивості речовин (між'ядерна відстань, енергія зв'язку тощо). Вони дають неоднакові значення x , але їх відмінності не важливі. Відносні значення x близькі. Якісне співпадання результатів у різних шкалах означає співпадання розташування елементів у ряду електронегативностей.

Більш суттєвими є наступні уявлення: користуючись електронегативністю як величиною, яка характеризує властивість атома до притягнення валентних електронів, необхідно пам'ятати, що елементу не можна приписувати постійну електронегативність. Вона залежить від того, у складі якої конкретної сполуки ми розглядаємо його атом, у колі атомів яких елементів він знаходиться. Так, вільний атом хлору і атом хлору у молекулах Cl_2 , NaCl , CCl_4 і PdCl_2 володіють неоднаковими властивостями. Отже, інакше кажучи, потрібно мати на увазі не електронегативність елементів загалом, а електронегативність атома елемента, який утворює конкретні хімічні зв'язки у конкретному оточенні інших атомів, у конкретному валентному стані. Не дивлячись на це,

поняття електронегативності є корисним для пояснення багатьох властивостей хімічних зв'язків.

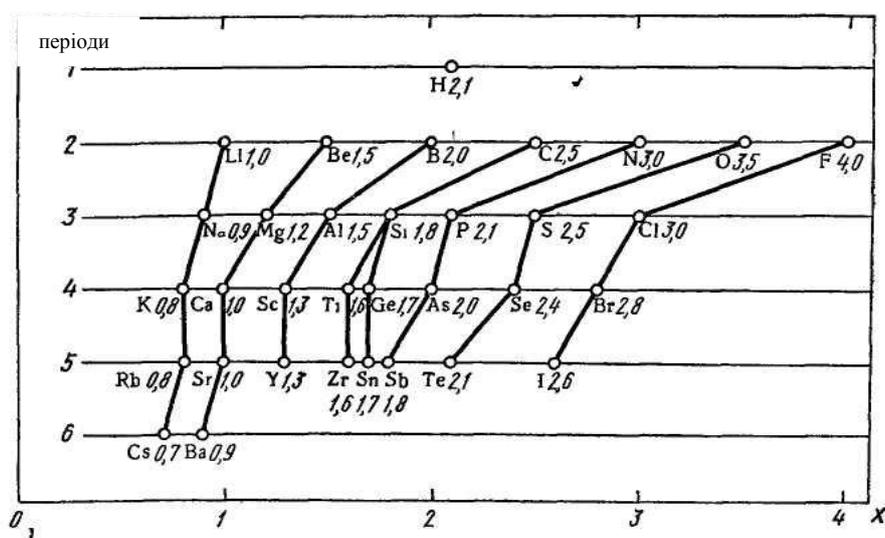


Рис. 45. Електронегативність елементів.

3.3.2. Іонний і ковалентний зв'язок. Перехід електрона при взаємодії атомів А і В, які різко відрізняються за електронегативністю, перетворює ці атоми у протилежно заряджені іони:



Тут I_A і E_B – енергія іонізації атома А і спорідненість до електрона атома В. Електростатичне притягування, що виникає між А і В, призводить до утворення молекули.



де E – енергетичний ефект. Іони в молекулі знаходяться на відстані, на якій притягування зрівноважується відштовхуванням однойменно заряджених електронних оболонок іонів та ядер. Так виникає *іонний зв'язок*, який також називається *гетерополярним* або *електровалентним*. Звідси, іонний зв'язок відповідає реакції:



яка отримується сумуванням по формулам (3.35), (3.36) і (3.37).

Перетворення атомів головних підгруп періодичної системи в іони супроводжується перетворенням їх електронних оболонок у стабільні електронні оболонки, які відповідають оболонкам благородних газів. Так, при утворенні KF катіон K^+ набуває електронної конфігурації Ar, а аніон F^- – Ne. Викладені погляди були розвинуті Косселем у 1916 р. Як ми побачимо нижче, повний перехід електронів від одного атома до іншого ніколи не проходить – 100%- іонного зв'язку не буває [9].

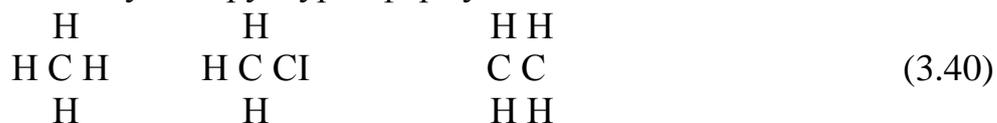
Хімічна взаємодія не обмежена утворенням тільки іонного зв'язку. Якщо, наприклад, вважати, що в ClF, як і в CsF, валентний електрон відтягується до фтору, то розрахунок призводить до від'ємного значення енергії розриву зв'язку Cl-F. Це означає, що молекула ClF не може існувати (явне протиріччя із

дослідом). Хоча фтористий хлор – речовина дуже реакційноздатна, проте вона стабільна (експериментальне значення енергії зв'язку дорівнює 2,6 еВ). Висновок очевидний – у цій молекулі зв'язок не є іонним.

Розглянемо тепер молекулу, яка складається із атомів, що мають однакові електронегативності. Прикладом такої молекули служить H_2 . У цьому випадку обидва атоми у боротьбі за електрон рівноправні. У 1916-1918 рр. Льюїс і Ленгмюр (США) висунули припущення, що хімічний зв'язок може утворюватись за рахунок спільної пари електронів, яка належить обом атомам. Зв'язок, який утворений електронами, що належать обом атомам, називають *гомополярним або ковалентним*. Якщо ковалентну лінію зв'язку замінити, за Льюїсом і Ленгмюром, двома крапками, які позначають цю електронну пару, то замість Н-Н можна записати Н:Н. Користуючись цією символікою для зовнішнього шару (валентних електронів) багатоелектронних атомів, можемо представити будову молекули хлору і нітрогену (3.39) наступним чином:



Поширюючи ці позначення на молекули, які складаються із атомів різних елементів, отримаємо слідувачі структурні формули:



Число подібних прикладів легко збільшити, враховуючи величезну кількість органічних сполук, де ковалентний зв'язок є типовим. Тут, так як і у випадку іонного зв'язку, спостерігається прагнення до формування електронних октетів (або дублетів).

Слід звернути увагу на те, що якщо відкинути молекули, які складаються із однакових атомів (а їх порівняно небагато), то всі інші ковалентні молекули характеризуються деяким (великим або малим) зміщенням електронних пар до одного з атомів, так як вони утворені атомами, які відрізняються за електронегативністю. Такий зв'язок є *полярним ковалентним*. До молекул із полярним зв'язком відносяться, наприклад, молекули CF_4 , CH_3Cl . Полярний ковалентний зв'язок позначають або зсувом відповідних пар крапок, або стрілкою до більш електронегативного атома $C \rightarrow F$. Полярністю зв'язку $O \leftarrow N$ пояснюються багато властивостей води, зокрема електролітична дисоціація розчинених у ній речовин.

Іонний зв'язок можна розглядати як окремий випадок полярного зв'язку, коли електронна пара практично повністю зміщена до більш електронегативного атома, тобто стає складовою частиною електронної оболонки одного із атомів.

Кількість ковалентних молекул A_2 обмежена числом видів атомів у періодичній системі, а симетричних молекул A_n , де $n > 2$, небагато. Молекул, які мають практично 100% іонний зв'язок, немає. Тому у молекулах більшості відомих нам сполук (а їх зараз нараховується більше п'яти мільйонів) хімічний зв'язок є полярним ковалентним.

3.3.3. Дипольний момент і будова молекул. Уявімо собі, що ми знайшли “центри тяжіння” позитивних і негативних частин молекули. Тоді ми з’ясуємо, що всі речовини можна розбити на дві групи. В одну потрапили ті із них, у молекулах яких обидва центри тяжіння співпадають. Ці молекули називаються неполярними. До них відносяться всі ковалентні двохатомні молекули типу A_2 , а також трьохатомні молекули, які мають високосиметричну будову, наприклад CO_2 , CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 та інші. У другу групу потрапили всі речовини, молекули яких характеризуються електричною асиметрією, тобто у яких центри тяжіння зарядів у молекулі не співпадають. Ці молекули називаються полярними. До них відносяться сполуки з іонним типом зв’язку (наприклад, CsF), будь-які речовини складу AB (тому, що їх атоми мають різну електронегативність) і багато складніших молекул [10].

Полярність молекули характеризується дипольним моментом:

$$\mu = ql, \quad (3.41)$$

де l – відстань між центрами позитивних і негативних зарядів, q – величина цих зарядів. Чим більші полярні молекули, чим значніше зміщені валентні електронні пари до одного із атомів, тим більше значення μ . Навпаки, якщо електрична асиметрія молекул незначна, то значення μ невелике. Дипольні моменти визначаються експериментально шляхом вимірювання діелектричної проникливості речовин при різних температурах.

Якщо речовину помістити в електричне поле, яке створюється конденсатором, то ємність останнього зростає в ε разів, тобто:

$$\varepsilon = c/c_0, \quad (3.42)$$

де c_0 і c – ємність конденсатора у вакуумі і з речовиною; ε – діелектрична проникливість речовини. Зростання ємності (в результаті зменшення сили електричного поля) зумовлюється не тільки наявністю постійного дипольного моменту μ , який властивий молекулам даної речовини, але і їх деформацією під дією поля. Іншими словами, під впливом електричного поля проходить не тільки орієнтація молекул полярної речовини (за напрямом поля), але і виникнення дипольного моменту $\mu_{\text{нд}}$ за рахунок зміщення електронів і ядер. Для слабких полів індукційний дипольний момент пропорційний напрузі поля E .

$$\mu_{\text{нд}} = \alpha E \quad (3.43)$$

Коефіцієнт пропорційності α називається *поляризованістю* (або деформаційною поляризованістю). Він тим більший, чим більше піддається молекула деформації, тобто чим менш жорсткі її електронні оболонки. Наведений дипольний момент зникає, як тільки зникає поле: згідно (3.43) при $E=0$ і $\mu_{\text{нд}} = 0$.

Можна показати, що для газів, а також для полярних речовин, які розчинені у неполярних розчинниках, між μ і ε існує зв’язок, який виражається рівнянням (3.44):

$$\frac{(\varepsilon-1)M}{(\varepsilon+2)\rho} = \frac{(4\pi N_0 \alpha)}{3} \left(\alpha + \frac{\pi N_0^2 \mu^2}{3RT} \right) \quad (3.44)$$

де M – молекулярна маса речовини; ρ – її густина; N_0 – число Авогадро; R – універсальна газова стала і T – абсолютна температура. Рівняння (3.44) називається *рівнянням Ланжевена-Дебая*. Його виведення ґрунтується на

використанні до орієнтації електричних диполів, на основі теорії аналогічного явища – орієнтації магнітних диполів у магнітному полі, яку розробив раніше французький вчений Ланжевен.

Перший доданок (α) у рівнянні Ланжевена-Дебая відповідає *деформаційному ефекту*, другий ($\pi N_0^2 \mu^2$) – *орієнтаційному ефекту*. Останній, очевидно, повинен бути тим значніший, чим полярніша молекула, тобто чим більше μ і нижча температура, бо нагрівання посилює тепловий рух молекул, перешкоджаючи їх орієнтації. У відповідності із рівнянням (3.44) при низьких температурах переважає орієнтаційний ефект, при високих – деформаційний ефект. Введемо позначення:

$$\frac{(\epsilon-1)M}{(\epsilon+2)\rho} = y \quad (3.45)$$

$$(4\pi N_0 \alpha)/3 = A \quad (3.46)$$

$$(4\pi N_0^2 \mu^2)/9R = B, \quad (3.47)$$

$$1/T = x. \quad (3.48)$$

Тоді рівняння (3.9) можна записати так:

$$y = A + Bx \quad (3.49)$$

Якщо відкладати по осі абсцис зворотню абсолютну температуру, а по осі ординат величину y , то отримаємо пряму, за нахилом якої (B) легко знайти дипольний момент. Дійсно, у відповідності із рівняннями (3.47) і (3.49).

$$\mu = \sqrt{(9RB)/4\pi N_0^2} = 0,01282 \cdot 10^{-18} \sqrt{B}$$

Для того, щоб побудувати цю пряму, потрібно виміряти ємність конденсатора із речовиною, яку вивчаємо, хоча би при двох температурах, а також треба знати густину речовини при цих температурах. Метод розрахунку ілюструється на рис. 46 ($B = \text{tg}\beta$). Видно, що $\mu_{\text{HCl}} > \mu_{\text{HBr}} > \mu_{\text{HI}}$ і $\mu_{\text{H}_2} = 0$. За допомогою рівняння (3.9) із рис. 46 легко визначити α .

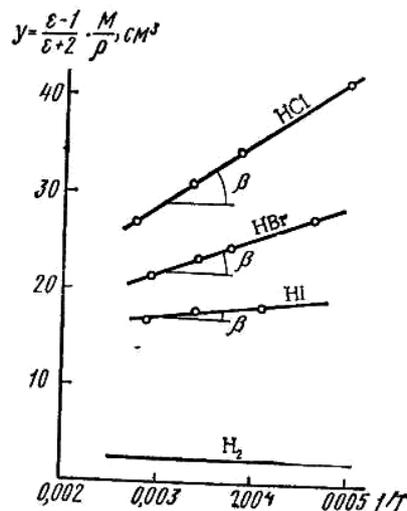


Рис. 46. Визначення дипольного моменту.

Оцінимо масштаб μ : так як $e = 4,802 \cdot 10^{-10}$, а l – співрозмірне із розміром молекули (10^{-8} м), то μ є величиною порядку 10^{-18} . Ця одиниця дипольних моментів отримала назву *дебай (D)*. Дипольні моменти деяких молекул наведені у таблиці 5.

Розглянемо на прикладі, яким чином змінюється дана властивість у групі схожих речовин. Для HCl, HBr і HI дипольні моменти рівні відповідно 1,04; 0,79 і 0,38 D. Падіння μ у цьому ряду пояснюється тим, що зменшення відмінностей в електронегативності зменшує ступінь поляризації зв'язку. Паралелізм ходу значень μ у двох схожих рядах ілюструється на рис. 47.

Дипольні моменти.

Табл.5.

Молекула	μ , D	Молекула	μ , D	Молекула	μ , D
H ₂ O ₂	2.26	NO	2,16	CsCl	10,4
HF	1.91	NO ₂	0,29	CsI	12,1
HCl	1.08	HNO ₃	2,16	CH ₃ OH	1,71
HBr	0.79	F ₂ O	0,30	C ₂ H ₅ OH	1,67
HI	0.38	BrF	1,29	CHCl ₃	1,01
NH ₃	1.48	O ₃	0,53	HCOOH	1,35
PH ₃	0.58	H ₂ S	1,10	CH ₃ COOH	1,73
AsH ₃	0.13	NaCl	10,00	C ₆ H ₅ CH ₃	0,37

При розгляді дипольних моментів складних молекул кожному зв'язку доцільно приписувати певне значення μ , враховуючи при цьому не тільки його величину, але і знак (в залежності від напрямку зміщення електронів), тобто розглядаючи дипольний момент як вектор. При цьому потрібно брати до уваги вклад в дипольний момент неподілених пар електронів. Дипольний момент багатоатомної молекули можна вважати рівним векторній сумі дипольних моментів всіх зв'язків (нехтуємо їх взаємним впливом). Векторна сума дипольних моментів зв'язків показано на рис. 48 (у всіх випадках прийнято, що вектор спрямований від + до -).

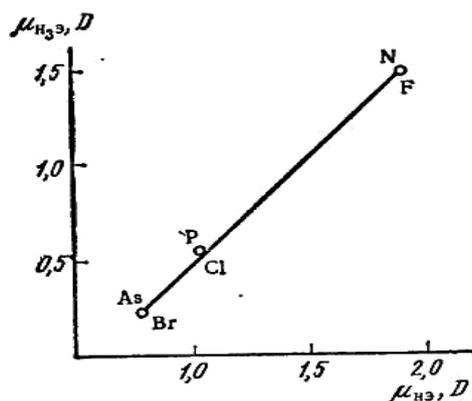


Рис. 47. Порівняння дипольних моментів.

Визначення дипольного моменту дозволяє зробити висновок про характер хімічного зв'язку (іонного, полярного і ковалентного) та про геометричну структуру молекули. Так, для визначення будови речовини вираховують μ (за правилом додавання векторів) для різних моделей. Правильною з них стає та, для якої вирахуване значення найбільш близьке до експериментального значення, наприклад молекули аміаку рис. 49. За дипольним моментом можна

розрізнити цис- і транс-ізомери. Так, у транс-дихлоретану, на відміну від цис-дихлоретану, дипольний момент рівний нулю.

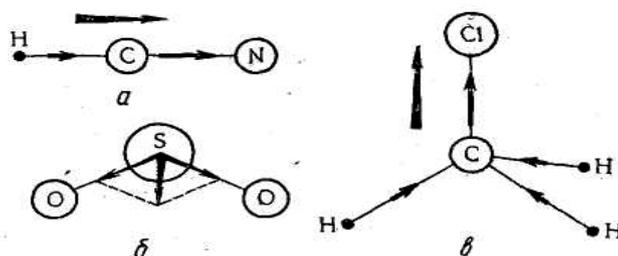


Рис. 48. Складання дипольних моментів зв'язків.

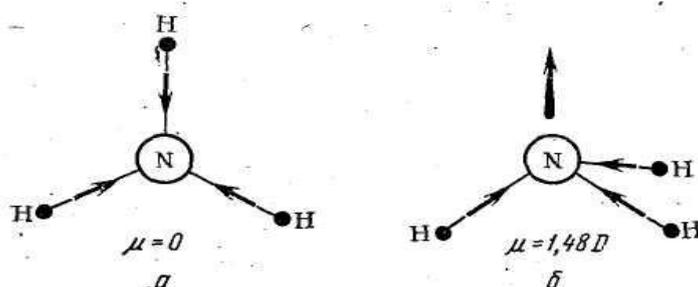


Рис. 49. Дипольні моменти варіантів будови молекули аміаку.

3.3.4. Ефективні заряди. Коли атом утворює хімічний зв'язок, його електронна густина змінюється. Це можна врахувати, приписавши атому деякий ефективний заряд $\pm\delta$ (в одиницях заряду електрона). Ефективні заряди, які виражають асиметрію електронної хмари, умовні, бо електронна хмара делокалізована, і її не можна “розділити” між ядрами.

Для атомів, які утворюють ковалентну молекулу, $\delta = 0$; в іонній молекулі ефективний заряд атомів рівний заряду іонів. Для всіх інших молекул він має проміжні значення.

Під впливом зовнішнього поля ефективний заряд $\pm\delta$ збільшується до значення, яке відповідає іонному зв'язку. Це зростання тим більше, чим значніша поляризованість, яка у свою чергу збільшується зі збільшенням електронегативності.

Значення δ знаходимо різними методами: на основі вивчення оптичних спектрів поглинання, рентгенівських спектрів, ядерного магнітного резонансу тощо.

Ефективний заряд можна розглядати як міру поляризації ковалентного зв'язку. Так, розрахунок, який здійснюється на основі рентгенівських спектрів поглинання, для хлороводню дав наступні величини $\text{-N}^{+0,2}\text{Cl}^{-0,2}$. Цей результат можна трактувати так: у молекулах HCl зона максимального перекривання зв'язуючих електронних хмар зміщена в бік більш електронегативного хлору, в результаті чого атом гідрогену поляризований позитивно ($\delta = +0,2$), а атом хлору – негативно ($\delta = -0,2$). Можна сказати й інакше: зв'язок в молекулі HCl приблизно на 20% має іонний характер. Таким чином, вона близька до ковалентної. Молекула ж NaCl, для якої $\text{Na}^{+0,8}\text{Cl}^{-0,8}$ є прикладом сполуки, де

хімічний зв'язок, навпаки, ближчий до іонного. Ці результати підтверджуються наступними даними: $\mu_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ D}$, $\mu_{\text{NaCl}} = 10 \text{ D}$.

Значення δ в атомах-аналогах однотипних сполуках змінюються закономірно. Так маємо для сполук HNaL : $\delta_{\text{F}} = -0,45$; $\delta_{\text{Cl}} = -0,2$; $\delta_{\text{Br}} = -0,12$; $\delta_{\text{I}} = -0,05$. Очевидно, у подібних рядах молекул буде спостерігатися кількісний паралелізм між значенням δ і величинами μ .

У таблиці 6 наведені значення ефективних зарядів атомів для деяких сполук, знайдені за рентгенівськими спектрами поглинання.

Хоча ці значення δ є орієнтовними, але із них можна зробити певні висновки: так, звертає на себе увагу той факт, що немає сполуки, для якої ефективний заряд атома був би більший за 2. У сполуках одного і того ж атома його ефективний заряд падає зі збільшенням ступеня окиснення, тобто чим вища формальна валентність, тим більша частка ковалентного зв'язку, що обумовлено зменшенням полярності зв'язків при збільшенні їх числа [13].

Ефективні заряди атомів

Табл.6.

Речовина	Атом	δ	Речовина	Атом	δ
HCl	Cl	-0,2	GeBr ₄	Ge	+1,1
SO ₂ Cl	Cl	-0,1		Br	-0,3
C ₂ H ₄ Cl ₂	Cl	0	ZnBr ₄	Zn	+0,5
KClO ₃	Cl	+0,7		Br	-0,25
LiClO ₄	Cl	+0,8	IBr	Br	-0,1
H ₂ S	S	-0,2	GeH ₄	Ge	+0,2
SO ₂	S	-0,1	GeO ₂	Ge	+1,0
SCl ₂	S	+0,2	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+0,1
CaSO ₄	S	+0,4	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,2
KMnO ₄	Mn	+0,3	CrCl ₃	Cr	+1,3
CaTiO ₃	Ca	+1,5	CrCl ₂	Cr	+1,9

Хоча ці значення δ є орієнтовними, але із них можна зробити певні висновки: так, звертає на себе увагу той факт, що немає сполуки, для якої ефективний заряд атома був би більший за 2. У сполуках одного і того ж атома його ефективний заряд падає зі збільшенням ступеня окиснення, тобто чим вища формальна валентність, тим більша частка ковалентного зв'язку, що обумовлено зменшенням полярності зв'язків при збільшенні їх числа [13].

3.4. Розділ четвертий

Квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку

Встановити фізичні причини виникнення зв'язку між атомами вдалося тільки після того, як стали відомі закони руху мікрочастинок. Була створена квантова механіка і квантова хімія. У 1927 р., через рік після появи статті Шредінгера, у якій було запропоновано рівняння, що носить його ім'я, з'явилася робота Гейтлера і Лондона (Німеччина), яка містила квантовомеханічний розрахунок зв'язків у молекулі гідрогену. Ця робота поклала початок використанню квантової механіки для вирішення хімічних проблем.

Слід відзначити, що точне розв'язання рівняння Шредінгера для конкретних завдань, які зустрічаються в теорії будови атомів і молекул, пов'язано з надзвичайно великими математичними розрахунками, які вдалося подолати тільки у небагатьох випадках. Точне розв'язання знайдене тільки для одноелектронних систем – атома гідрогену і воднеподібних іонів, а також для іонізованої молекули гідрогену H_2^+ . Для інших атомів і молекул в даний час можливе отримання тільки наближених значень рівняння Шредінгера. Ці розв'язки мають велике значення для хімічної науки, оскільки вони пояснюють природу і властивості хімічних зв'язків. Перш ніж приступити до розгляду результатів квантовомеханічного трактування хімічного зв'язку, доцільно познайомитися із деякими математичними прийомами, які використовуються при наближеному розв'язанні рівняння Шредінгера.

3.4.1. Розв'язання рівняння Шредінгера з використанням наближених функцій. Рівняння Шредінгера і його розв'язання для простої уявної моделі – руху частинки у потенціальному ящику – показані вище. У задачі про потенціальний ящик вдалося знайти функцію ψ і вираз для енергії E , які задовільняють рівняння Шредінгера для розглянутого випадку. Розв'язання виявилось нескладним внаслідок того, що потенціальну енергію частинки U можна взяти рівною нулю. Тоді завдання зводилось до пошуку функції, друга похідна якої виражається тією ж функцією, але взятою з протилежним знаком. Відомо, що цю умову задовільняє функція синуса [3].

Як ми побачимо нижче, при розгляді молекули гідрогену функція потенціальної енергії електронів є виразом, який складається з 6 членів. Для інших молекул потенціальна енергія електронів визначається ще складнішими співвідношеннями. Знайти функцію ψ , яка б задовільняла рівняння Шредінгера, у цих випадках не вдається. Тому стараються знайти функцію і значення E , близькі до відомих ψ і E , які є розв'язками рівняння Шредінгера.

Для руху однієї частинки це рівняння має вигляд:

$$-\hbar^2/8\pi^2 m(\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2) + U(x,y,z)\psi = E\psi \quad (3.50)$$

Воно може бути записане у більш компактній формі, зручній для знаходження наближених розв'язків. Введемо позначення, які дозволяють надати даному рівнянню таку форму, щоб для певної потенціальної енергії $U(x, y, z)$ величина E могла бути знайдена за допомогою функції, котру можна

вважати достатньо добрим наближенням до невідомої функції ψ , що є розв'язком рівняння Шредінгера. Використаємо позначення:

$$\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2) \quad (3.51)$$

Символ ∇^2 (набла у квадраті) називається *оператором Лапласа*. Оператор Лапласа є скороченим умовним виразом для позначення сумування других похідних функції по координатах. Із введенням цього позначення рівняння Шредінгера приймає вигляд:

$$(-h^2/8\pi^2 m) \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi \quad (3.52)$$

При цьому розуміється, що U є функцією в координатах x , y і z .

Для ще більшого спрощення запису вводиться оператор Гамільтона- \hat{H} (гамільтоніан):

$$\hat{H} = (-h^2/8\pi^2 m) \nabla^2 + U \quad (3.53)$$

Із введенням гамільтоніана запис рівняння Шредінгера приймає дуже просту форму:

$$\hat{H} \psi = E\psi \quad (3.54)$$

Слід підкреслити, що у цьому записі змінена тільки система позначень: рівняння (3.54) тотожне (3.50). Тепер помножимо обидві частини рівняння (3.19) на функцію ψ , тоді отримаємо:

$$\psi \hat{H} \psi = \psi E \psi \quad (3.55)$$

або

$$\psi \hat{H} \psi = E \psi^2 \quad (3.56)$$

Звідси:

$$E = \psi \hat{H} \psi / \psi^2 \quad (3.57)$$

Якщо був би відомий вираз для функції ψ , яка є розв'язком рівняння Шредінгера, то рівняння (3.57) давало б величину E при підстановці значень $\psi \hat{H} \psi$ і ψ^2 для будь-якої точки простору.

Очевидно, якщо взяти наближену функцію ψ , то підстановка значення цієї функції дає наближене значення E . Оскільки функція є наближеною, використання деяких із її значень може привести до величини E , яка дуже сильно відрізняється від її істинного значення. Невизначеність у виборі значень $\psi \hat{H} \psi$ і ψ^2 зникає, якщо провести інтегрування цих функцій по всьому простору (від значення кожної з координат $-\infty$ до значення $+\infty$). Тоді рівняння для вирахування енергії набуде такого вигляду:

$$E = \int \psi \hat{H} \psi dv / \int \psi^2 dv, \quad (3.58)$$

де dv – елемент об'єму. Якщо функція ψ нормована, то інтеграл, який стоїть у знаменнику, рівний одиниці, і рівняння (3.23) приймає форму:

$$E = \int \psi \hat{H} \psi dv \quad (3.59)$$

Рівняння (3.58) і (3.24) можуть бути використані для вирахування енергії в системах, які містять кілька електронів. У цьому випадку гамільтоніан запишеться так:

$$\hat{H} = (-h^2/8\pi^2 m) \sum \nabla_i^2 + U, \quad (3.60)$$

де ∇_i^2 – оператор Лапласа, який містить координати i -го електрона (сумування проводиться за всіма електронами).

З допомогою рівняння (3.58) можна приблизно розрахувати основну характеристику системи (атома або молекули) – її енергію, якщо знайдена функція ψ достатньо близька до істинної хвильової функції системи. Вибір найкращого виду наближеної функції проводиться за допомогою варіаційного методу.

У варіаційному методі виходять з того, що чим нижча величина E , тим вона ближче до істинного значення енергії основного стану системи, а вибрана хвильова функція – істинна. Дане положення може бути точно доведено. Не приводячи цього доказу, можна пояснити принцип варіаційного методу.

Як ми знаємо, хвильова функція описує розподілення щільності електронної оболонки. Основному стану молекули відповідає будь-яке певне розподілення електронної густини, виражене істинною хвильовою функцією, що невідома. Наближена хвильова функція відповідає будь-якому другому розподіленню електронної щільності, для якої енергія буде більша. Чим ближче взята функція до істинної, тим нижчою буде обчислена з її допомогою енергія, і тим ближчою буде остання до дійсного значення E основного стану системи.

Вирішення квантово-механічних задач у теорії молекули зводиться до випробовування за допомогою рівнянь різних функцій, які відповідають фізичній схемі руху електронів у молекулі. Та з цих функцій, яка дасть мінімальне значення E , найкраще описує стан системи.

При застосуванні варіаційного методу наближена хвильова функція ψ береться як сума зведених незалежно одна від одної функцій $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ і коефіцієнтів c_1, c_2, c_3, \dots .

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \dots + c_n\varphi_n \quad (3.61)$$

До функцій $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ такі ж вимоги, як і до хвильової функції. Вони повинні бути неперервні і перетворюватись в нуль на нескінченно великій відстані від молекули. Тобто необхідно, щоб вони якомога точніше враховували всі особливості даної системи, а найбільше взаємовідштовхування електронів.

Отже, при підстановці функції у рівняння величина E залежить від значення коефіцієнта c_1, c_2, c_3, \dots . Згідно принципу варіаційного методу ці коефіцієнти треба брати такими, щоб величина E була мінімальною. Це добре робити, якщо розглядати коефіцієнти як величини, від яких залежить значення E . Тоді умова мінімуму E виразиться у систему рівнянь:

$$\partial E / \partial c_1 = 0; \quad \partial E / \partial c_2 = 0; \quad \dots \quad \partial E / \partial c_n = 0. \quad (3.62)$$

Розв'язання даної системи рівнянь дозволяє знайти значення c_1, c_2, c_3, \dots , при яких величина енергії системи мінімальна. У цьому випадку функція ψ , представлена сумою, найбільш близька до істинної хвильової функції, є розв'язком рівняння Шредінгера.

Розглянемо, як це робиться на прикладі хвильової функції при двох коефіцієнтах c_1 і c_2 :

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad (3.63)$$

Далі розглянемо результат маючи будь-яке число коефіцієнтів. Інтеграл, які включають оператор Гамільтона позначаються буквою \hat{H} . Інтеграл, які не

мають оператор Гамільтона, $-S$. Індеси знизу вказуються, якщо функції стоять під знаком інтеграла. Так, \hat{H}_{11} відповідає інтегралу \hat{H}_{22} .

Потрібно продиференціювати вираз для E по c_1 і c_2 і прирівняти одержане до нуля. Для цього потрібно скористатись формулою:

$$(u/v)' = (vu' - uv')/v^2 \quad (3.64)$$

Тут u і v показують рівняння, що знаходяться в чисельнику і знаменнику.

Отже:

$$(u/v)' = (vu' - uv')/v^2 = 0 \quad (3.65)$$

Звідси:

$$u' - (u/v)v' = 0, \text{ або } u' - Ev' = 0 \quad (3.66)$$

Продиференціювавши по c_1 , одержимо:

$$2c_1\hat{H}_{11} + 2c_2\hat{H}_{12} - E(2c_1S_{11} + 2c_2S_{12}) = 0 \quad (3.67)$$

або

$$(\hat{H}_{11} - ES_{11})c_1 + (\hat{H}_{12} - ES_{12})c_2 = 0 \quad (3.68)$$

Диференціювання по c_2 приводить до аналогічного виразу:

$$(\hat{H}_{21} - ES_{21})c_1 + (\hat{H}_{22} - ES_{22})c_2 = 0. \quad (3.69)$$

Таким чином, для визначення коефіцієнтів c_1 і c_2 потрібно розв'язати систему рівнянь.

$$(\hat{H}_{11} - ES_{11})c_1 + (\hat{H}_{12} - ES_{12})c_2 = 0 \quad (3.70)$$

$$(\hat{H}_{21} - ES_{21})c_1 + (\hat{H}_{22} - ES_{22})c_2 = 0 \quad (3.71)$$

Дані рівняння називаються *віковими*. Цей термін позичений у небесної механіки, де за допомогою аналогічних систем рівнянь визначають зміни у русі планет, що відбуваються протягом віків. Розглядаючи описану систему рівнянь, бачимо, що перший індекс у позначенні інтеграла співпадає з номером рівняння, а другий – з номером члена у даному рівнянні. В загальному, коли хвильова функція має n коефіцієнтів, то система вікових рівнянь запишеться так:

$$(\hat{H}_{11} - ES_{11})c_1 + (\hat{H}_{12} - ES_{12})c_2 + \dots + (\hat{H}_{1n} - ES_{1n})c_n = 0, \quad (3.72)$$

$$(\hat{H}_{21} - ES_{21})c_1 + (\hat{H}_{22} - ES_{22})c_2 + \dots + (\hat{H}_{2n} - ES_{2n})c_n = 0, \quad (3.73)$$

$$(\hat{H}_{n1} - ES_{n1})c_1 + (\hat{H}_{n2} - ES_{n2})c_2 + \dots + (\hat{H}_{nn} - ES_{nn})c_n = 0. \quad (3.74)$$

Це можна записати скорочено:

$$\sum (\hat{H}_{ij} - ES_{ij})c_j = 0, \quad (3.75)$$

де i і j представляють відповідно номери рівняння і їх членів, проходячи всі значення від 1 до n . Відомо, що подібні системи рівнянь мають розв'язання відмінне від нуля у тому випадку, коли детермінант, що складається з коефіцієнтів, рівний нулю (3.76):

$$\begin{vmatrix} \hat{H}_{11} - ES_{11} & \hat{H}_{12} - ES_{12} & \dots & \hat{H}_{1n} - ES_{1n} \\ \hat{H}_{21} - ES_{21} & \hat{H}_{22} - ES_{22} & \dots & \hat{H}_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hat{H}_{n1} - ES_{n1} & \hat{H}_{n2} - ES_{n2} & \dots & \hat{H}_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.76):$$

Цей детермінант називають віковим. Скоротити можна так (3.77):

$$|\hat{H}_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (3.77):$$

Обчисливши віковий детермінант, знаходять вираз для енергії E , а тоді, підставивши його у систему вікових рівнянь, визначають коефіцієнти c_1, c_2, \dots

Якщо сума має велике число членів, то вибір функції ϕ_1 і ϕ_2 , має порівняно малий вплив на результат. Вибравши належним чином коефіцієнти

c_1, c_2, \dots , можна отримати значне наближення до істинної хвильової функції. При великій кількості членів у рівнянні розрахунки стануть дуже важкими. [4].

Навпаки, якщо береться сума, що складається із малого числа членів, то вибір функцій, які складають суму, має велике значення. Впливає, що позитивний результат може бути одержаний тільки в тому випадку, коли взята функція відображає реальний стан системи. Але при малій кількості членів можна досягнути успіху тільки при вдалому виборі функції.

Параметри кривих енергії можуть бути знайдені експериментально. Для молекули гідрогену за експериментальними даними знайдено: $r_0 = 0,74116 \text{ \AA}$. Як уже відомо, навіть у незбудженому стані кожна молекула має деяку нульову енергію коливання ядер. Для молекули гідрогену, що має найбільш легке ядро, ця енергія висока: $\approx 0,2703 \text{ eV}$. При розриві молекули ця енергія вивільняється. Отже, для знаходження величини E_0 від енергії зв'язку зі знаком мінус потрібно відняти $0,2703 \text{ eV}$. Одержимо значення $E_0 = -4,7466 \text{ eV}$.

Експериментальні методи дозволяють визначити й інші параметри кривих енергії для молекули.

3.4.2. Квантово-механічний розгляд молекули водню. У молекулі гідрогену є два електрони, що рухаються по полю двох ядер. При побудові хвильової функції електронів молекули гідрогену Гейтлер і Лондон взяли за основу хвильову функцію електрона у атомі гідрогену, котрий знаходиться у нормаль-ному стані. Якщо атоми знаходяться один від одного на великій відстані, то рух електронів не буде істотно змінений, і хвильова функція системи може бути виражена добутком хвильових функцій двох атомів гідрогену [3].

$$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (3.78)$$

Такий вид хвильової функції обумовлений тим, що ψ^2 показує вірогідність одночасного перебування електронів у відповідних елементах. Величина r для функції $\psi_a(1)$ рівна r_{a1} , а для функції $\psi_b(2)$ – r_{b2} .

Оскільки електрони абсолютно однакові, то можна вважати, що електрон №1 рухається біля ядра b , а електрон №2 – біля ядра a . Тому рівняння запишемо так:

$$\Psi = \psi_b(1)\psi_a(2) \quad (3.79)$$

Гейтлер і Лондон припустили, що наближення до істинного виду хвильової функції у молекулі гідрогену буде виражене двома відношеннями. Таким чином, “збудована” хвильова функція для електрона у молекулі гідрогену виявляється *лінійною комбінацією* функцій.

$$\Psi = c_1\psi_a(1)\psi_b(2) + c_2\psi_b(1)\psi_a(2) \quad (3.80)$$

Як видно із співвідношення (3.80), представленого Гейтлером і Лондоном, хвильовою функцією електронів у молекулі гідрогену визначається взаємодія з ядром, але не береться до уваги взаємовідштовхування електронів.

За допомогою функції була розрахована енергія електронів для різних значень відстаней між ядрами R_{ab} .

Застосування варіаційного методу показує, що у даному випадку можливі два роз'язки системи рівнянь. В одному випадку $c_1 = c_2$, у другому $c_2 = -c_1$. Таким чином можливі два варіанти хвильової функції (3.81), (3.82):

$$\Psi_S = c_S[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (3.81)$$

$$\Psi_A = c_A [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)]. \quad (3.82)$$

У цих рівняннях (3.81), (3.82) коефіцієнти c_S і c_A є нормованими множниками. Вони вибираються таким чином, щоб сумарна вірогідність знаходження електронів у просторі була рівна одиниці.

Рівняння показують, що коли поміняти місцями ядра і електрони, то функція ψ_S буде такою ж. Тому її називають *симетричною* відносно координат ядер і електронів. Навпаки, при подібній перестановці функції ψ_A змінює знак. Тому функцію ψ_A називають *асиметричною*.

3.4.3. Валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона [1].

Подібно до того, як було розглянуто взаємодію молекули H_2 з третім атомом гідрогену, можна розглянути взаємодію атома He з атомом H.

Електронна будова атома гелію в нормальному стані виражається формулою $1s^2$. Таким чином, в атомі гелію є два електрони, у яких $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$. Згідно принципу Паулі ці електрони повинні мати антипаралельні спіни. Очевидно, що електрон атома гідрогену має спін, напрям якого співпадає з напрямом спіна одного з електронів в атомі гелію. Тому спільна електронна хмара, яка зв'яже атоми He і H, не може утворюватися; між цими атомами не виникає хімічний зв'язок.

Гейтлер і Лондон розглянули також взаємодію двох атомів He. Тут також неможливе утворення хімічного зв'язку, оскільки в цій системі будуть дві пари електронів з однаковими спінами. Електронна будова атому He може бути виражена схемою (3.83):



Ця схема показує, що два атоми знаходяться в квантовій комірці. Два електрони з протилежними спінами, що займають одну квантову комірку, називають *спареними*. Користуючись цією термінологією, можна сказати, що, згідно з теорією Гейтлера і Лондона, гідроген здатний до утворення молекули H_2 тому, що в його атомі є один неспарений електрон, а гелій не може утворити молекули He_2 через те, що обидва електрони в атомі He є спареними.

Розглянемо тепер взаємодію двох атомів Li. Електронна будова атому літію ($1s^2 2s^1$) виражена схемою (3.84):



В цьому атомі є один неспарений $2s$ -електрон. За рахунок спарення одиничних s -електронів можна очікувати утворення молекули Li_2 (аналогічно молекулі H_2). Дійсно, молекула Li_2 існує. Енергія зв'язку в молекулі Li_2 (1,13 eV) приблизно в чотири рази менша від енергії зв'язку в молекулі H_2 (4,48 eV). Це обумовлено наявністю біля ядра літію першого електронного шару – зв'язок Li–Li значно довший, ніж зв'язок H–H (2,67 Å для Li_2 , замість 0,74 Å в молекулі H_2). Крім того, дві пари електронів першого шару сильно екранують заряд ядра і відштовхуються один від одного. Все це призводить до значного послаблення зв'язку.

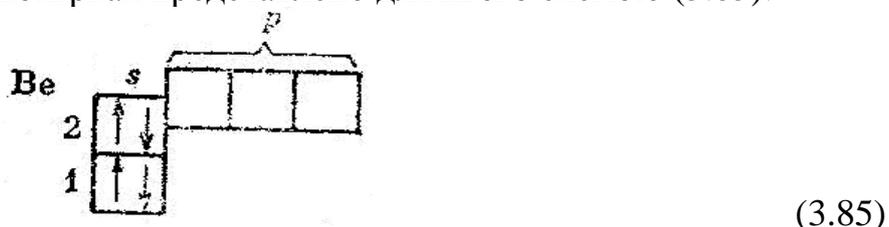
Поширюючи приведені судження на інші системи, можна сказати, що хімічний зв'язок виникає в тих випадках, коли зустрічаються два атоми, котрі

мають неспарені електрони з антипаралельними спінами. Тоді стає можливим перекривання електронних хмар (точніше хвильових функцій) неспарених електронів, в результаті якого між атомами створюється зона підвищеної електронної густини, що зумовлює електронний зв'язок. Очевидно, якщо в атомі є n неспарених електронів, то цей атом може утворювати хімічні зв'язки з n іншими атомами, що мають по одному неспареному електрону. Тому згідно теорії Гейтлера і Лондона валентність елемента дорівнює числу неспарених електронів, які є в його атомі. Таким чином, квантово-механічні розрахунки Гейтлера і Лондона дали теоретичне обґрунтування припущенню Льюїса про те, що хімічний зв'язок обумовлений парою електронів.

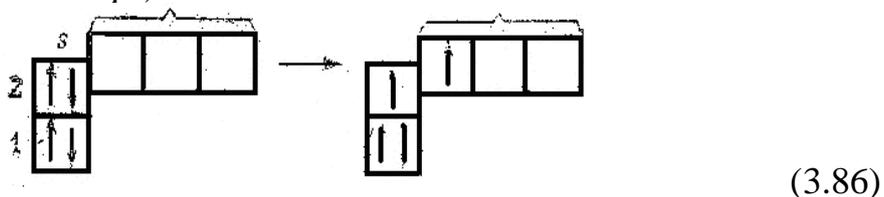
Розглянемо, виходячи з викладених уявлень, валентність елементів другого періоду періодичної системи.

Літій. Як уже вказувалось, літій має один неспарений електрон, тому його валентність дорівнює одиниці.

Берилій. Атом берилію має електронну будову $1s^2 2s^2$. Розподілення електронів по квантових комірках представлено для нього схемою (3.85):

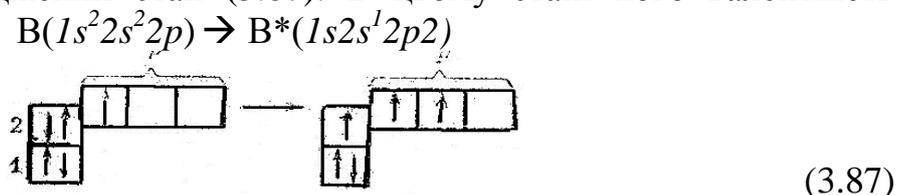


Таким чином, атом берилію в нормальному стані не має неспарених електронів. Тому його валентність дорівнює нулю. Однак надання атому берилію деякої кількості енергії (62 ккал/моль) приводить його в збуджений стан (3.86): $\text{Be}(1s^2 2s^2) \rightarrow \text{Be}^*(1s^2 2s^1 2p^1)$

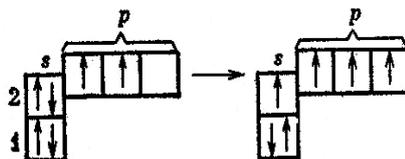


В цьому стані є два неспарених електрони, тобто атом берилію проявляє валентність, що дорівнює двом. Затрати енергії, необхідної для переведення атому в збуджений стан, з надлишком компенсуються енергією, що виділяється при утворенні хімічного зв'язку (пригадаємо, що енергія одинарного зв'язку має величину 100 ккал).

Бор. Наявність в нормальному стані одного неспареного $2p$ -електрона означає, що атом бору має валентність, яка дорівнює одиниці. Однак для нього одновалентний стан не характерний, оскільки невеликий енергетичний вплив переводить його в збуджений стан (3.87). В цьому стані його валентність дорівнює трьом:



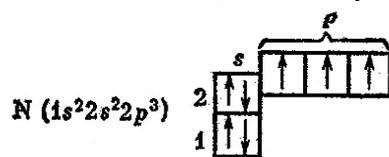
Карбон. Електронна будова атома $1s^2 2s^2 2p^2$ відповідає розподіленню електронів по комірках, в яких, згідно з правилом Хунда, є два неспарені електрони. Однак валентність 2 для карбону не характерна, оскільки порівняно легко здійснюється перехід атома в збуджений стан, в якому його валентність дорівнює чотирьом (3.88): $C(1s^2 2s^2 2p^2) \rightarrow C^*(1s^2 2s^1 2p^3)$



(3.88)

Як і для атомів Ве і В енергія збудження вуглецевого атома компенсується утворенням більшого числа хімічних зв'язків.

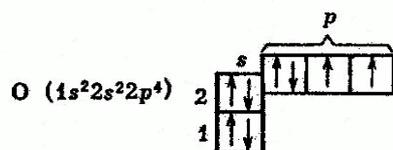
Нітроген. Електронна будова атома нітрогену $1s^2 2s^2 2p^3$ відповідає розподіленню електронів по квантових комірках (3.89):



(3.89)

В атомі нітрогену у відповідності з правилом Хунда є три неспарені p -електрони, тому валентність азоту дорівнює трьом. Слід відзначити, що азот не проявляє валентність, що дорівнює п'яти. Для цього вимагалось б переведення електронів на новий (третій) електронний шар, а це вимагає такої затрати енергії, яка не може бути компенсована енергією будь-якого хімічного зв'язку нітрогену з іншим атомом. Тому нітроген на відміну від інших елементів V групи не утворює сполук NCl_5 , NBr_5 тощо. Будову молекули нітратної кислоти, в якій ступінь окиснення нітрогену $+5$, розглянуто нижче, а зараз лише відмітимо, що нітроген в HNO_3 і N_2O_5 не є п'ятивалентним.

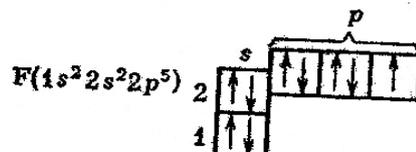
Оксиген. Електронна будова атому оксигену і розподілення електронів по квантових комірках показані схемою (3.90):



(3.90)

Таким чином, атом оксигену проявляє валентність, що дорівнює двом.

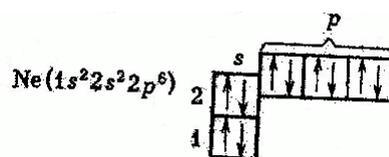
Флуор. Схема електронної будови атома і розподілення електронів по квантових комірках виглядає так:



(3.91)

Бачимо, що в атомі флуору є тільки один неспарений електрон. Тому флуор одновалентний.

Неон. Електронна будова атома і розподілення електронів по квантових комірках відбувається так:



(3.92)

В атомі неону немає неспарених електронів. Неон, подібно до гелію, не утворює молекул з іншими атомами; його валентність дорівнює нулю. Для збудження атома Ne потрібна дуже велика енергія, бо збудження пов'язане з переходом електронів на новий електронний шар.

Проведений огляд валентності елементів другого періоду дозволяє зрозуміти причину досить великої відмінності цих елементів від всіх інших елементів періодичної системи. Відмінність нальсильніше представлена у трьох елементів – нітрогену, кисню і флуору. Крім особливостей, обумовлених малим радіусом атомів та іонів, відмінності даних елементів пов'язані також із тим, що у них зовнішні електрони знаходяться на другому шарі, в якому є тільки чотири квантові комірочки. Ось чому дані елементи не можуть проявляти високі валентності, які відомі для їх аналогів по групі.

Уявлення Гейтлера і Лондона про механізм утворення хімічного зв'язку виявилися надзвичайно продуктивними і послужили основою для пояснення і наближеного розрахунку зв'язку більш складних молекул. Ці уявлення були розвинуті в теорію хімічного зв'язку, яка отримала назву *методу валентних зв'язків* (скорочене позначення ВЗ). Значний вклад в створення і розвиток методу валентних зв'язків був зроблений Слейтером і Полінгом (США). Основні положення методу валентних зв'язків такі:

1. Одинарний хімічний зв'язок утворюють два електрони з протилежними спінами, що належать двом атомам. При цьому відбувається перекривання хвильових функцій електронів, між атомами виникає зона із значною електронною густиною. Це приводить до зменшення енергії системи, тобто до утворення хімічного зв'язку.

2. Зв'язок розташовується в тому напрямі, в якому можливість перекривання хвильових функцій електронів, що утворюють зв'язок, є найбільша.

3. З двох орбіталей атома більш міцний зв'язок утворює та, яка сильніше перекривається орбіталлю другого атома.

Метод валентних зв'язків дає теоретичне [1] обґрунтування утворення хімічного зв'язку. Квантово-механічне пояснення напрямку хімічного зв'язку ґрунтується на врахуванні форми різних орбіталей. Розглянемо приклади, які дозволяють зрозуміти у загальному вигляді суть справи. Почнемо з молекули H_2O і NH_3 .

Молекула H_2O складається із атома кисню і двох атомів гідрогену. Атом кисню має два неспарених $2p$ -електрони, які займають дві орбіталі, розміщені під кутом 90° . Атоми гідрогену мають $1s$ -електрон. На рис. 50 показані хвильові функції неспарених електронів у атомах кисню і гідрогену, при наближенні атома гідрогену з електроном, спін якого направлений протилежно спіну одного із неспарених $2p$ -електронів атома кисню. Ці електрони складають загальну електронну оболонку, що зв'язує атоми кисню і гід-

рогену. При цьому кут між зв'язками має бути близьким до кута між оболонкою p -електронів. Але кут між зв'язками у молекулі води рівний $104,5^\circ$ [10].

Очевидно, що зв'язок О-Н є полярним ковалентним зв'язком. Електрони сильніше відтягнуті від атому оксигену. У результаті цього у атомі гідрогену з'являється деякий позитивний заряд. Відштовхування цих зарядів призводить до збільшення кута між зв'язками.

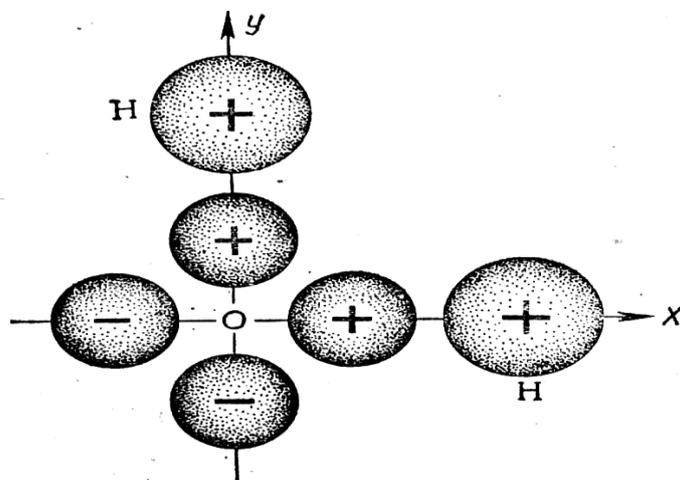


Рис. 50. Хвильові функції неспарених електронів у атомах О і Н.

Електрони, що належать двом зв'язкам О-Н, у молекулі води мають однаково направлені спіни. Це призводить до появи сил відштовхування.

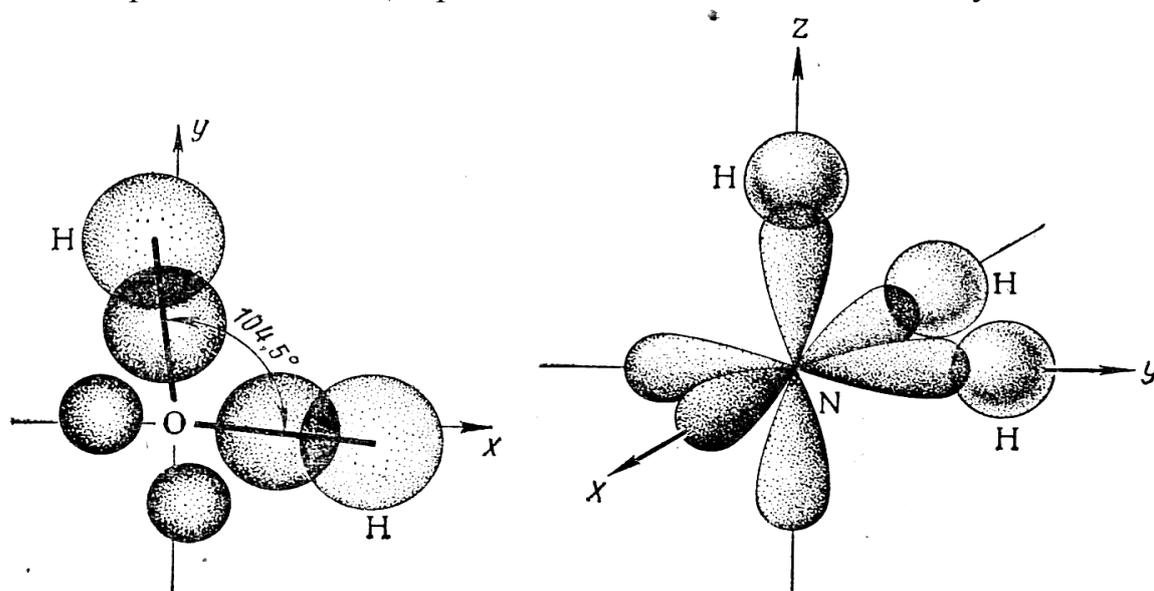


Рис. 51. Перекривання хвильових функцій електронів у молекулах H_2O і NH_3 .

Вплив показаних факторів буде меншим у молекулі сірководню H_2S . У цій сполучі зв'язок менш полярний і відстань між атомами більша. Кут між зв'язками H_2S менший і становить 92° , а у H_2Se рівний 91° .

Аналогічно може бути знайдена структура молекули аміаку. Атом нітрогену має три неспарених $2p^3$ -електрони, орбіталі яких розкладені у трьох взаємноперпендикулярних напрямках. Отже, за методом валентних зв'язків три зв'язки N-H повинні розміститись під кутом 90° один до одного. Молекула NH_3 повинна мати форму піраміди з атомом нітрогену на вершині (рис. 51).

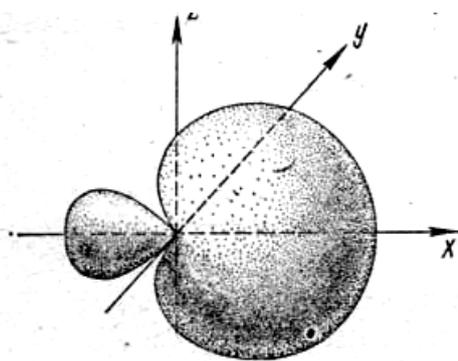


Рис. 52. Поверхня гібридної хвильової функції

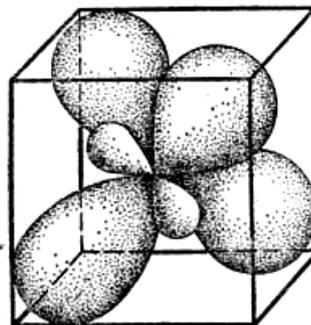


Рис. 53. Просторове розміщення гібридних електронних оболонок атома карбону.

Експериментальне значення кута між зв'язками у молекулі NH_3 рівне $107,3^\circ$. Зробимо висновок, що зв'язки із $3p^3$ -орбіталями, якщо не брати до уваги вільної електронної пари атома нітрогену, могли би розташовуватися один до одного під кутом 90° .

Більш складна ситуація з атомом карбону [11]. Атом карбону у збудженому стані володіє чотирма неспареними електронами – одним $2s^1$ -електроном і трьома $2p^3$ -електронами. Зв'язок з p -електроном повинен бути більш щільним, бо він більш витягнутий від ядра.

Сейтлер і Полінг показали, що у розрахунку хімічного зв'язку є декілька різних орбіталей. Якщо вони близькі і не сильно відрізняються за енергією, то їх можна замінити однаковою кількістю змішаних орбіталей, що називаються *гібридними*. Хвильова функція гібридних орбіталей складається із хвильової функції розглянутих електронів, помножених на деякі коефіцієнти. Так, при наявності чотирьох зв'язків атома карбону гібридні хвильові функції електронів карбону, що виражаються співвідношенням (3.93):

$$\Psi_{\text{гібр.}} = a\psi_s + b\psi_{px} + c\psi_{py} + d\psi_{pz} \quad (3.93)$$

Величини коефіцієнтів a , b , c і d знаходять із умов нормування та інших математичних вимог. Ці коефіцієнти можуть бути як позитивні, так і негативні.

Гібридні хвильові функції є невеликими по одну сторону від ядра і великими по другу сторону ядра. Поверхня гібридизованої функції атома карбону показана на рис. 54.

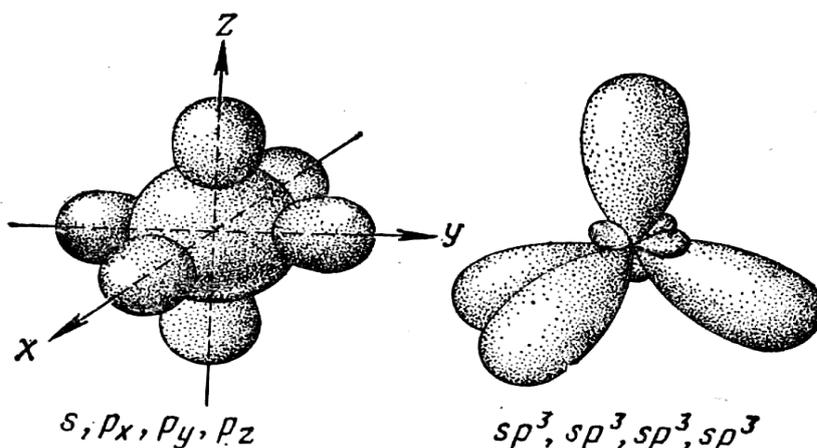


Рис. 54. Схема перерозподілу електронної щільності при гібридних орбіталях атома карбону.

Чотири гібридні орбіталі атома карбону розміщені під кутом $109,5^\circ$, направлені до вершин тетраедра, у центрі якого знаходиться карбон. На рис. 53. показана форма електронної оболонки для гібридних орбіталей атома карбону.

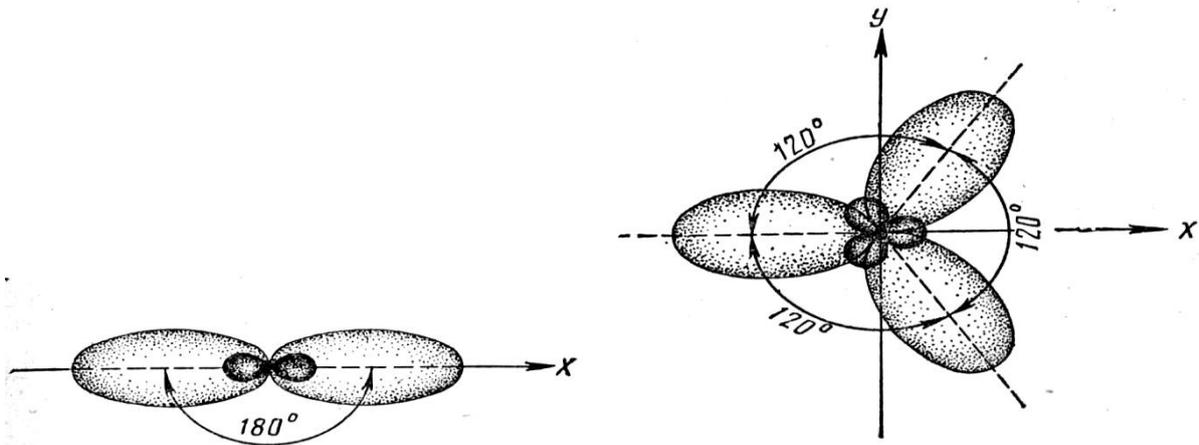


Рис. 55, 56. Розміщення електронних оболонок при sp -гібридизації і sp^2 -гібридизації.

Як видно із рис. 55 і 56 гібридна орбіталь сильно втягнута в одну сторону від ядра. Це обумовлює більш сильне перекривання таких орбіталей з орбіталами електронів, що належать іншим атомам. У відповідності з трьома положеннями методу валентних зв'язків це призводить до утворення сильнішого зв'язку. Тому гібридизація характерна для стійких молекул.

Таким чином, при створенні з'єднання різних орбіталей електронів атома гідрогену утворюється одна s -орбіталь і три p -орбіталі. Вони перетворюються у чотири однакові гібридні sp^3 -орбіталі. Це пояснюється рівнозначністю чотирьох зв'язків карбонного атома у з'єднаннях CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

Гібридизація орбіталей валентних електронів характерна не тільки для з'єднання карбону. Необхідність у використанні поняття гібридизації виникає, коли декілька зв'язків створюються електронами, які у атомах належать різним оболонкам. Вони не дуже сильно відрізняються за енергією.

Як видно із рис. 55 і 56 гібридна орбіталь сильно втягнута в одну сторону від ядра. Це обумовлює більш сильне перекривання таких орбіталей з орбіталами електронів, що належать іншим атомам. У відповідності з трьома положеннями методу валентних зв'язків це призводить до утворення сильнішого зв'язку. Тому гібридизація характерна для утворення стійких молекул.

Таким чином, при створенні з'єднання різних орбіталей електронів атома гідрогену утворюється одна s -орбіталь і три p -орбіталі. Вони перетворюються у чотири однакові змішані гібридні sp^3 -орбіталі. Це пояснює рівнозначність чотирьох зв'язків атома карбону у з'єднаннях CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ і інших органічних сполуках.

Гібридизація орбіталей валентних електронів характерна не тільки для з'єднання карбону. Необхідність у використанні поняття гібридизації виникає, коли декілька зв'язків створюються електронами, які у атомах належать різним оболонкам. Вони не дуже сильно відрізняються за енергією.

Гібридизація одної s -орбіталі і одної p -орбіталі sp -гібридизація, відбувається при створенні галогенідів берилію, а також цинку і ртуті. Атоми цих елементів у нормальному стані мають на зовнішньому шарі два спарені s -електрони. У результаті збудження один із s -електронів переходить у p -стан. При цьому з'являються два неспарені електрони, один з яких s -електрон, а другий p -електрон. При виникненні хімічного зв'язку ці дві різні орбіталі перейдуть у дві однакові гібридні орбіталі, напрямлені під кутом 180° один до одного. Тут два зв'язки мають протилежні напрямки.

Експериментальне визначення структури молекул BeX_2 , ZnX_2 , CdX_2 , HgX_2 (X -галоген) показало, що ці молекули є лінійними, і два зв'язки металу з атомом галогену мають однакову довжину.

Гібридизація одної s -і двох p -орбіталей має місце при створенні з'єднань бору. Збуджений атом бору володіє трьома неспареними електронами. Як показують експериментальні дослідження, молекули атома бору створюють такі сполуки: BX_3 (X -галоген), $B(CH_3)_3$ -триметилбор, $B(OH)_3$ -борна кислота. При цьому три зв'язки бору у вказаних молекулах мають однакову довжину і розміщені під кутом 120° один до одного.

Цей результат показує використання квантово-механічних представлень у порівнянні зі старою структурною теорією. З точки зору цієї теорії між зв'язками у з'єднаннях немає великої різниці. Але перша молекула плоска, а друга має форму піраміди з атомом нітрогену на вершині. Як видно, квантово-механічна теорія будови хімічного зв'язку дає чітке пояснення цього факту. Таким чином, квантова хімія створює нову систему понять, дає нову хімічну мову, яка доповнює і розвиває положення теорії хімічної будови А. М. Бутлерова.

Гібридизація однієї s -і трьох p -орбіталей пояснює валентність атома карбону. Створення sp^3 -гібридних зв'язків характерне також і для аналогів карбону-кремнію і германію. Валентність цих елементів також має тетраедричну напрямленість.

Аналогічно за допомогою поняття про sp^3 -гібридизацію пояснюється структура молекули NH_3 . Валентні електрони атома нітрогену займають чотири sp^3 -гібридні орбіталі. На трьох із них розміщено по одному електрону. Ці орбіталі створюють зв'язки з атомами карбону. Четверта орбіталь зайнята двома вільними електронами, не утворюватиме хімічний зв'язок, але буде гібридною.

Вклад неподіленої пари електронів у дипольний момент молекули можна показати порівнянням величини μ для NH_3 і NF_3 . Структура цих молекул аналогічна. Зв'язок $N-F$ більш полярний, ніж зв'язок $N-H$. Валентні кути $H-N-H$ у молекулі NH_3 повинні бути рівні $109,5^\circ$, що близько до експериментальних $107,3^\circ$. Відхилення кута між зв'язками від цієї величини у аналога аміаку PH_3 , AsH_3 і SbH_3 обумовлені тими ж причинами, що і для аналогів H_2O [11]

3.4.4. Одинарні, подвійні і потрійні зв'язки. Обговорення даного питання зручно почати з розгляду зв'язків у молекулі N_2 .

Атом нітрогену, що має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^3$, має три p -орбіталі, розташовані по взаємно перпендикулярних напрямках – по осях x , y , z .

Припустимо, що два атоми азоту наближаються один до одного, рухаючись в напрямку осі y . Тоді при достатньому зближенні дві $2p_y$ -орбіталі перекриваються, утворюючи спільну електронну хмару, розташовану вздовж осі, що з'єднує ядра атомів. Зв'язок, утворений електронною хмарою, який має максимальну густину на лінії, що з'єднує центри атомів, називається σ -зв'язком.

Поглянемо, що буде відбуватися з іншими неспареними електронами атомів азоту. На рис. 57 зображені поверхні хвильових функцій $2p_z$ -електронів атома нітрогену. Як видно, хвильові функції перекриваються, але це перекривання має інший вигляд, ніж те, яке відбувається при утворенні σ -зв'язку. В даному випадку утворюються дві області перекривання, які розташовані по обидва боки від лінії, що з'єднує ядра атомів. При цьому площина, що проходить через координати z і y , є площиною симетрії областей перекривання. Очевидно, що $2p_x$ -електрони атомів нітрогену утворюють інший π -зв'язок, який розташований біля площини, яка проходить через координати y і x [14]. Таким чином, у молекулі нітрогену є три хімічні зв'язки, але вони неоднакові: один із них σ -зв'язок, а два інших π -зв'язки.

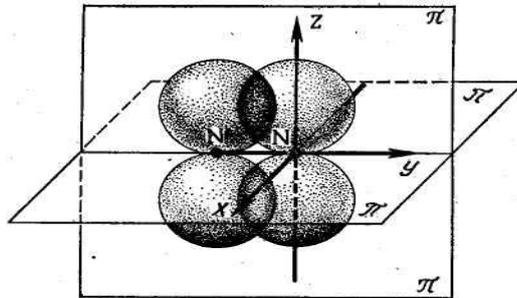


Рис. 57. Утворення хімічного зв'язку в молекулі N_2 .

Розглянемо тепер хімічний зв'язок деяких сполук карбону. Електронна хмара σ -зв'язку, розташована вздовж осі, яка сполучає центри атомів, має циліндричну симетрію відносно цієї осі. Поворот одного із атомів навколо даної осі не змінює розподіл електронної густини у σ -зв'язку, і, отже, його можна здійснити, не розриваючи і не деформуючи даний зв'язок. Це пояснюється давно відомим хімікам фактом можливості вільного обертання атомів навколо одинарного зв'язку C-C, що зумовлює відсутність цис-транс-ізомерії у похідних метану та інших органічних сполуках з одинарним зв'язком між атомами карбону.

Розглянемо тепер зв'язок у молекулі етилену C_2H_4 . Розгляд різних можливих варіантів утворення зв'язків у даній молекулі показує, що найбільше перекривання орбіталей (а отже, система з найменшою потенціальною енергією) виникає, коли одна s -орбіталь і дві p -орбіталі атомів гідрогену утворюють змішуванням три sp^3 -гібридні орбіталі, а третя – p -орбіталь залишається "чистою". Така схема утворених зв'язків показана на рис. 58.

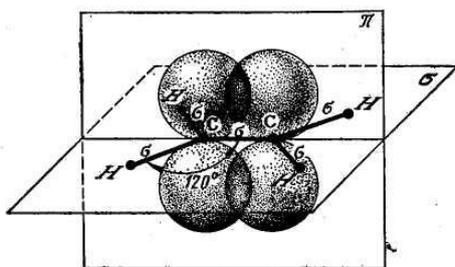
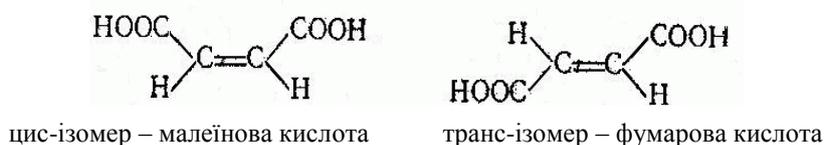


Рис. 58. Утворення хімічного зв'язку в молекулі етилену.

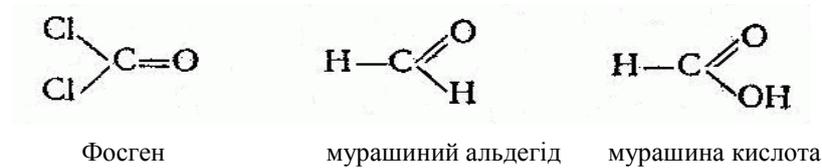
Як нам уже відомо, при sp^2 -гібридизації електронні хмари розташовані в одній площині під кутами 120° одна до одної. Ці гібридні орбіталі утворюють три σ -зв'язки – один зв'язок C-C і два зв'язки C-H, які лежать в одній площині під кутами 120° . Експериментальні дослідження показали, що молекула C_2H_4 дійсно має плоску будову. Очевидно, що р-орбіталі, які залишилися негібридизованими, утворюють π -зв'язок. Враховуючи те, що електрони з різними зв'язками прагнуть уникати один одного, то π -зв'язок розташовується у площині, яка перпендикулярна площині, в якій лежить σ -зв'язок. Таке розташування відповідає мінімальній енергії молекули, тобто її стабільному стану.

Таким чином, два зв'язки між атомами карбону у молекулі етилену неоднакові: один із них π -зв'язок, а інший – σ -зв'язок. Це пояснює особливості подвійного зв'язку в органічних сполуках. Перекривання орбіталей у випадку утворення π -зв'язку між атомами вуглецю менше, і зони із підвищеною електронною густиною лежать далі від ядер, ніж при утворенні σ -зв'язку. У зв'язку з тим, що міцність π -зв'язку між атомами вуглецю у порівнянні з σ -зв'язком менша від енергії одинарного зв'язку C-C, тому утворення із подвійного зв'язку двох одинарних σ -зв'язків призводить до виграшу енергії, що і пояснює ненасичений характер органічних сполук із подвійним зв'язком. π -зв'язок на відміну від σ -зв'язку не володіє циліндричною симетрією відносно осі, яка з'єднує центри атомів. Тому поворот одного із атомів навколо даної осі призведе до зміни конфігурації електронних хмар. Як видно із рис. 58, при повороті атома на 90° π -зв'язок розірветься (σ -зв'язок при цьому залишиться без змін). Оскільки розрив π -зв'язку потребує значних затрат енергії, то вільне обертання навколо зв'язку C-C у молекулі C_2H_4 неможливе; це, як відомо, проявляється в існуванні цис-транс-ізомерії похідних етилену. З іншого боку, при значному енергетичному впливі на молекулу (наприклад, при нагріванні речовини) можливий розрив π -зв'язку, поворот одного із атомів карбону навколо σ -зв'язку на 180° і вторинне утворення π -зв'язку. У результаті цього відбувається перетворення цис-ізомеру на транс-ізомер. Подібні факти широко відомі. Наприклад, при нагріванні цис-ізомер – малеїнова кислота перетворюється у транс-ізомер – фумарову кислоту (3.94):



(3.94)

sp^2 -гібридизація, яка визначає напрям хімічних зв'язків в етилені, має місце також і в інших молекулах, де атом карбону зв'язаний із трьома іншими атомами або групами. Наприклад у сполуках (3.95):



(3.95)

Зв'язки такого атома карбону розташовані в одній площині, і кут між ними близький до 120° . На рис. 59 схематично показано розташування зв'язків у молекулі ацетилену $\text{HC}\equiv\text{CH}$. У даному випадку тільки два електрони карбону утворюють гібридні орбіталі – проходить sp -гібридизація.

Дві sp -гібридні орбіталі розташовуються під кутом 180° одна відносно одної. Ці орбіталі утворюють σ -зв'язок між атомами карбону і зв'язки $\text{C}-\text{H}$. Молекула C_2H_2 має лінійну структуру. Дві p -орбіталі атома карбону, які залишилися негібридизованими, розташовуються одна відносно одної під кутом 90° . Ці орбіталі утворюють два π -зв'язки, електронні хмари яких розташовуються біля двох взаємно перпендикулярних площин.

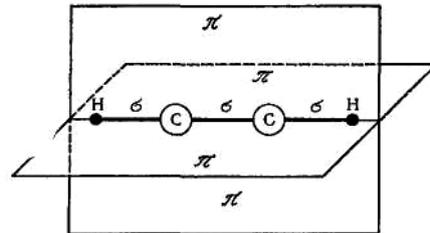
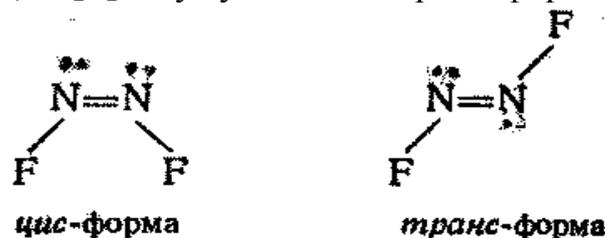


Рис. 59. Утворення хімічного зв'язку в молекулі ацетилену.

Внаслідок того, що валентності атомів карбону, які не беруть участі в утворенні потрійного зв'язку, напрямлені під кутом 180° , для сполук карбону із потрійним зв'язком на відміну від сполук з подвійним зв'язком неможлива цис-транс-ізомерія.

Не слід думати, що для сполук загальної форми A_2B_2 цис-транс-ізомерія у принципі неможлива. Все залежить від природи хімічного зв'язку. Так, дифтордіазин (3.96), N_2F_2 існує у двох ізомерних формах:



(3.96)

У даному випадку молекула нелінійна, а зв'язок між атомами нітрогену подвійний, тому вільне обертання навколо такого зв'язку неможливе. Ці фактори обумовлюють існування цис-транс-ізомерії [15].

Зв'язки С–Н в ацетилені, утворені sp -гібридними орбіталями, сильно відрізняються за своїми властивостями від зв'язків С–Н у насичених вуглеводнях, які виникають із sp^3 -орбіталей. Так, наприклад, гідроген в ацетилені доволі легко заміщується на метал, наприклад, при пропусканні C_2H_2 у розчини, які містять Cu^+ , випадає осад ацетилініду міді Cu_2C_2 .

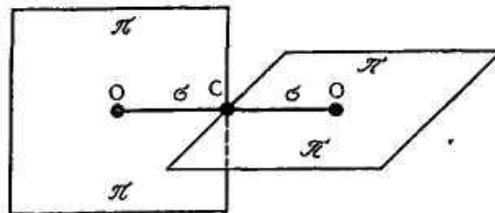
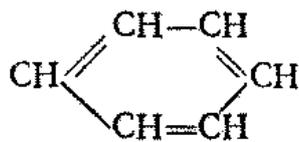


Рис. 60. Утворення хімічного зв'язку в молекулі CO_2

sp -гібридизація має місце також у молекулі двооксиду карбону CO_2 (рис. 60). Дві sp -гібридні орбіталі карбону утворюють два σ -зв'язки із атомами оксигену, а ті p -орбіталі вуглецю, що залишилися негібридизованими, дають із двома p -орбіталями атомів оксигену π -зв'язки, які розташовуються перпендикулярно один до одного. Це пояснює лінійну будову молекули CO_2 .

Особливий вид хімічного зв'язку є в молекулі бензолу (3.97):



(3.97)

Тут кожен атом карбону з'єднаний із трьома атомами – двома атомами С і одним атомом Н. Як і при утворенні етилену та інших розглянутих вище молекул, у яких атоми карбону мають трьох сусідів, у даному випадку проходить sp^2 -гібридизація. Три гібридні орбіталі утворюють три σ -зв'язки – два з атомами С і один з Н, які розташовані в одній площині під кутами 120° . Цим пояснюється плоска будова молекули C_6H_6 , яка має форму правильного шестикутника. Орбіталі негібридизованих p -електронів в C_6H_6 , так, як і в C_2H_4 , розташовані перпендикулярно до площини молекули. На рис. 61 показані поверхні хвильових функцій p -електронів атомів вуглецю у молекулі бензолу. Як видно, кожна p -орбіталь перекривається з іншими p -орбіталями із двох боків. Ми знаємо, що перекривання орбіталей дає можливість електронам бути біля обох атомів. Оскільки у молекулі C_6H_6 всі p -орбіталі перекриваються одна з одною, кожен p -електрон у цій молекулі може бути біля будь-якого із атомів карбону.

π -зв'язки у молекулі бензолу однаково зв'язують всі атоми карбону. При цьому неможливо сказати, яким атомам належить кожна із пар електронів, що утворюють π -зв'язки у молекулі C_6H_6 . У даній молекулі π -зв'язки є делокалізованими. π -електрони у молекулі C_6H_6 пересуваються вздовж кільця атомів гідрогену, не зустрічаючи опору, схожого на той, який відбувається у деяких металах при дуже низьких температурах, коли виникає явище надпровідності.

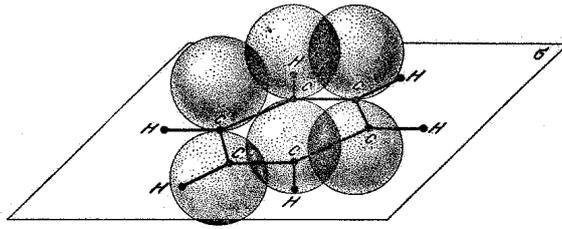
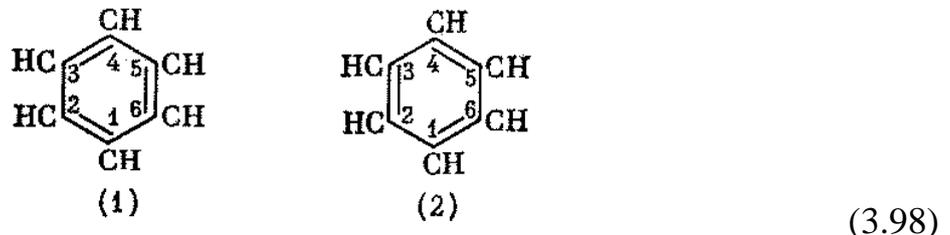


Рис. 61. Утворення хімічного зв'язку в молекулі бензолу.

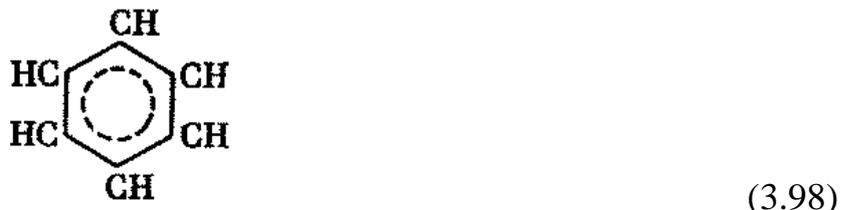
Можливо, рух електронів у молекулі C_6H_6 біля всіх атомів карбону призводить до зменшення їх кінетичної енергії, а отже, до збільшення міцності зв'язку. Це дає пояснення хімічним властивостям бензолу, який значно менше реакційно здатний до приєднання, ніж етилен та інші ненасичені вуглеводні.

Делокалізацією електронів пояснюють також властивості похідних бензолу. При заміні одного із атомів гідрогену у молекулі C_6H_6 на будь-яку групу остання збільшує ймовірність потрапляння наступного замісника в одне із можливих положень – орто-, мета- або пара-. Велика взаємна дія декількох функціональних груп в ароматичних сполуках пояснюється поширенням збурення електронної хмари біля атомів карбону на все бензольне кільце. Завдяки делокалізації валентних електронів досить стабільними є вільні радикали похідних бензолу [15].

Оскільки π -зв'язки у молекулі C_6H_6 є делокалізованими, очевидно, що структурні формули із подвійними зв'язками не відображають реальної електронної будови цієї молекули. Справжня будова молекули C_6H_6 є проміжною між двома варіантами, які виражаються наступними структурними формулами (3.98):



Оскільки три пари π -електронів, які у структурній формулі позначаються рисками, розподілені рівномірно між всіма атомами карбону, то зображенням C_6H_6 , яке найбільше відповідає дійсності, виглядає так (3.98):



Тут пунктиром показані делокалізовані π -зв'язки. Цікаво, що до висновку про делокалізованість подвійних зв'язків у молекулі C_6H_6 і доцільності виразу її будови щойно наведеною формулою німецький хімік Тіле прийшов ще у 1899 р. (тобто задовго до розробки квантово-механічної теорії хімічного зв'язку) на основі аналізу поведінки бензолу у різних реакціях.

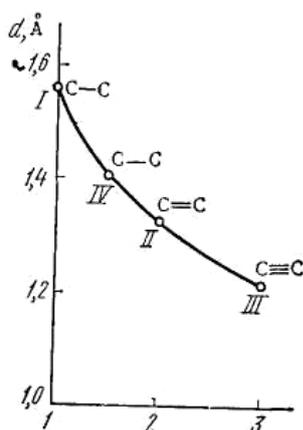
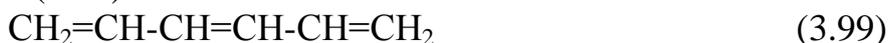


Рис. 62. Залежність довжини зв'язку від його кратності.

Про те, що зв'язки у молекулі C_6H_6 за своїм характером є проміжними між одинарними і подвійними, свідчить той факт, що, як видно із рис. 62, їх довжина дорівнює $1,40 \text{ \AA}$ і лежить посередині між довжинами одинарного та подвійного зв'язку, які складають відповідно $1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$ і $1,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Утворення делокалізованих електронних пар характерно не тільки для молекули бензолу, але і для багатьох інших органічних молекул, де у вуглецевому ланцюжку розташовані поряд декілька атомів вуглецю, кожен із яких має хоча би по одному електрону, що бере участь в утворенні π -зв'язку. Наприклад 1,3,5-гексатрієн (3.99)



У цій структурі, яка наведена у традиційному написанні, подвійні зв'язки чергуються з одинарними. Як і в молекулах C_6H_6 , хмари негібризованих p -електронів всіх атомів карбону у такій системі зв'язків перекриваються, і електрони можуть вільно пересуватися вздовж ланцюга цих атомів.

Як вже вказувалося вище, рух π -електронів у системі спряжених подвійних зв'язків схожий на рух частинок у одновимірному потенціальному ящику. За допомогою цієї простої квантово-механічної моделі у багатьох випадках може бути достатньо точно розрахований спектр сполук, які містять спряжені подвійні зв'язки.

Як вже відзначалося, ні перша (1), ні друга (2) структурні формули бензену (валентні схеми) не відображають властивостей бензолу, тобто не відповідають дійсній будові його молекули. Нехай цим структурам відповідають хвильові функції ψ_1 і ψ_2 . Ні функція ψ_1 , ні ψ_2 , кожній із яких відповідають локалізовані зв'язки, не описують молекулу бензолу, яка характеризується наявністю делокалізованих π -зв'язків. Найкращим наближенням буде лінійне поєднання ψ_1 і ψ_2 . (3.100).

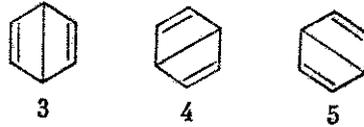
$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (3.100)$$

Кожному доданку у змішаній хвильовій функції ψ відповідає насичена (незбуджена) структура (1) або (2).

Через те, що насичені структури (1) і (2) відрізняються тільки перестановкою одинарних і подвійних зв'язків, то $c_1=c_2$, функції ψ відповідає най-

менше значення енергії, тобто ми наближаємося до результатів точного розв'язання рівняння Шредінгера.

Результат стане ще точнішим, якщо замість двох внести у розрахунок п'ять валентних схем, додавши до (1) і (2) наступні три (структурні формули Дюара) (3.101):



(3.101)

У цьому випадку змішана хвильова функція матиме вигляд (3.102):

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5, \quad (3.102)$$

де ψ_3 , ψ_4 і ψ_5 – хвильові функції для схем із діагональними зв'язками. З цього випливає, що $c_3=c_4=c_5$. Енергія електронних станів, які відповідають структурам (3), (4) і (5), вища, ніж у структур (1) і (2) (так як у структур Дюара один із π -зв'язків слабший за інші). Тому їх вклад у величину ψ буде менший, ніж вклад перших двох структур. Це означає, що у першому наближенні можна не приймати до уваги ψ_3 , ψ_4 і ψ_5 , обмежуючись ψ_1 і ψ_2 .

Розглянутий на прикладі бензолу спосіб розрахунку хімічного зв'язку у молекулах отримав назву методу накладання валентних схем (теорія резонансу). Для цього випадку використовуються хвильові функції виду (3.103):

$$\psi = \sum c_i\psi_i \quad (3.103)$$

Причому кожному доданку ψ_i відповідає певне розташування зв'язків у молекулі. За допомогою варіаційного методу можна вирахувати енергію молекули. Кожна ψ_i входить із тим більшим коефіцієнтом c_i (або, як прийнято говорити, з тим більшою “вагою”), чим менша енергія відповідної їй структури.

Зрозуміло, що метод накладання валентних схем використовує різні варіанти представлення хвильової функції електронів у молекулі. Наприклад, для C_6H_6 точним є тільки математичний прийом. Дійсний розподіл електронної густини у молекулі, яка знаходиться у даному енергетичному стані, доволі стабільний і жодних змін у ньому не відбувається. Тому неправильно було б вважати, що бензол містить суміш молекул, які знаходяться у п'яти різних станах, або що структура молекул, яка визначає властивості цієї сполуки є накладанням (резонансом) п'яти реально існуючих структур. Накладання валентних схем не можна вважати фізичним явищем. Це спосіб квантово-механічного розгляду станів електронів, рух яких не локалізовано біля певної пари атомів. Даний прийом використовується тільки в методі валентних зв'язків і не фігурує у іншій квантово-механічній теорії – методі молекулярних орбіталей, який ми розглянемо далі.

Тому було б неправильно казати про те, що накладання структур стабілізує молекулу, обумовлює її властивості і навіть існування (причому за окремі властивості відповідальні) окремих насичених структур.

Проведення розрахунків за допомогою методу валентних схем для складних молекул пов'язане із великими математичними обрахунками. Якщо n

– число делокалізованих електронів у молекулі, то число незалежних валентних схем, які слід враховувати у розрахунку, буде рівним (3.104):

$$n!/[n/2!(n/2)!]. \quad (3.104)$$

Тому, наприклад, для нафталіну (3.105) число незалежних валентних схем буде дорівнювати 42, а для антрацену – 429



Нафталін



Антрацен

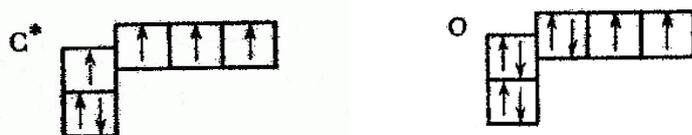
(3.105)

Розрахунок у таких випадках дуже важкий і не може бути виконаний без великого числа наближень, що різко знижує достовірність отриманих результатів.

У період “захоплення” теорією резонансу (40-50-і роки ХХ ст.) багато хіміків без будь-яких квантово-механічних обґрунтувань вибирали із валентних схем ті, котрі, як вони вважали, найбільш відповідають властивостям даної речовини, і стверджували, що хімічна поведінка речовини визначається даною структурою. Природно, що для пояснення деяких реакцій однієї і тієї ж речовини доводилось користуватися одними валентними схемами, а для інших – зовсім іншими. Це часто призводило до плутанини і непорозумінь.

Різко зростаюча зі збільшенням числа атомів складність розрахунків за методом валентних зв'язків стала однією із причин, які викликали посилену розробку інших способів квантово-механічного трактування хімічного зв'язку [15].

3.4.5. Донорно-акцепторний зв'язок. Розглянемо тепер хімічний зв'язок у молекулі оксиду вуглецю СО. Розподіл електронів по квантових комірках у збудженому атомі карбону і в атомі оксигену такий (3.106):



(3.106)

Можливе утворення двох хімічних зв'язків – в атомі оксигену є два неспарених електрони. Проте при “переході” одного електрона від оксигену до карбону в утворених іонах C^- і O^+ буде по три неспарених електрони (3.107):



(3.107)

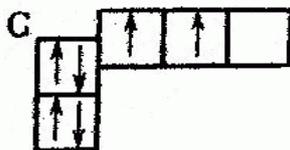
Ці іони мають таку ж електронну конфігурацію, як атом нітрогену. При з'єднанні іонів C^- і O^+ виникає потрійний зв'язок. Очевидно, що потрійний зв'язок більш міцний, ніж подвійний; його утворення приведе до стану із більш

низькою потенціальною енергією. Тому можна очікувати, що в молекулі CO утворюється саме цей зв'язок, фізичні властивості нітрогену і оксиду карбону дуже близькі.

Властивості оксиду карбону (CO) і нітрогену N₂

	CO	N ₂
Між'ядерна відстань, Å	1,13	1,09
Силова стала, дин/см	18,7*10 ⁵	22,4*10 ⁵
Енергія іонізації, еВ	14,1	15,6
Енергія розриву зв'язку, ккал/моль	256	225
Температура плавлення, К	66	63
Температура кипіння, К	83	78
Густина у рідкому стані, г/см ³	0,793	0,796

Можливий дещо інший хід роздумів, який приводить до того ж результату. Незбуджений атом карбону має два неспарені електрони (3.108):



(3.108)

Вони можуть утворювати дві спільні електронні пари із двома неспареними електронами атома оксигену. Проте два неспарені *p*-електрони у атомі кисню можуть утворювати третій хімічний зв'язок, оскільки в атомі карбону є одна незаповнена квантова комірка, яка може приймати цю пару електронів. *Хімічний зв'язок, обумовлений парою електронів, які належать до моменту утворення зв'язку тільки одному із атомів, називається донорно-акцепторним зв'язком.* Для позначення цього типу зв'язку використовують також терміни *семіполярний і координаційний зв'язок.* Атом, який надає електронну пару, називають *донором*, а атом, який приймає цю пару електронів – *акцептором.* Зміщення електронної пари до одного із атомів робить цей зв'язок полярним. Цим пояснюється походження терміну *семіполярний* (наполовину полярний).

У формулах донорно-акцепторний зв'язок позначається знаками + і – у відповідних атомів $C \equiv O^+$, які показують, що електронна пара зміщується до одного із атомів, або стрілкою $C \leftarrow O$, яка також показує зміщення електронної пари.

Слід відзначити, що наведена схема хімічного зв'язку у молекулі CO є тільки першим наближенням. Перехід однієї електронної пари атома кисню у спільне володіння з атомом вуглецю повинен би зробити молекулу сильно полярною. Проте дипольний момент CO дуже малий, він дорівнює 0,12 D. У рамках наведеної схеми це можна пояснити деяким зміщенням електронних пар до атома оксигену.

Розглянемо ще декілька прикладів молекул, які містять донорно-акцепторний зв'язок.

3.4.6. Зв'язок в електроннедефіцитних молекулах [1]. Існують молекули, у яких менше електронів, ніж це необхідно для утворення двоелектронних зв'язків. У якості прикладу розглянемо молекулу диборану B₂H₆.

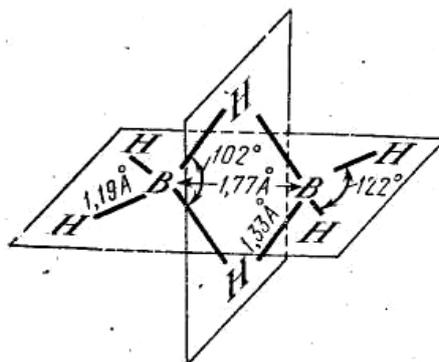
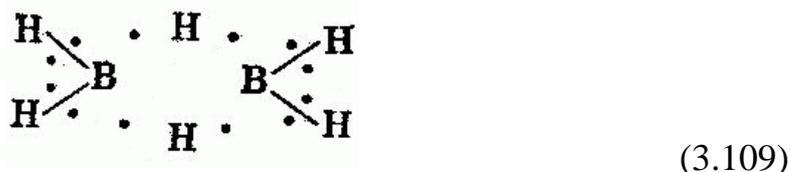
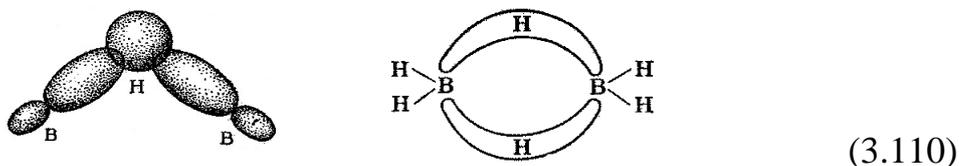


Рис. 63. Будова диборану.

Здавалося б, вона повинна мати структуру подібну до етану C_2H_6 . Проте на відміну від молекули C_2H_6 у B_2H_6 тільки 12 валентних електронів. Експериментальні дані свідчать, що у даній молекулі атоми водню нерівноцінні: чотири із них легко заміщуються (наприклад, на групи CH_3), а заміщення інших двох пов'язано із розпадом молекули (наприклад, на дві молекули $B(CH_3)_3$). Про нерівноцінність атомів гідрогену у B_2H_6 свідчать і результати вивчення її ядерного магнітного резонансу. Тому можна приписати диборану таку структуру (3.109):



Тут є чотири двоелектронні кінцеві BH -зв'язки. Інші чотири електрони об'єднують радикали BH_2 за допомогою водневих місточків, які лежать у площині, яка перпендикулярна до площини розташування атомів борув радикалах BH_2 . Таким чином, навколо кожного атома бору формується спотворений тетраедр. Так формуються так звані “бананові” зв'язки електронodefіцитних молекул B_2H_6 (3.110):



Сполуки із дефіцитом електронів є їх акцепторами. Тому, наприклад, при взаємодії B_2H_6 із калієм за рахунок електрона останнього проходить утворення боранату калію $K_2B_2H_6$, у результаті чого всі зв'язки стають двоелектронними.

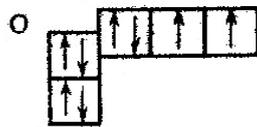
Прикладами електронodefіцитних молекул можуть служити $Al_2(CH_3)_3$, $Be_2(CH_3)_4$ та інші.

3.4.7. Метод молекулярних орбіталей. Розглянутий вище метод валентних зв'язків, окрім труднощів, пов'язаних із проведенням розрахунків, зустрічає випадки, коли у молекулах певну роль в утворенні хімічного зв'язку відіграють не електронні пари, а окремі електрони [15].

Можливість утворення хімічного зв'язку за допомогою одного електрона найбільш чітко видно на прикладі іонізованої молекули H_2^+ . Ця частинка була відкрита у кінці XIX ст. Дж. Томпсоном. Вона одержана при бомбардуванні молекул водню електронами. Спектроскопічні дослідження показують, що відстань між ядрами у цій частинці становить $1,06 \text{ \AA}$, а енергія зв'язку дорівнює $2,65 \text{ eV}$. Отже, це доволі міцна молекула.

У багатьох багатоатомних частинках є неспарені електрони. Тут слід згадати про вільні радикали. *Вільні радикали – це частинки, які володіють високою реакційною властивістю і містять неспарені електрони.* Неспарені електрони є також і в деяких звичайних молекулах, зокрема в тих, які містять непарне число електронів: NO , NO_2 і ClO_2 , а також в молекулі O_2 . Остання представляє особливий інтерес для теорії хімічного зв'язку.

Атом оксигену має два неспарених електрони:



(3.111)

За методом валентних зв'язків можна було б очікувати, що при поєднанні двох атомів O утворюються дві електронні пари, і неспарених електронів у молекулі O_2 не буде. Проте дослідження магнітних властивостей оксигену свідчить про те, що в молекулі O_2 є два неспарені електрони. Вчені спробували уточнити ці факти. Проте найбільш результативним став інший підхід до пояснення і розрахунку ковалентного зв'язку, який отримав назву методу молекулярних орбіталей (скорочено позначається MO). Значний вклад у створення і розробку даного методу вніс Р. Маллікен (США). Цей метод, судячи з усього, є найкращим із існуючих у наш час методів квантово-механічного трактування хімічного зв'язку.

Якщо в методі Гейтлера і Лондона розглядають хвильову функцію, яка описує рух обох електронів у молекулі H_2 одночасно, то метод молекулярних орбіталей виходить із хвильових функцій окремих електронів. У цьому методі знаходять хвильові функції 1-го, 2-го, ..., n -го електронів у молекулі: $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Таким чином, вважається, що кожен електрон у молекулі знаходиться на певній молекулярній орбіталі, яка описується відповідною хвильовою функцією. Кожній орбіталі відповідає певна енергія. На одній орбіталі можуть знаходитися два електрони із протилежно напрямленими спінами. Хвильову функцію, яка характеризує рух всіх електронів у молекулі, можна отримати, знайшовши добуток хвильових функцій окремих електронів (3.112).

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n. \quad (3.112)$$

У методі молекулярних орбіталей знаходять наближені вирази для визначення одноелектронних хвильових функцій. Є різні варіанти цього методу. В наш час дуже широко використовується спосіб, у якому молекулярні одноелектронні хвильові функції беруться як лінійні комбінації хвильових функцій електронів в атомах, із яких утворена молекула. Цей варіант методу *молеку-*

лярних орбіталей скорочено позначається як *МО ЛКАО* за початковими буквами “лінійна комбінація атомних орбіталей”.

Вираз для хвильової функції електрона у молекулі у методі *МО ЛКАО* записується у вигляді рівняння (3.113):

$$\psi_{MO} = c_1 \varphi_{AO1} + c_2 \varphi_{AO2} + \dots + c_n \varphi_{AOn}, \quad (3.113)$$

де $\varphi_{AO1}, \varphi_{AO2}, \dots$ – хвильові функції (атомні орбіталі) електронів атомів, із яких утворена дана молекула, а c_1, c_2, \dots – коефіцієнти.

Може виникнути питання, чи правомірно співставляти хвильову функцію електрона, який знаходиться у молекулі, із хвильовими функціями електронів у вільних атомах. Таке наближення не є надто грубим через дві причини. По-перше, стан електронів у молекулах не дуже сильно відрізняється від їх стану в атомах. Про це свідчить порівняно невелика зміна енергії при утворенні хімічного зв'язку. Так, повна енергія електронів у двох вільних атомів гідрогену дорівнює: $-2 \cdot 13,6 = -27,2$ еВ; а зміна енергії при утворенні молекули H_2 (енергія зв'язку) складає 4,5 еВ. Подібне співвідношення характерне і для інших молекул. Воно зумовлене тим, що утворення зв'язку порівняно несильно впливає на рух електронів біля ядер атомів, де взаємодія електронів і ядра дуже велика. По-друге, зміна електронних хмар при утворенні зв'язку вираховується за допомогою варіаційного методу визначених значень коефіцієнтів c .

Розглянемо спочатку найпростіший випадок, коли молекулярна орбіталь складається із двох атомних орбіталей однакових атомів. Тут і надалі будемо позначати молекулярні орбіталі літерою ψ , атомні – φ ; атоми позначимо цифрами 1 і 2. Таким чином,

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \quad (3.114)$$

Застосування варіаційного методу призводить до двох наборів коефіцієнтів у формулах:

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} \quad (3.115)$$

$$c_2 = -c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \quad (3.116)$$

Одержуємо два вирази для енергії електрона:

$$E_1 = (H_{11} + H_{12}) / (1 + S_{12})$$

$$E_2 = (H_{11} - H_{12}) / (1 - S_{12})$$

Тут літери H і S позначають інтеграли. Якщо наближено вважати (як це часто роблять), що $S_{12} = 0$, і позначити H_{11} і H_{12} відповідно α і β , то маємо:

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 + \varphi_2), \quad E_1 = \alpha + \beta. \quad (3.117)$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 - \varphi_2), \quad E_2 = \alpha - \beta \quad (3.118)$$

Інтеграл β , який у методі молекулярних орбіталей називається резонансним інтегралом, від'ємний, тому $E_1 < E_2$.

Таким чином, метод молекулярних орбіталей показує, що при з'єднанні двох атомів у молекулу можливі два стани електрона – дві молекулярні орбіталі

(їм відповідають функції ψ_1 і ψ). Одна має низьку енергією E_1 , а інша – високу енергією E_2 . Це можна ілюструвати діаграмою, яка представлена на рис. 64. Такі діаграми часто використовуються у методі МО. Квадрат (його часто замінюють кільцем) біля рівня енергії символізує квантову комірку – орбіталь, яка може бути зайнята одним електроном або двома електронами із протилежно напрямленими спінами. Оскільки на МО можливе перебування як двох, так і одного електрона, метод МО дозволяє оцінювати вклад у хімічний зв'язок не тільки електронних пар, але й окремих електронів.

Якщо при утворенні молекули із атомів електрон займає орбіталі ψ_1 із низькою енергією, то повна енергія системи зменшиться, виникає більш стійкий стан системи – утворюється хімічний зв'язок. Тому орбіталь ψ_1 називають зв'язуючою. Перехід електрона на орбіталь ψ_2 збільшує енергію системи, зв'язок при цьому не утворюється, навпаки, система стане менш стійкою. Таку орбіталь називають розпушуючою.

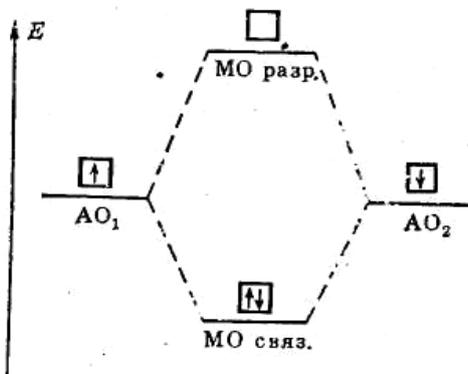


Рис. 64. Утворення зв'язуючих і розпушуючих молекулярних орбіталей із атомних.

Зв'язуюча і розпушуюча дія зумовлена видом хвильової функції молекулярних орбіталей. При додаванні атомних хвильових функцій φ_1 і φ_2 величина ψ (отже, і ψ_2) у просторі між ядрами зростає – з'являється зона високої електронної густини, яка притягує ядра і здійснює хімічний зв'язок. При відніманні φ_1 і φ_2 електронна густина між ядрами зменшується, що посилює їх відштовхування.

Атомні орбіталі можуть перекривати одна одну як по σ -, так і по π -типу; в результаті виникають σ - і π -молекулярні орбіталі. Утворення різних молекулярних орбіталей показано схематично на рис. 65.

Молекулярні орбіталі, утворенні із s -атомних орбіталей, будемо позначати σ_s ; σ -орбіталі, які виникають із p_z -атомних орбіталей, – σ_z (для двоатомних молекул прийнято вважати, що вісь z проходить через ядра атомів). π -орбіталі, утворені із p_y - і p_x -атомних орбіталей, позначимо відповідно π_y і π_x . Розпушуючі орбіталі прийнято позначати зірочкою. Часто МО позначають також, вказуючи після літер π і σ ті атомні орбіталі, із яких утворилися МО – σ_{1s} , π_{2px} тощо. Ці позначення довші, але точніші.

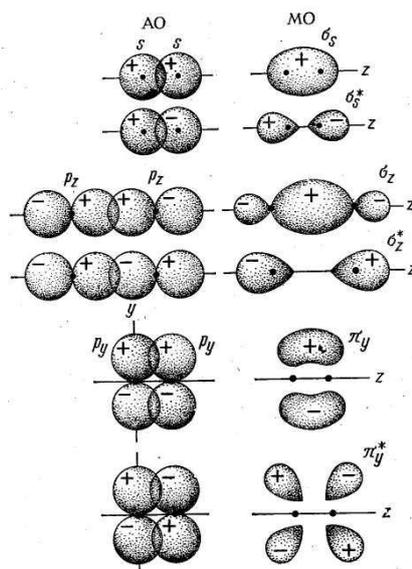


Рис. 65. Утворення молекулярних орбіталей по σ - і по π -типу із атомних.

Уявлення про існування розпушуючих станів – принципово нове положення, введене в хімію теорією молекулярних орбіталей. Метод валентних зв'язків, який можна розглядати як переклад на квантово-механічну мову теорії хімічної будови О.М. Бутлерова, вказує, що хімічний зв'язок утворюється парою електронів із протилежно напрямленими спінами. Якщо спіни електронів однаково напрямлені, зв'язок не виникає. Згідно методу МО перехід одного електрона або пари електронів із протилежними спінами на розпушуючу орбіталь не тільки не створює зв'язок, але, навпаки, веде до відштовхування атомів. Розвиток хімії дає велику кількість доказів реальності представлення про розпушуючі стани, яке стало дуже корисним у теорії хімічного зв'язку [15].

Користуванні методом МО набагато простіше, враховуючи делокалізацію електронів. У методі валентних зв'язків для цього доводиться використовувати складну і неіснуючу в дійсності побудову – метод накладання валентних схем, тоді як теорія МО у таких випадках просто використовує молекулярні орбіталі, які охоплюють зразу декілька атомів. Це значно спрощує розрахунки.

Розрахунок для молекули H_2 за методом МО ЛКАО приводить до значення $E_0 = 2,68$ еВ і $r_0 = 0,850$ Å. Перша величина дещо не відповідає експериментальним даним, але трохи дещо точніша, ніж результати теорії Гейтлера-Лондона. Використання більш досконалих, ніж ЛКАО, варіантів методу МО приводить до практично повного співпадання результатів розрахунку з експериментальними даними для молекули H_2 .

Вияснимо специфіку врахування взаємодії частинок у методах МО ЛКАО і ГЛ. згідно МО ЛКАО у стабільному стані молекула H_2 має два електрони на зв'язуючій орбіталі. Запишемо їх хвильові функції (3.119).

$$\psi(1) = (\psi_a + \psi_b)(1), \quad \psi(2) = (\psi_a + \psi_b)(2) \quad (3.119)$$

Хвильова функція ψ_{MO} , яка визначає стани обох електронів у молекулі H_2 , буде виражатися добутком $\psi(1) \psi(2)$. Провівши відповідні дії, отримаємо рівняння (3.120):

$$\psi_{MO \text{ ЛКАО}} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) \quad (3.120)$$

У теорії Гейтлера-Лондона хвильова функція електронів (3.121) для стабільного стану молекули H_2 буде:

$$\psi_{ГЛ} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (3.121)$$

Функція $\psi_{МО ЛКАО}$ відрізняється від $\psi_{ГЛ}$ двома останніми членами. Вони відповідають іонним станам молекули H_2 , коли обидва електрони знаходяться близько до ядер. Ці стани виражаються формулами H^+H^- і H^-H^+ . Така ситуація може виникати в процесі руху електронів у молекулі H_2 . Введення певних членів (із відповідними коефіцієнтами) у розрахунок Гейтлера-Лондона покращує результат. Проте у методі МО ЛКАО ці члени входять у вираз хвильової функції із тією ж вагою (з тими ж коефіцієнтами), як і інші, що не відповідає дійсності – ймовірність виникнення іонних станів мала рис. 66. Таким чином, метод МО ЛКАО переоцінює вклад іонних станів, тоді як метод Гейтлера-Лондона не приймає їх до уваги. І те й інше є причиною (хоча далеко не єдиною) відхилень результатів цих методів від даних експерименту.

При використанні методу МО ЛКАО розрахунки зазвичай проводять для визначеного, відомого із експерименту розташування атомних ядер рис. 66. Для уявно “закріпленої” у своїх рівноважних положеннях системи атомних ядер знаходять молекулярні орбіталі та їх рівні енергії. Потім “заселяють” молекулярні орбіталі електронами, враховуючи при цьому, що на кожній МО може знаходитися не більше двох електронів. При розгляді стабільного нормального стану молекули потрібно заповнювати електронами всі енергетичні рівні без пропусків у порядку зростання енергії, починаючи із найбільш низьких, наприклад при утворенні молекулярних орбіталей із π -електронів в циклічних вуглеводнях рис. 67.

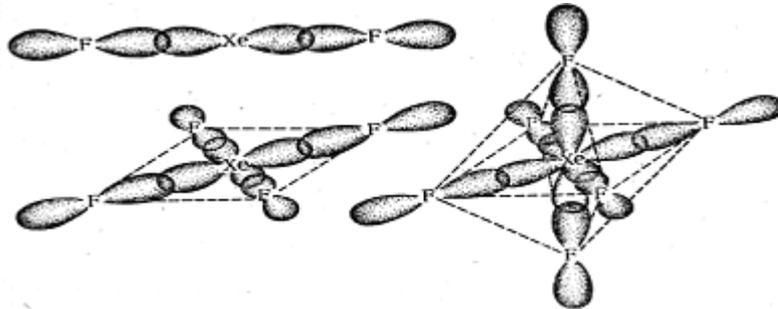


Рис. 66. Утворення молекулярних орбіталей в XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 .

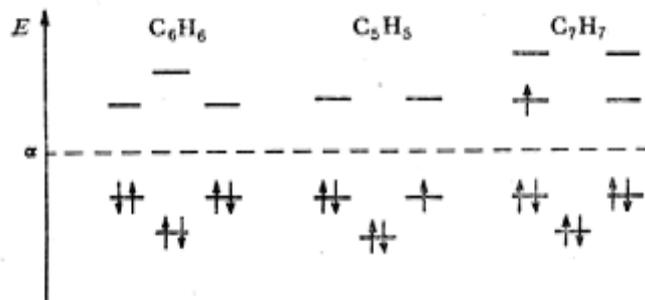


Рис. 67. Утворення молекулярних орбіталей із π -електронів в циклічних вуглеводнях

3.5. Розділ п'ятий

Іонний зв'язок

3.5.1. Енергія іонного зв'язку. З іонними молекулами хімікам доводиться зустрічатися порівняно рідше, ніж з частинками, де атоми зв'язані ковалентним зв'язком. В іонних кристалах не існує окремих молекул. У більшості розчинів іонних сполук також немає їх молекул, оскільки при розчиненні в полярних розчинниках (вода, спирти) іонні сполуки повністю дисоціюють, а в неполярних (CCl_4 , C_6H_6) вони зазвичай нерозчинні [1].

Іонні молекули можна виявити в парах іонних сполук. Для випаровування цих речовин, як ми знаємо, потрібне нагрівання до високої температури. Слід відзначити, що в парах іонних сполук містяться не тільки молекули, а й інші частинки – асоціати з кількох молекул, а також прості і складні іони. Наприклад, в парі хлориду натрію, крім молекул NaCl , є також асоціати $(\text{NaCl})_2$ і $(\text{NaCl})_3$ та іони Na_2Cl^+ і NaCl_2^- .

Оскільки притягання іонів описується законом Кулона, то для іонних молекул можна порівняно просто розрахувати енергію зв'язку. Якщо розглядати іони як недеформовані заряджені шари із зарядами, що рівні 1, то сила притягання між ними виражається рівнянням (3.122).

$$f_{\text{прит}} = e^2/r^2; \quad (3.122)$$

де r – відстань між центрами іонів.

Енергія притягання $U_{\text{пр}}$ визначається відношенням (3.123):

$$U_{\text{прит.}} = -(e^2/r) \quad (3.123)$$

Залежності $U_{\text{пр}} = f(r)$ відповідає нижня пунктирна крива на рис. 68.

На дуже малих відстанях проявляються сили відштовхування, зумовлені взаємодією елек-тронних оболонок. Борн і Ланде в 1918 р. показали, що енергію відштовхування ($U_{\text{від.}}$) в пер-шому наближенні можна вважати обернено пропорційною відстані між іонами в степені n :

$$U_{\text{від.}} = B/r^n \quad (3.123)$$

Залежність $U_{\text{від.}} = f(r)$ представлена верхньою пунктирною лінією на рис. 68. Величина n одержала назву *коефіцієнта борнівського відштовхування*. Вона значно більша за одиницю, оскільки сили відштовхування швидко зменшуються з відстанню. Коефіцієнт n залежить від природи іона і для іонів з електронною конфігурацією подібною до He, Ne, Ar, Kr та Xe дорівнює відповідно 5, 7, 9, 10 та 12. Його можна визначити за ступенем стискування кристалів і на основі оптичних властивостей речовин. Враховуючи, що сила є першою похідною від енергії за відстанню, одержуємо (3.124):

$$f_{\text{від.}} = dU_{\text{від.}}/dr = -(nB/r^{n+1}) \quad (3.124)$$

Зі зміною r змінюються і $f_{\text{прит.}}$ і $f_{\text{від.}}$. На рівноважній відстані r_0 між іонами ці сили рівні. Тому одержуємо $e^2/r_0^2 = nB/r_0^{n+1}$, звідки:

$$B = e^2 r_0^{n-1}/n \quad (3.125)$$

Поєднання рівнянь при $r = r_0$ дає:

$$U_{\text{від.}} = e^2/r_0 n. \quad (3.126)$$

Таким чином, вдається виключити величину B із рівняння.

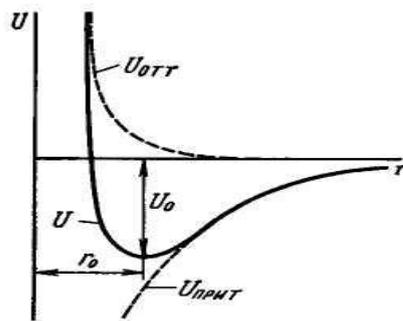


Рис. 68. Криві потенціальної енергії для іонного зв'язку.

Оскільки енергія взаємодії $U = U_{прит.} + U_{від.}$, то відповідно для $r = r_0$ одержуємо рівняння (3.127):

$$U_0 = - (e^2 r_0) [1 - (1/n)]. \quad (3.127)$$

Дане рівняння виражає енергію взаємодії між двома іонами, що знаходяться на відстані r_0 ; воно відоме як *рівняння Борна*. Крива залежності $U = f(r)$ також наведена на рис. 68. Мінімум на ній відповідає рівноважній відстані r_0 і енергії в рівноважному стані U_0 . Із характеру цієї кривої видно, що рівняння можна було б одержати і з умови мінімуму потенціальної енергії.

$$(dU/dr)_{r=r_0} = 0 \quad (3.128)$$

Потенціальні криві для іонів порівняно повільно наближаються до нуля – дія електростатичного притягання поширюється на доволі більші відстані, ніж дія ковалентного зв'язку. Для молекул, які складаються з двох багатовалентних іонів, рівняння набуває вигляду (3.129):

$$U_0 = - (z_1 z_2 e^2 / r_0) [1 - (1/n)]. \quad (3.129)$$

де z_1 і z_2 – зарядності іонів. Це рівняння використовується значно рідше, оскільки зв'язок у таких молекулах майже завжди далекий від іонного. Відповідно, рівняння можна розглядати лише як вельми грубе наближення.

Варто мати на увазі дві обставини, які впливають із характеру рівняння:

1) значення U_0 малочутливе до коливань n ; так, прийнявши $n = 11$ замість $n = 9$, ми б змінили величину U_0 тільки на $\approx 2\%$ ($10/11 - 8/9 = 2/99$);

2) наближеність майже не відбивається на результатах, оскільки енергія відштовхування становить $\approx 10\%$ від U_0 .

Для процесу утворення іонної молекули із атомів одновалентних елементів, який можна представити загальним рівнянням $A + B = A^+ B^-$, діє співвідношення (3.130)

$$-E_{AB} = (e^2 / r_0) [1 - (1/n)] + E_B - I_A, \quad (3.130)$$

Тут E_{AB} – енергія утворення молекули AB із вільних газоподібних атомів, яка дорівнює за величиною енергії зв'язку; I_A – енергія іонізації атома A ; E_B – спорідненість до електрона атома B .

Скористаємося рівнянням для оцінки величини E_{AB} на прикладі молекули KCl ($r_0 = 2,67 \text{ \AA}$, $E_{Cl} = 3,61 \text{ eV}$, $I_K = 4,34 \text{ eV}$). Нехай $n = 9$, тоді:

$$E_{KCl} = \frac{(4,80 \cdot 10^{-10})^2}{2,67 \cdot 10^{-8} \cdot 1,60 \cdot 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{9}\right) + 3,61 - 4,34 = 4,79 = 3,61 - 4,34 = 4,06 \text{ eV} = 93,6 \text{ ккал/ моль}$$

Одержана величина близька до дослідного значення енергії зв'язку в молекулі KCl (101,0 ккал/моль).

Необхідно підкреслити, що навіть для атомів лужних металів і галогенів, перетворення яких в катіон (A^+) і аніон (B^-) пов'язане відповідно з втратою і приєднанням тільки одного електрона, не можна говорити про утворення ідеального іонного зв'язку.

Дійсно, внаслідок хвильової природи електронів вірогідність перебування електрона коло атома A в молекулі AB дуже мала, але не дорівнює нулю, тобто в цьому випадку неможливе повне розділення зарядів (що характерно для вільних іонів A^+ та B^-). Це можна підтвердити і таким прикладом: якщо б в газоподібному стані для молекули KCl збереглися властивості, які характерні вільним іонам K^+ та Cl^- , то тоді міжатомній відстані 2,67 Å відповідало б значення $\mu_{KCl} = 11,05 D$.

3.5.2. Поляризація іонів. Відхилення від суто іонного зв'язку в будь-якій сполуці можна розглядати з інших позицій – вважати, що іони, які входять в молекулу, впливають один на одного. Цей ефект не був врахований при виведенні рівняння Борна, що є однією з причин його розходження з експериментом [10].

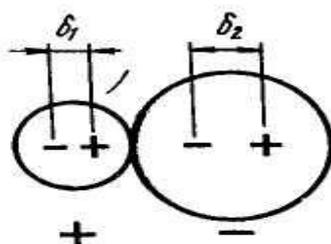


Рис. 69. Взаємна поляризація іонів.

Вплив один на одного близько розташованих і протилежно заряджених іонів викликає їх взаємну *поляризацію*. При зближенні іонів відбувається зміщення електронів відносно ядра, і виникає індукційний дипольний момент $\mu_{\text{інд}}$ (рис. 69). Відхилення від рівняння тим значніше, чим сильніше поляризуються іони. Оскільки цей процес посилює зв'язок між іонами, то розрахунок призводить до занижених результатів.

Для оцінки величини коефіцієнта поляризації α потрібно врахувати, що α вимірюється в одиницях довжини в кубі. Дійсно, індукований дипольний момент визначається піднесенням заряду в степінь довжини диполя; у той же час він виражається множенням αE , де напруженість поля E відповідно до закону Кулона дорівнює $(F/e) = e/r^2$. Звідси випливає, що поляризація має вказану вище розмірність, тобто є мірою простору, що зайнятий частинками. У першому наближенні можна вважати, що

$$\alpha \approx r^3 \quad (3.131)$$

Тобто $\alpha \approx 10^{-24} \text{ см}^3$. Процес поляризації є двостороннім – у ньому поєднуються *поляризація* іонів з їх *поляризуючою дією*.

Поляризація іонів залежить від типу їх електронної структури, заряду і розміру. Оскільки найменш щільно пов'язана з ядром зовнішня електронна оболонка, то заради спрощення в першому наближенні можна прийняти, що

поляризація іона зумовлена тільки деформацією цієї зовнішньої оболонки, тобто зміщенням зовнішніх електронних шарів двох іонів відносно їх ядер. При однакових зарядах і близьких радіусах поляризація мінімальна в іонів з конфігурацією благородного газу і максимальна в іонів з 18 зовнішніми електронами та має проміжне значення у іонів перехідних елементів з незавершеною *d*-оболонкою. Більша поляризація іонів неблагородно-газового типу пояснюється більшою кількістю зовнішніх електронів у них.

За підгрупами (однакові електронна структура і заряд іонів) поляризація зростає. Це пояснюється тим, що збільшення кількості електронних шарів у іонів-аналогів призводить одночасно до віддалення зовнішнього електронного шару від ядра і до посилення екранування ядра внутрішніми електронними шарами, що й сприяє інтенсивнішій деформації іонів.

Якщо даний елемент утворює іони різного заряду, то його поляризація буде тим меншою, чим більший його заряд, оскільки зростання останнього призводить до зменшення радіуса іона і зміцнення зв'язку електронів з ядром.

У ряду ізоелектронних іонів з благородноподібною конфігурацією поляризація зростає зі зменшенням позитивного заряду (наприклад, в ряду $\text{Mg}^{+2} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F}^- - \text{O}^{2-}$). У таких рядах кількість електронних шарів однакова, і ріст поляризації пояснюється зменшенням позитивного заряду ядра.

Поляризуюча дія іонів також залежить від їх типу, заряду і радіуса. Вона тим значніша, чим більший заряд, чим менший радіус і чим стійкіша електронна оболонка. Найбільшу поляризуючу дію виявляють ті іони, які самі слабо поляризуються. Тому, якщо даний елемент утворює іони різного заряду, то їх поляризуюча сила різко зростає із збільшенням заряду, оскільки одночасно зі збільшенням заряду вона відбувається зменшення його радіуса.

Поляризація α і кубі радіусів r^3 деяких іонів.

Табл. 8.

I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$	I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$	I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$	I_{OH}	α	$r^3(\text{\AA}^3)$
Li^+	0,029	0,32	Be^{2+}	0,008	0,043	F^-	0,96	2,35	O^{2-}	2,74	2,30
Na^+	0,187	0,92	Mg^{2+}	0,103	0,29	Cl^-	3,57	5,92	S^{2-}	8,94	5,3
K^+	0,888	2,35	Ca^{2+}	0,552	0,97	Br^-	4,99	7,5	Se^{2-}	11,4	7,0
Rb^+	1,49	3,18	Sr^{2+}	1,02	1,40	I^-	7,57	10,6	Te^{2-}	16,1	9,4
Cs^+	2,57	4,67	Ba^{2+}	1,86	2,40						

Навпаки, багатоатомні (комплексні) іони, які мають великі розміри і здебільшого сильно деформуються, зазвичай виявляють незначну поляризуючу дію.

Слід звернути увагу на інтенсивність поляризуючої дії іонів. Скориставшись законом Кулона, оцінимо напруженість електричного поля на відстані $r = 10^{-7}$ см (10 \AA) від іона:

$$e/r^2 = (4,80 \cdot 10^{-10}) / (10^{-7} \cdot 10^{-7}) = 4,80 \cdot 10^4 \text{ ел.-ст. од/см}^2$$

$$4,80 \cdot 10^4 \cdot 300 = 14,6 \cdot 10^6 \text{ В/см}$$

3.5.3. Вплив поляризації на властивості речовин. Поляризація і поляризуюча дія пояснюють багато властивостей різних речовин.

Поляризація іонів у молекулі, або, іншими словами, наявність у ній певної частини ковалентного зв'язку, збільшують його міцність. До рівняння для розрахунку енергії зв'язку у цьому випадку потрібно додати член, який враховує поляризацію E_n ; тоді воно прийме вигляд:

$$-E_{AB} = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_{II} + E_B - I_A \quad (3.132)$$

Не потрібно думати, що молекули зі значною долею ковалентного зв'язку завжди більш щільні, ніж іонні сполуки. Тут слід розрізняти стійкість до розпаду на іони і стійкість у відношенні розпаду на атоми.

Поляризація приводить до зменшення відстані між іонами і до збільшення енергії зв'язку між ними. Наприклад, хоч r_{Ag^+} співмірний з r_{Na^+} і r_{K^+} , однак поляризуючий вплив Ag^+ більший, ніж Na^+ і K^+ . Це одна із причин того, чому $AgCl$ не розчиняється у воді, а $NaCl$ і KCl добре розчинні. У сполуках даного катіона з аніонами-аналогами (наприклад, з Cl^- , Br^- і I^-) ступінь дисоціації в розчинах, як правило, зменшується – відчувається зріст поляризованості аніона. [11]

Взаємна поляризація іонів полегшує руйнування кристалів, тобто понижує температуру плавлення. Понижує тим значніше, чим сильніше деформується в результаті поляризації кристалічна решітка. Так, хоча у RbF і TlF радіуси катіонів співпадають, однак іон Tl^+ сильніше поляризується і виявляє значно більшу поляризуючу дію на іон F^- , ніж іон Rb^+ . Це відбивається на температурах плавлення вказаних солей: $(t_{пл})_{RbF} = 780^\circ C$, а $(t_{пл})_{TlF} = 327^\circ C$.

Наявність максимумів на кривих залежності температури плавлення від молекулярної ваги для галогенідів лужних металів робиться зрозумілим, якщо врахувати послаблення поляризуючої дії катіонів у ряду $Li^+ - Na^+ - K^+ - Rb^+ - Cs^+$ і посилення поляризованості в ряду $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$.

Підвищення температури звичайно сприяє поляризації. Оскільки нагрівання збільшує амплітуду коливання іонів і тим самим зближує їх, то воно може призвести до підтягування одних іонів до інших, тобто до перебудови структури речовини; відбувається поліморфне перетворення. Не виключена можливість того, що нагрівання викличе повне перетягування електрона (електронів) від аніона до катіона. У результаті відбудеться термічна дисоціація речовини. Чим сильніша поляризація (поляризуюча дія), тим нижча температура дисоціації. Тому, наприклад, $t_{дис}$ спадає для даного катіона від $MeCl$ до MeI і для даного аніона від NaX до LiX . Інший приклад: якщо розклад CaI_2 потребує високих температур, то реакція $AuI_3 = AuI + I_2$ відбувається при низьких температурах; при ще нижчих температурах повинна відбуватись дисоціація CuI_2 . Тому у звичайних умовах ця речовина не існує.

Зменшення температури розпаду зі збільшенням поляризуючої сили можна проілюструвати і на складніших об'єктах, де механізм термічної дисоціації інший. Дійсно, $CdCO_3$ ($r_{Cd^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$) розкладається при $850^\circ C$, а

CaCO_3 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99\text{\AA}$) – при 360°C У даному випадку процес протікає за рівнянням (3.133):



Один із атомів кисню поляризований не тільки карбоном, але й металом (*контрполяризація*). Різниця в поляризації зв'язків Me–O та O–C з температурою зменшується, що й приводить зрештою до дисоціації. Ця контрполяризація в ряду однотипних іонів (наприклад, Ca^{2+} – Sr^{2+} – Ba^{2+}) послаблюється, що й пояснює підвищення температури дисоціації відповідних карбонатів. Контрполяризація може стати настільки значною, що сполука виявиться стійкою тільки при низьких температурах.

Хімікам добре відомо, що вільні кисневмісні кислоти, як правило, менш стійкі, ніж більшість їх солей. Прикладом можуть служити H_2CO_3 і H_2SO_3 . Це пояснюється, по-перше, дуже сильною поляризуючою дією H^+ і, по-друге, іншим характером контрполяризації. Протон, проникаючи в кисневий аніон, знижує його заряд і зменшує деформованість. Тому однозарядні іони HCO_3^- і HSO_3^- менш стійкі, ніж двоюзарядні іони CO_3^{2-} та SO_3^{2-} . Інший протон робить частинку ще менш стійкою, тому і H_2CO_3 , і H_2SO_3 розпадаються, легко втрачаючи воду. Це також одна із причин того, що кисневмісні кислоти є більш сильними окисниками, ніж без кисневі кислоти.

Деформованість електронної оболонки відчувається і на оптичних властивостях речовин. Поглинання тих чи інших променів зв'язане зі збудженням зовнішніх електронів. Електронні переходи відповідають тим меншим енергіям, чим більше поляризована частинка. Якщо остання стійка, то збудження потребує більшої енергії. Якщо атом (іон) легко поляризується, то збудження виникає при невеликих енергетичних затратах. Речовина є забарвленою. Тому поряд із речовинами, колір яких зумовлений забарвленням іонів, що містяться в них, існують забарвлені сполуки, утворені безколірними іонами. У таких випадках колір сполуки є результатом міжіонної взаємодії. Чим більша поляризація і поляризуюча дія іонів, тим більше підстав очікувати появу забарвлення. Очевидно, що зі збільшенням цих ефектів забарвлення повинно посилюватися. Ці міркування можна підтвердити багатьма прикладами. Обмежимося деякими із них, причому представимо читачеві можливість самому пояснити їх. RbI_2 забарвлений, CaI_2 безколірний; серед сульфідів металів зустрічається доволі більше забарвлених сполук, ніж серед оксидів; у ряду NiCl_2 – NiBr_2 – NiI_2 барва поглиблюється; якщо бромід елемента не забарвлений, то навряд чи буде забарвлений його хлорид; можна назвати ряд речовин, які набувають кольору при нагріванні.

3.5.4. Полярний зв'язок і електронегативність. Зв'язок в молекулах A_2 і B_2 ковалентний. Якщо б зв'язок АВ також був би ковалентний, то:

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}}, \quad (3.134)$$

де E – енергія зв'язків. Інакше кажучи, у виразі:

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \quad (3.135)$$

ΔE (3.135) дорівнювала б 0 (заміна середнього арифметичного середнім геометричним приводить до того, що у всіх випадках ΔE є величинами

позитивними). Енергія несиметричного зв'язку, обчислена за рівнянням, завжди менша від знайденої із досліду. Це пояснюється тим, що ковалентний зв'язок між різними атомами завжди тією чи іншою мірою полярний. За ступенем відхилення величини ΔE від нуля можна судити про ступінь полярності ковалентного зв'язку і тим самим про здатність атомів притягувати до себе електрони (характер зміни ΔE і дипольного моменту однакові, а останній зростає зі збільшенням ступеня полярності зв'язку).

Величина ΔE (3.136) залежить від різниці електронегативностей (x) елементів. Полінг знайшов, що цю залежність можна виразити приблизним співвідношенням

$$\Delta E = \text{const} (x_B - x_A)^2. \quad (3.136)$$

Електронегативності в системі Полінга вибрані такими, щоб їх різниця давала ΔE в електрон-вольтах ($\text{const} = 1$); електронегативність фтору прийнята рівною 4,0 (якщо потрібно одержати ΔE в кілокалоріях, то величину const беруть рівною 23,06). Поєднання рівнянь дозволяє вирахувати величину E_{A-B} .

При $x_A = x_B$ зв'язок ковалентний і $\Delta E = 0$, при $x_A \neq x_B$ зв'язок полярний. Чим значніше відрізняються один від одного x_A та x_B , тим полярніший цей зв'язок. Якщо $x_A \ll x_B$, то зв'язок можна вважати іонним. Таким чином, зі збільшенням різниці електронегативностей зростає ступінь іонного зв'язку. Рис. 70. приблизно виражає залежність між ступенем іонності зв'язку і різницею електронегативності елементів. Із рис. 70. випливає, що тільки для фторидів лужних і лужноземельних металів, для яких $x_A - x_B = 2,8 / 3,3$, зв'язок можна вважати близьким до іонного.

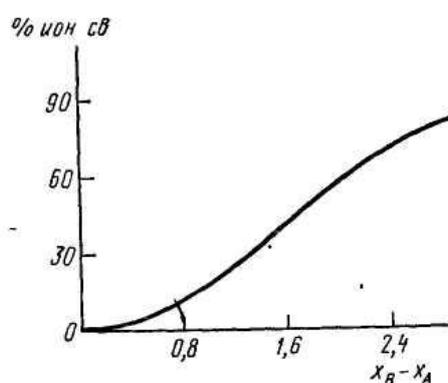


Рис. 70. Залежність ступеня іонізації зв'язку від різниці електронегативності.

Знову підкреслимо приблизність концепції електронегативності і, зокрема, принципову неточність виведеного рівняння. Адже при утворенні молекули АВ може змінитися кількість зв'язаних електронів. Розрахунок електронегативності за Полінгом може привести до значних розходжень між дослідними і розрахованими значеннями енергії зв'язку (особливо при великій різниці в значеннях x_A та x_B), однак він зручний для наближених оцінок і для систематизації [11].

3.6. Розділ шостий

Хімічний зв'язок в комплексних сполуках

3.6.1. Комплексні сполуки. У структурі комплексних сполук можна розрізнити *координаційну (внутрішню) сферу* – угруповання, що складається із центральної частинки – *комплексоутворювача* – іона чи атома і *лігандів (а-дендів)*, молекул або іонів протилежного знаку. У формулах комплексних сполук координаційна сфера позначається квадратними дужками. Прикладом таких речовин є $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Кількість лігандів, розташованих навколо комплексоутворювача, називається *координаційним числом*. Іони, які знаходяться за межами координаційної сфери, утворюють *зовнішню сферу* комплексу [6].

Координаційна сфера зберігається і в розчинах комплексних сполук. Наприклад, перераховані речовини дисоціюють в розчинах із утворенням *комплексних іонів* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Викладені тут уявлення про будову комплексних сполук лежать в основі *координаційної теорії*, висуненої й розробленої у другій половині XIX ст. Вернером (Швейцарія). Координаційна теорія, подібно до теорії Бутлерова для органічних речовин, дала можливість встановити будову комплексів задовго до розробки фізичних методів визначення їх структури.

Багато комплексів можуть бути одержані в результаті сполучення простих речовин, наприклад по реакціям:



Комплексних сполук відомо значно більше, ніж усіх інших неорганічних речовин. Вони знаходять практичне застосування в різних сферах. Велика роль комплексів у біологічних процесах. Достатньо сказати, що комплексними сполуками є дві речовини, без яких неможливе життя вищих тварин та рослин – гемоглобін (комплексоутворювач Fe^{2+}) та хлорофіл (комплексоутворювач Mg^{2+}).

Серед комплексних сполук є кислоти, основи і солі. Є також речовини, що не дисоціюють на іони, тобто *неелектроліти*. Ось кілька прикладів (3.138):

кислоти	основи	солі	неелектроліти
$H[AuCl_4]$	$[Ag(NH_3)_2]OH$	$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.
$H_2[SiF_6]$	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	$Na_3[AlF_6]$	$[Ni(CO)_4]$

Комплексоутворювання особливо характерне для іонів перехідних металів, зокрема, для іонів Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} та іонів елементів VIII групи періодичної системи.

Лігандами в комплексних сполуках часто є іони галогенів CN^- , NCS^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ і нейтральні молекули H_2O , NH_3 , N_2H_4 (гідразин), C_2H_5N (піридин), $N_2H_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (етилендіамін), а етилен- C_2H_4 та бензол – C_6H_6 можуть утворювати π -комплекси та сандвіч-структури.

Координаційне число для деяких комплексоутворювачів постійне, наприклад, у всіх комплексах Cr^{3+} і Pt^{4+} воно дорівнює 6. Однак для більшості іонів-комплексоутворювачів воно може бути різним. Це залежить від природи

лігандів і умов утворення комплексів. Наприклад, в комплексах Ni^{2+} зустрічаються координаційні числа 2 і 4. Найбільш звичними координаційними числами в комплексах є 6 та 4. Відомо дуже мало комплексів з координаційним числом, більшим за 8.

Деякі ліганди мають у своїх молекулах декілька груп, якими вони можуть приєднуватися до комплексоутворювача. Наприклад, у молекулі $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ міститься дві групи NH_2 , які легко приєднуються до іонів Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} . Кожен із цих лігандів може займати в комплексах місце двох звичайних лігандів, таких, як молекули NH_3 або H_2O . *Координаційна ємність (детантність)* $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ дорівнює двом. Відомі ліганди з координаційною ємністю, що дорівнює трьом, чотирьом і більше.

Серед комплексних сполук розрізняють: *аквасполуки* (ліганди – молекули H_2O), наприклад, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$; *аміакати* (ліганди – молекули NH_3), наприклад, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$; *гідросполуки* (ліганди – іони OH^-), наприклад, $K_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$. та *ацидокомплекси* (ліганди – кислотні залишки), наприклад, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$. Відомо також багато сполук *змішаного типу*: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_4$.

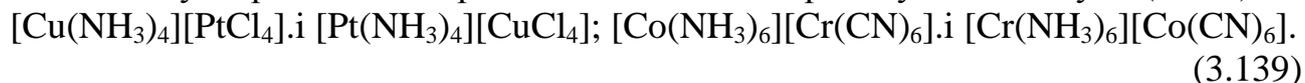
Назви комплексних сполук утворюються аналогічно до назви звичних солей ($NaCl$ – хлорид натрію, K_2SO_4 – сульфат калію) з тією лише різницею, що вказуються ліганди і ступінь окислення центрального іона. Молекули H_2O і NH_3 позначаються відповідно “акво” і “амін”. Ось кілька прикладів, що ілюструють номенклатуру комплексів:

$K_2[PtCl_6]$.– гексахлороплатинат (IV) калію; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквохрому (III); $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.– дихлордіамінплатини (II); $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]ClO_4$ – перхлорат хлорнітротетраамінкобальту (III).

3.6.2. Ізомерія комплексних сполук. Серед комплексних сполук, як і серед органічних молекул, широко поширене явище ізомерії. Саме вивчення ізомерії комплексів вперше дозволило встановити їх просторову будову.

Коротко розглянемо основні типи ізомерії комплексних сполук.

Іонізаційна ізомерія властива тим сполукам, в яких як катіон, так і аніон є комплексними. Вона зумовлена різним розподіленням лігандів між 2-двома комплексоутворювачами. Прикладом таких ізомерів служать сполуки (3.139):



Ізомерія лігандів можлива у тих випадках, коли молекули чи іони, що є лігандами, можуть існувати в декількох ізомерних формах.

Для комплексів характерні види ізомерії, пов'язані з різним просторовим розташуванням частинок: *стерео-ізомерія* та *дзеркальна ізомерія*.

Для комплексів із координаційним числом 4 стерео-ізомерія можлива, коли чотири ліганди знаходяться в одній площині.

При тетраедричному розташуванні лігандів стерео-ізомерія неможлива.

Прикладом дзеркальних ізомерів є комплекси хрому (III), що містять дві молекули етилендіаміну. Координаційне число Cr^{+3} дорівнює 6. Ліганди розташовуються на вершинах октаедра, в центрі якого знаходиться іон Cr^{3+} . Молекула етилендіаміну, що має зігнуту форму, приєднується до іона хрому

двома групами NH_2 (як уже вказувалося, вона займає два координаційні місця, детантність-2). При наявності в октаедричному комплексі двох молекул етилендіаміну можливі два варіанти структури, що показані на рис. 71. Ці форми відносяться одна до одної як предмет до свого дзеркального відображення.

Як і в органічних сполуках, дзеркальні ізомери комплексів мають абсолютно однакові хімічні і фізичні властивості. Вони розрізняються лише асиметрією кристалів і в різних напрямках повертають площину поляризації світла.

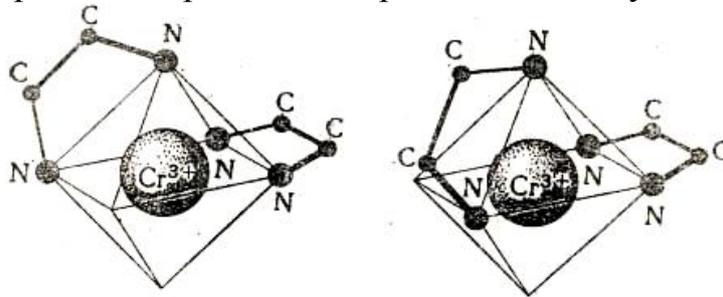


Рис. 71. Схематичне зображення структур дзеркальних ізомерів комплексів хрому з етилендіаміном.

Атоми гідрогену в молекулі етилендіаміну не показані. Існування дзеркальної ізомерії комплексних сполук було передбачене Вернером на підставі координаційної теорії. Він же і синтезував такі сполуки.

3.6.3. Пояснення хімічного зв'язку в комплексах. Теорія, яка пояснює утворення комплексних сполук, вперше почала розроблятися в 1916-1922 рр. у дослідженнях Косселя і Магнуса (Німеччина) [1]. В її основу були покладені електростатичні уявлення. Іон-комплексоутворювач притягує до себе як іони протилежного знаку, так і полярні молекули. З іншого боку, частинки що оточують комплексоутворювач, відштовхуються одна від одної. При цьому енергія відштовхування тим значніша, чим більше частинок групується навколо центрального іона.

Якщо вважати, як це зробили Коссель та Магнус, взаємодію частинок в комплексах суто електростатичною, що відбувається за законом Кулона, то може бути підрахована енергія зв'язку лігандів з комплексоутворювачем. У цих розрахунках комплексоутворювач і ліганди розглядалися як недеформовані заряджені сфери. Читачі можуть легко провести такі обчислення для іонів $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (тетраедрична будова), $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (октаедричне розташування лігандів), $[\text{AgI}_2]^-$ (лінійна структура), скориставшись величинами відповідних іонних радіусів.

Ці розрахунки дають правильний порядок величини енергії зв'язку в комплексах вказаного типу. Для комплексів, де лігандами є полярні молекули, результати розрахунку гірші. Вони можуть бути покращені, якщо врахувати ефект поляризації.

Розрахунки Косселя і Магнуса показали також, що при значному збільшенні числа лігандів сила відштовхування між ними настільки збільшується, що комплекси стають нестійкими. Так, було знайдено, що достатньо стійкі комплекси повинні у випадку одновалентних комплексоутворювачів мати координаційні числа 2 та 3, у випадку двохвалентних – 4, для трива-

лентних – 4, 5, та 6. Ці результати доволі близькі до того, що спостерігається в дійсності.

Таким чином, електростатичні уявлення вказали причину утворення комплексних зв'язків, дозволили теоретично оцінити їх міцність і в першому наближенні пояснити координаційні числа.

Уявлення про комплекси як агрегати, що складаються з заряджених сфер, які не деформуються, є дуже однобічною моделлю і тому не може пояснити багатьох особливостей. Наприклад, електростатичні уявлення не можуть пояснити, чому деякі комплекси з координаційним числом 4 мають плоску будову (комплекси Cu^{2+} , Pt^{2+} та ін.). Якщо користуватись моделлю заряджених куль, то енергетично найбільш вигідним явищем є тетраедричне розташування чотирьох лігандів навколо комплексоутворювача.

Вказана модель виявилася також абсолютно непридатною для пояснення магнітних властивостей комплексних сполук. Як ми знаємо, досліджування магнітних властивостей речовини дозволяє визначити число неспарених електронів. Згідно з уявленнями Косселя і Магнуса взаємодія іонів з лігандами не приводить до зміни електронної будови, тому число неспарених електронів іона в комплексі повинно бути таким самим, як і у вільного іона. Однак досвід показує, що в комплексах це число може бути іншим, причому різним в залежності від природи лігандів. Так, у іона Fe^{2+} є 4 неспарені електрони; стільки ж їх у комплексі $[\text{FeF}_6]^{4-}$; однак в іоні $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ всі електрони є спареними.

Тому сучасна теорія поряд з електростатичним фактором враховує також квантовомеханічну взаємодію частинок.

3.6.4. Квантово-механічне трактування хімічного зв'язку в комплексних сполуках [4]. Сьогодні для пояснення і розрахунку хімічного зв'язку в комплексах використовується кілька квантовомеханічних методів.

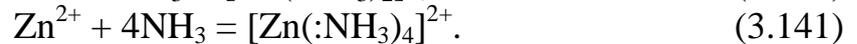
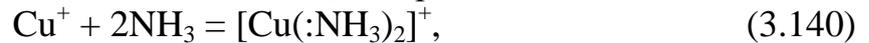
Метод валентних зв'язків передбачає, що між лігандами і комплексоутворювачем виникають донорно-акцепторні зв'язки за рахунок пар електронів, що є в лігандах. За допомогою цього методу було пояснено будову і багато властивостей (в тому числі й магнітні) великої кількості комплексних сполук.

Теорія кристалічного поля ґрунтується на електростатичній моделі. Однак на відміну від теорії Косселя та Магнуса тут розглядається деформація в електронних оболонках іона-комплексоутворювача, що відбувається під дією лігандів. Ця теорія виявилась дуже плідною. На сьогодні її застосовують частіше, ніж метод валентних зв'язків.

Звичайно, теорія кристалічного поля, яка виходить з іонної моделі, потребує видозмін в тих випадках, коли в комплексі є помітна доля ковалентного зв'язку. Коли ця доля порівняно невелика, використовується теорія поля лігандів, в якій наявність ковалентного зв'язку вираховується введенням певних поправок у розрахунки, що проводяться методами теорії кристалічного поля. У випадку значного ковалентного зв'язку використовується метод молекулярних орбіталей, що застосовується з врахуванням уявлень теорії кристалічного поля (такий підхід інколи також називають теорією поля лігандів).

3.6.5. Метод валентних зв'язків. Ми знаємо, що катіон NH_4^+ створюється за рахунок неподіленої електронної пари, що є в молекулі аміаку. Його

формування можна розглядати як приєднання молекули NH_3 до іона гідрогену. Аналогічно можна трактувати приєднання молекул аміаку до іонів металів, що призводить до утворення аміакатів (3.140-3.141), наприклад:



Згідно з теорією валентних зв'язків при утворенні комплексів виникають донорно-акцепторні зв'язки за рахунок неподілених електронних пар лігандів. Ці електронні пари надходять в загальне використання ліганда і центрального іона, займаючи при цьому вільні гібридні орбіталі комплексоутворювача.

У наведених прикладах іони Cu^+ і Zn^{2+} мають закінчений третій ярус. У наступному четвертому ярусі у них є вільні s - та p -орбіталі. В комплексі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ дві електронні пари молекул NH_3 займають дві sp -гібридні орбіталі. Такий вид гібридизації, як ми знаємо, зумовлює лінійну структуру частинки. У комплексі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ чотири електронні пари займають sp^3 -гібридні орбіталі. Комплекс має тетраедричну будову.

При утворенні донорно-акцепторних зв'язків у комплексах можуть використовуватись не тільки s - і p -орбіталі. У цих випадках згідно з теорією валентних зв'язків виникає гібридизація з участю d -орбіталей. В табл. 9 наведені деякі види гібридизації і відповідні їм структури. В останній графі цієї таблиці вказані іони-комплексоутворювачі, в комплексах яких метод валентних зв'язків виявив наявність даного типу гібридизації.

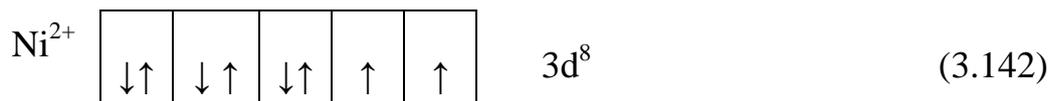
Вид гібридизації і структура комплексу визначаються в основному електронною будовою центрального іона, але вони також залежать і від природи лігандів.

Види гібридизації і відповідні їм структури комплексів.

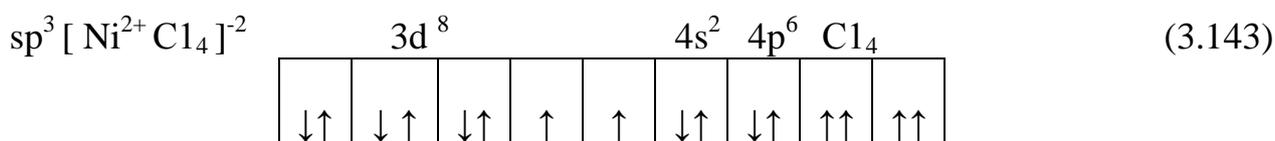
Табл.9.

Гібридизація	Структура	Іони
Sp	Лінійна	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$
Sp^3	Тетраедрична	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ (рідко)
Sp^2d	Плоска	$\text{Pt}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Au}^{3+}$
Sp^3d^2	Квадратна Октаедрична	$\text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$

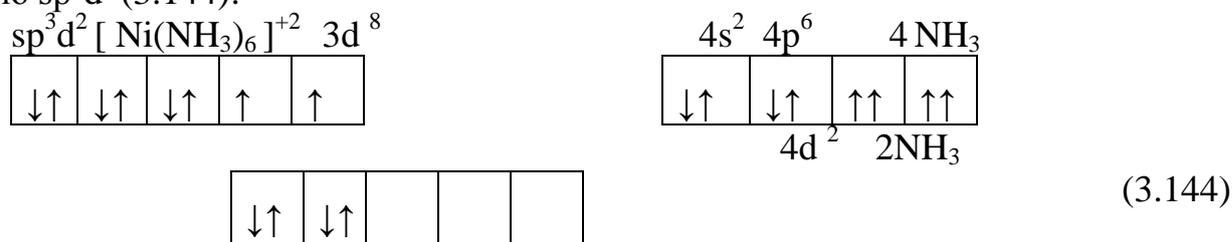
Наприклад, іон Ni^{2+} має конфігурацію d^8 . Згідно з правилом Хунда 8 d -електронів розподіляються за квантовими комірками таким чином (3.142):



При утворенні комплексу Ni^{2+} з аніонами Cl^- , які порівняно слабо взаємодіють з катіонами Ni^{2+} (іон Cl^- має великий радіус), електронні пари знаходяться на орбіталі наступного електронного шару, $[\text{Ni}^{2+} \text{Cl}_4]^{-2}$, утворюючи комплекс (3.143) sp^3 гібридизації тетраедричної будови:



З молекулами NH_3 іон Ni^{2+} взаємодіє сильніше, ніж з іонами Cl^- . Тому він приєднує 6 молекул NH_3 , утворюючи іон $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$, утворюючи гібридизацію sp^3d^2 (3.144):



Ще сильніше іон Ni^{2+} взаємодіє з іонами CN^- . У цьому випадку відбувається спарювання двох d -електронів іона Ni^{2+} і вільна комірочка, що утворюється, заповнюється електронною парою іона CN^- , $[Ni^{2+}(CN)_4]^{-2}$, утворюючи комплекс (3.144) гібридизації sp^2d , плоскої будови:



За допомогою методу валентних зв'язків можна передбачити реакційну властивість комплексних сполук. Остання значною мірою визначається швидкістю обміну лігандів комплексу на інші іони або молекули, що відбувається у розчині. Умовами, які сприяють обміну лігандів, є:

- 1) "зовнішня" гібридизація;
- 2) наявність у комплексоутворювача вільних "внутрішніх" d -орбіталей.

У випадку "зовнішньої" гібридизації зв'язок лігандів з комплексоутворювачем слабший, ніж при наявності "внутрішньої" гібридизації. Тому один із лігандів порівняно легко може відділитися від комплексу, запропонувавши своє місце іншій частинці, що знаходиться в розчині. Так, комплекс $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, в якому має місце "зовнішня" гібридизація, більш реакційноздатний, ніж $[Fe(CN)_6]^{4-}$, де гібридизація "внутрішня".

За наявності вільних "внутрішніх" d -орбіталей механізм обміну інший. В цьому випадку, дякуючи існуванню вільної орбіталі, стає можливим приєднання до комплексу додаткової частинки із тих, що знаходяться в розчині. Після такого приєднання може відбутися відщеплення одного із лігандів. Таким чином, відбувається заміна одного із лігандів у комплексі [1].

3.6.6. Теорія кристалічного поля [6]. Ця теорія розглядає вплив лігандів на d -орбіталі іона-комплексоутворювача. У вільному атомі або іоні енергії всіх d -електронів, що належать до однієї й тієї самої електронної оболонки, однакові. Ці електрони займають один енергетичний рівень. Ліганди, які приєднані до позитивного іона, є або негативними іонами, або полярними молекулами,

повернутими до комплексоутворювача своїм негативним полюсом. Між електронними хмарами d -електронів і негативними лігандами діють сили відштовхування, які призводять до збільшення енергії d -електронів. Однак вплив лігандів на різні d -орбіталі, що розташовані близько до лігандів, зростає більше, а на d -орбіталях, що віддалені від лігандів, – менше, бо під дією лігандів відбувається *розщеплення енергетичних рівнів d -орбіталей*. Розглянемо ситуацію, яка виникає при октаедричному і тетраедричному розташуванні лігандів навколо комплексоутворювача.

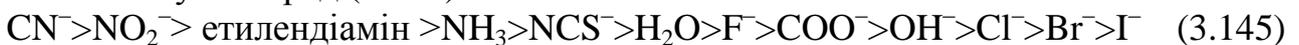
У октаедричному оточенні орбіталі d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$, які позначаються d_γ , розташовуються таким чином, що вони підлягають сильному впливові поля лігандів. Електрони, що займають ці орбіталі, мають більшу енергію.

Величина *енергії розщеплення Δ* залежить від природи лігандів і від конфігурації комплексу. Якщо ліганди і їх відстані від центру комплексоутворювача однакові, то величина Δ для тетраедричного оточення становить $4/9$ величини Δ для октаедричного оточення. Величина енергії розщеплення Δ може бути розрахована теоретично методами квантової механіки і експериментально за спектрами поглинання комплексних сполук.

Як ми знаємо, спектр поглинання у видимій і ультрафіолетовій області пов'язаний з переходом електронів із одних енергетичних рівнів на інші. Речовина поглинає ті кванти світла, енергія яких дорівнює енергії відповідних електронних переходів. Спектр поглинання (отже, і колір) більшості комплексів d -елементів зумовлений електронними переходами з нижчої d -орбіталі на d -орбіталь з більш високою енергією. Так, наприклад, комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ має максимум поглинання при хвилевому числі $\nu = 20300 \text{ см}^{-1}$. Це зумовлює фіолетове забарвлення цього комплексу. Іон Ti^{3+} має тільки один d -електрон, який в октаедричному комплексі може переходити з d_ϵ -орбіталі на d_γ -орбіталь. Енергія квантів, яка відповідає $\nu = 20300 \text{ см}^{-1}$ (що в перерахунку на g -іон становить 57 ккал), дорівнює у відповідності з викладеним вище величині Δ .

Таким чином, теорія кристалічного поля пояснює добре відомий хімікам факт, що іони елементів вставних декад забарвлені, в той час як іони, що мають конфігурацію благородних газів, – безколірні. Стає також зрозумілим, чому іон Cu^+ має конфігурацію d^{10} , так як тут заповнені всі d -орбіталі Cu^+ , тому переходи електронів з однієї d -орбіталі на іншу неможливі і сполуки міді Cu^+ незабарвлені. В іона Cu^{2+} конфігурація (d^9) одна d -орбіталь вільна і сполуки міді Cu^{2+} забарвлені (наприклад малахіт). З тієї ж причини безбарвними є іони, що мають електронну конфігурацію d^{10} : Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Hg^{2+} .

Як уже вказувалося, величина Δ , що характеризує силу поля, створеного лігандами, залежить від природи лігандів. Вивчення спектрів комплексних сполук дозволило визначити значення *енергії розщеплення Δ* , показало, що ліганди можуть бути розташовані за порядком зменшення сили кристалічного поля в наступний ряд (3.145):



Наведена послідовність називається *спектрохімічним рядом*.

Якщо кількість d -електронів комплексоутворювача не перевищує кількість d -орбіталей з низькою енергією, то вони, звичайно, розташовуються на

цих орбіталах. Наприклад, три d -електрони іона Cr^{3+} в октаедричному полі займають три d -орбіталі з низькою енергією.

Завдяки такій електронній конфігурації комплекси тривалентного хрому дуже міцні, оскільки електронні хмари d -орбіталей розташовуються між лігандами і слабо екранують заряд ядра хрому. Цим пояснюється те, що комплексів Cr^{3+} відомо дуже багато.

Як ми знаємо, електрони розподіляються за квантовими комірками, орбіталами у відповідності з правилом Хунда. При достатній кількості комірок в кожній із них розташовується по одному електрону. Це пояснюється тим, що електрони відштовхують один одного і тому прагнуть зайняти різні орбіталі. Для того, щоб перевести електрон з орбіталі, де він один, на орбіталь, де уже є електрон, потрібна затрата певної кількості енергії P . Величина P може бути визначена квантово-механічним розрахунком. У зв'язку з цим при наявності в іоні комплексоутворювача більшої кількості електронів, ніж кількість орбіталей з низькою енергією, можуть виникати дві ситуації. При $\Delta < P$ електрони центрального іона в комплексі займають ті самі орбіталі, що й у вільному іоні. Іон металу знаходиться у стані з високим спіном. Якщо ж $\Delta > P$, то кристалічне поле викликає перехід електронів в уже зайняті комірочки з більш низькою енергією. У результаті спарювання електронів спін зменшується – іон металу знаходиться у стані з низьким спіном.

Неповне укомплектування електронами орбіталей d_e або d_y порушує симетрію комплексу. Це порушення може бути дуже сильним. Так, наприклад, у іона Cu^{2+} , що має конфігурацію d^9 , в октаедричному оточенні на орбіталі $d_{x^2-y^2}$ знаходиться тільки один електрон. Ця орбіталь екранує заряд ядра менше, ніж інші, тому розташовані навколо неї чотири ліганди будуть зв'язані значно міцніше, ніж два інші. Останні можуть легко відщеплюватися від комплексу. Тому для іона Cu^{2+} *характерне координаційне число 4 і плоска будова комплексів*. Відомо велика кількість комплексних сполук, де лігандами являються молекули, що містять ненасичені π -зв'язки. Такі комплекси з неполярними лігандами називаються *π -комплексами*, наприклад $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ -сіль Цейзе, або *сендвіч-сполуками* – ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, це комплекси з циклічними ненасиченими органічними речовинами. В таких комплексах подача електронів металу на розрихляючу орбіталь ліганда послаблює зв'язок між атомами вуглецю при кратному зв'язку і робить їх більш реакційно здатними в реакціях приєднання і заміщення [1].

3.7. Розділ сьомий Водневий зв'язок

У тих випадках, коли гідроген сполучається з сильно електронегативним елементом, він може утворювати ще один додатковий зв'язок, правда, менш міцний, ніж звичайний валентний зв'язок. Здатність атома гідрогену пов'язувати два атоми була встановлена вперше у 80-х роках XIX століття М. А. Ільїнським та Н. Н. Бекетовим. Пройшло кілька десятиліть, перш ніж уявлення про цей зв'язок, що є проміжним між хімічним і міжмолекулярним, утвердилося остаточно. Він одержав назву *водневого зв'язку* [16].

Цей зв'язок зумовлений тим, що зміщення електрона від атома гідрогену перетворює його в частинку з унікальними властивостями. Якщо розглядати цю частину як катіон, то вона має такі особливості:

а) не має електронів і тому на відміну від інших катіонів не відштовхується електронними оболонками інших частинок, а відчуває тільки притягання;

б) має надзвичайно малий розмір (протон в тисячі разів менший від інших катіонів).

в) водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома-партнера і чим менші його розміри.

Тому водневий зв'язок характерний насамперед для сполук фтору, кисню, меншою мірою нітрогену, ще меншою мірою для хлору, сульфуру і інших елементів. Відповідно змінюється і енергія водневого зв'язку. В загальному випадку вона залежить як від виду і стану атома-партнера, так і від того, з якими атомами останній межує. Так, енергія водневого зв'язку (-Н..F-) дорівнює $E_H \approx 10$ ккал (тут і надалі водневий зв'язок позначається крапочками), для зв'язку (-Н..O-) $E_H \approx 5$ ккал., (-Н..N-) $E_H \approx 2$ ккал. Сусідство сильно електронегативних атомів може призвести до утворення водневого зв'язку. Цим пояснюється виникнення водневих зв'язків у таких сполуках, як: HCN, CF₃H, NH₃, і т. д.

З посиленням водневого зв'язку зменшуються і відповідні відстані між сусідніми атомами. Так, якщо в H₂O відстань (-O-H) менша (-Н..O-), то для фтороводню обидві відстані (H-F) і (-F..H-) однакові, тобто протон розташовується посередині між аніонами фтору. Завдяки водневим зв'язкам молекули об'єднуються в димери і полімери, які називають асоціатами. Останні можуть мати лінійну, розгалужену або кільцеву будову. Так, мурашина кислота як в рідкій, так і в газоподібній фазі існує головним чином у вигляді димера. Його структура встановлена методом електроннографії. Здатність до асоціації відрізняє воду, аміак, спирти і багато інших рідин від неасоційованих рідин (наприклад, від вуглеводнів).

Асоціація призводить до підвищення температури плавлення, температури кипіння і теплоти пароутворення, до зміни розчинності речовин, утворенню азіотропів рідин і парів.

Як уже зазначалося, енергія водневого зв'язку невелика (вона на порядок менша від енергії хімічного, валентного зв'язку). Тому підвищення температури призводить до розриву водневих зв'язків. Однак цей процес, як правило,

розтягнутий на порівняно широкий інтервал температур. У карбонових кислотах, наприклад, асоціація за допомогою водневих зв'язків зберігається навіть до температур їх розкладу.

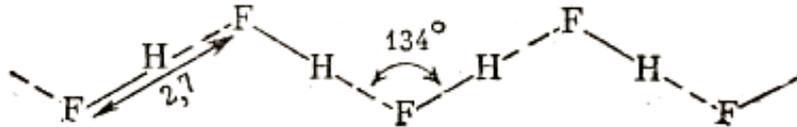
3.7.1. Будова рідкої води. Як зазначалося, молекули H_2O в кристалічній решітці льоду пов'язані водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду дуже далека від щільної упаковки. Якщо виходячи із певного рентгенографічного радіуса молекули H_2O в структурі льоду ($1,38\text{\AA}$) підрахувати густину води, яка відповідає найщільнішій упаковці, то ми одержимо значення теоретичне значення густини льоду $\rho=2,0 \text{ г/см}^3$. Ця величина більш, ніж удвічі, перевищує істинну густину льоду, яка дорівнює $0,9 \text{ г/см}^3$ [17].

Бернар і Фаулер (Англія), вперше провівши ретельне рентгеноструктурне дослідження води, встановили в 1933 р., що у воді, навіть при номальних умовах, залишаються фрагменти структури льоду – “кристалічні острівці”; для води це явище виражене більш різко, ніж для більшості інших рідин. Для більшої частини молекул у рідкій воді зберігається тетраедричне оточення, яке вони мали у структурі льоду: середнє координаційне число молекул в рідкій воді близьке до чотирьох – при 2°C , 30°C та 83°C воно дорівнює відповідно 4,4; 4,6 та 4,9. Більша частина водневих зв'язків, що поєднують молекули H_2O в решітці льоду, зберігається і у воді: доля *розірваних водневих зв'язків* при $0^\circ, 25^\circ, 60^\circ$ та 100°C становить відповідно 9%, 11%, 16% і 20%.

Наявність елементів кристалічної структури поряд із більшою величиною дипольного моменту молекули H_2O зумовлює дуже велике значення діелектричної проникності води, при 25°C вона дорівнює ($\epsilon = 79,5$). Таким чином, взаємодія між зарядженими частинками-іонами у водному середовищі приблизно у 80 разів слабша, аніж у іншому середовищі. Дякуючи цьому, всі іонні сполуки у водних розчинах дисоціюють на катіони і аніони. На відміну від органічних розчинників з меншим значенням діелектричної проникності- (ϵ) , у водному середовищі дисоціація іонних сполук є практично повною.

Якщо взяти ряд схожих речовин, то зі зростанням молекулярної ваги слід очікувати збільшення їх температур плавлення і кипіння та теплот пароутворення. Однак, як видно із табл. 9, при переході від HF до HCl і від H_2O до H_2S відбувається різке падіння числового значення цих величин. Це пояснюється тим, що між молекулами HF і між молекулами H_2O існують багаточисельні і сильні водневі зв'язки. Найбільш зручним індикатором водневого зв'язку є температура кипіння, оскільки її легко виміряти. Визначивши температуру кипіння для якого-небудь органічного спирту ROH і його аналога тіоспирту RSH , що відповідає йому за будовою вуглецевого лагцюга, ми переконаємось, що для ROH температура кипіння більша, ніж для RSH . Прості ефіри навіть з більшою молекулярною вагою, ніж спирти, більш леткі і мають значно нижчу температуру кипіння. Якщо б вода не була асоційованою рідиною, то вона мала б температуру плавлення близько (-100°C) і температуру кипіння близько (-80°C). Якщо скористатися методом порівняльного розрахунку і зіставити температуру кипіння в рядах HE ($\text{E} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) і H_2E ($\text{E}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), то із характеру відхилення точки для $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ і з того факту, що молекули водяної пари майже не асоційовані, можна зробити висновок, що на відміну від

води асоціація фтороводню зберігається і в паровій фазі табл.9. Це свідчить про більшу міцність зв'язку Н..F порівняно зі зв'язком Н..О. Зроблений висновок можна підтвердити і помітно меншою різницею в теплотах пароутворення HF і HCl порівняно з H₂O і H₂S (табл. 9). Дійсно, у парах фтороводню існують молекули (HF)_n, які мають таку структуру (3.146):



(3.146)

Хоча для більшості (HF)_n частинок $n=4$, однак є і частинки, для яких $n=5-6$.

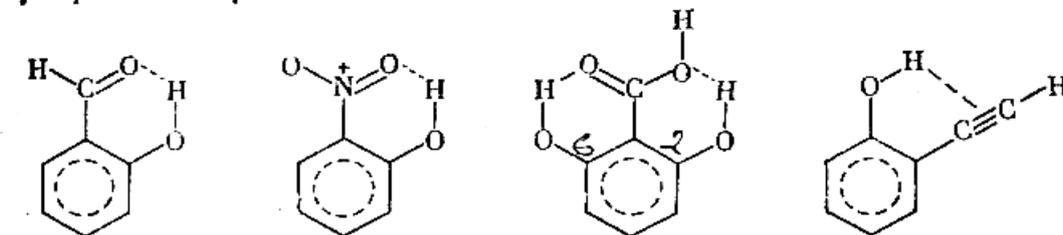
Усі розглянуті приклади відносилися до випадку міжмолекулярного водневого зв'язку. Нерідко водневий зв'язок об'єднує частини однієї й тієї ж молекули, тобто є *внутрішньо молекулярним* (3.147). Це характерно для багатьох органічних речовин.

Табл.9.

Температура плавлення, температура кипіння і теплота пароутворення
(в точці кипіння) деяких речовин.

Речовина	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пар}}$ ккал/моль
H ₂ O	0,0	100,0	9,75
H ₂ S	-85,5	-60,7	4,50
H ₂ Se	-64,8	-41,5	5,1
H ₂ Te	-49,0	-2,0	5,8
HF	-83,1	-19,5	7,20
HCl	-112	-84,9	3,6
HBr	-87	-66,8	3,9
HI	-50,9	-39,4	4,2

У більшості випадків гідроген входить до плоского шестичленного кільця. Якщо виникнення такого циклу спричиняє труднощі, то внутрішньомолекулярний водневий зв'язок не утворюється.



саліциловий альдегід;

o-нітрофенол;

2,6-дигідроксібен- зольна к-та

o-етинілфенол

(3.147)

Якщо у *o*-нітрофенолі водневий зв'язок внутрішньомолекулярний, то у *n*-нітрофенолі він міжмолекулярний, оскільки в останній речовині водень віддалений від оксигену нітрогрупи. Константа дисоціації 2,6-діоксібензольної кислоти при 25°C дорівнює $5,0 \cdot 10^{-2}$, для 3,5-діоксібензольної кислоти вона в 550 разів менша. Це пояснюється тим, що в останньої внутрішньомолекулярний

водневий зв'язок майже не виявляється, що посилює зв'язок О–Н в карбоксильній групі. Молекула *o*-етинілфенолу цікава тим, що в ній водневий зв'язок утворюється за рахунок π -електронів потрійного зв'язку.

Врахування впливу водневого зв'язку дозволило осмислити багато фактів. Так, утворення солей на зразок KHF_2 і NaHF_2 пояснюється існуванням міцного іона HF_2^- , що утворюється в результаті процесу $\text{H}_2\text{F}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$. Дійсно, рівновага $\text{HF} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{HF}_2^-$ зміщена праворуч ($K_{298} = 5,1$); енергія водневого зв'язку в $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ становить 27 ккал/моль. Вплив водневого зв'язку робить зрозумілим і ту обставину, що фтороводнева кислота на відміну від її аналогів (HCl , HBr і HI) не є сильною кислотою. Її константа дисоціації дорівнює $7,2 \cdot 10^{-4}$.

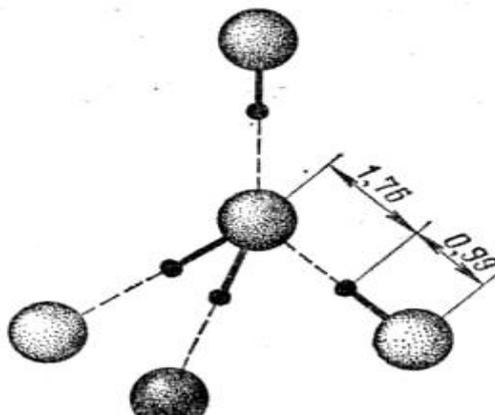


Рис. 73. Оточення молекул кисню у структурі води в кристалі льоду [1].

Важливе значення водневий зв'язок відіграє у структурі води і льоду. На рис. 73 показаний фрагмент структури льоду. Кожний атом кисню у цій структурі льоду зв'язаний тетраедричним зв'язком з чотирма іншими атомами кисню. Між ними є атоми гідрогену, два з яких з'єднані з даним атомом кисню полярним ковалентним зв'язком ($d=0,99\text{Å}$), а два інші – водневим зв'язком ($d=1,76\text{Å}$). складається ажурна структура, далека від найщільнішого розташування. При появі льоду водневий зв'язок частково підсилюється, а при плавленні частково руйнується, приблизно на 10%. Це трохи зближує молекули, тому вода щільніша від льоду. Нагрівання води з однієї сторони до призводить до збільшення об'єму, а з іншої викликає руйнування водневих зв'язків, тому густина води при 4°C найбільша. З іншого боку, при подальшому нагріванні руйнування водневих зв'язків приводить до зменшення її густини.

Водневий зв'язок відіграє велику роль у процесах розчинення. Адже розчинення частково залежить і від здатності речовини утворювати водневі зв'язки з розчинником. При цьому часто виникають продукти їх взаємодії – сольвати. Наприклад, розчинення спиртів у воді супроводжується виділенням теплоти і зменшенням об'єму. У таких випадках не можна говорити про створення сольватів води і спирту за рахунок електростатичного притягання іонами дипольних молекул розчинника. Відсутністю впливу водневого зв'язку можна пояснити той випадок, коли полярна сполука не розчинна у воді. Так, полярний йодистий етил добре розчиняє неполярний нафталін, а сам не розчиняється у такому полярному розчині, як вода. Питання природи водневого зв'язку до кінця ще не з'ясовано. Відомо, що тут відіграють важливу роль міждипольні зв'язки, ефект поляризації і донорно-акцепторний механізм.

Частина IV

4.1. Розділ перший Будова речовини в агрегатному стані

4.1.1. Агрегатний стан речовини. У залежності від відстані між частинками і від сили взаємодії між ними речовина може знаходитись у твердому, рідкому і газоподібному стані.

При низькій температурі речовина знаходиться у *твердому стані*. Відстань між частинками кристалічної речовини можуть дорівнювати розмірам самої частинки $r_{AA}=r_A$. Середня потенціальна енергія більша від їх середньої кінетичної енергії $E_n > E_k$. Рух частинки у кристалах обмежений. Сили діють між частинками відносно рівноважного положення. Тому ймовірність перебування частинок тут максимальна [18].

У результаті плавлення кристалів утворюється *рідина*. Рідка речовина відрізняється від кристалічної тим, що не всі частинки знаходяться на відстані того ж порядку, що і в кристалах. Частина молекул знаходиться на значно більших відстанях. У цьому стані *середня кінетична енергія молекул приблизно рівна їх середній потенціальній енергії* $E_n = E_k$. Твердий і рідкий стан часто об'єднують спільним терміном – конденсований стан.

У результаті кипіння речовина переходить в *газоподібний стан*. В цьому стані частинки знаходяться на відстані, що значно перевищує їх розміри $r_{AA} > r_A$. Сили взаємодії між ними дуже малі. Якщо у твердому стані частинки речовини створюють один стандартний агрегат певних розмірів (кристал), то у рідині – велику кількість великих агрегатів (асоціати, сольвати). А в газах зустрічаються тільки частинки, що мають 2-5 молекул речовини (асоціати, азеотропи). Середня кінетична енергія частинок газу значно більша від їх середньої потенціальної енергії $E_n \leq E_k$. Тому сили притягання між частинками речовини у газоподібному стані недостатньо для того, щоб утримати їх одне біля одного.

Стан і властивості індивідуальної речовини визначаються температурою і тиском (рис. 74.). При невисокому тиску і при вищій температурі ніж температура кипіння ($t_{\text{кип.}}$) речовина знаходиться у газоподібному стані. При нижчій температурі вона конденсується, зріджується у рідину ($t_{\text{конд.}}$). При сильному зниженні температури рідина кристалізується в твердий стан ($t_{\text{крс.}}-t_{\text{плав.}}$). У відповідності до цього фазова діаграма речовини складається з трьох полів, що відповідають кристалічному (к), рідинному (р), газоподібному (г) станам речовини. Ці області показані кривими плавлення (кристалізації), кипіння (конденсації) і сублімації-десублімації (перехід з газоподібного до твердого стану, минаючи рідкий). Точка перетину O називається потрійною точкою. При $P=P_0$ і $T=T_0$ речовина існує у трьох агрегатних станах. Точка K – обрив кривої кипіння. Вона називається критичною точкою. При $P=P_k$ і $T=T_k$ речовина кипить, і утворюється насичена пара.

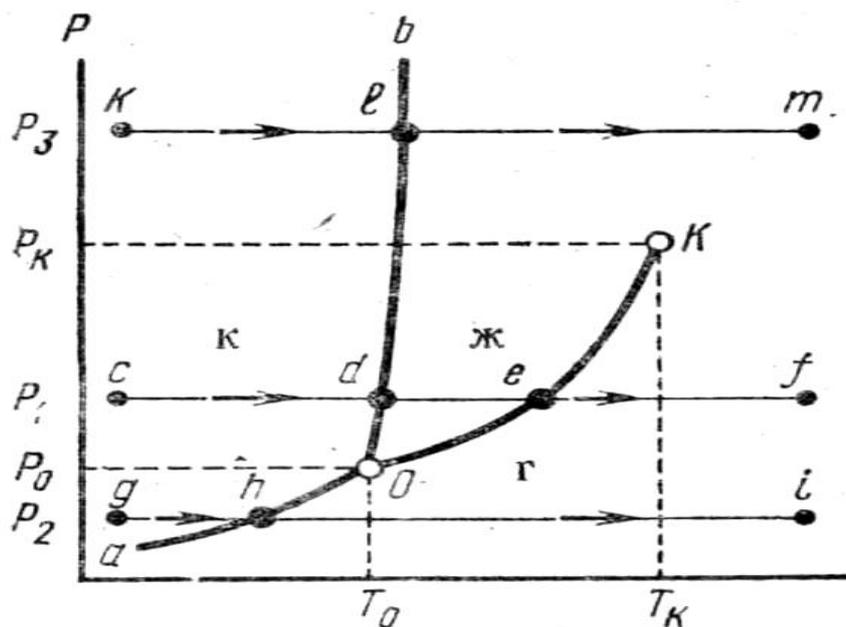


Рис. 74. Діаграма стану однокомпонентної системи [1].

Із рис. 74 видно, що при тиску, що більший за P_0 , але менший за P_K ізобарне нагрівання твердої речовини призводить до плавлення. Після того, як вся речовина розплавилась, підвищення теплоти призведе до підвищення температури. У точці e рідина закипає і температура перестав зростати. Після переходу у пару всієї речовини при нагріванні відбувається перегрівання пари. Чим більше взято речовини і чим значніша його теплота плавлення й кипіння, тим на більший час розтягнуться ізотермічні “перевали” через криві OB і OK .

При $P < P_0$ пройде перетворення із кристалічного стану прямо у газоподібний-сублімація. Коли $P > P_K$, нагрівання кристалів після їх плавлення приводить речовину в надкритичний стан. Чим вищий тиск, тим вищі температури потрібні для плавлення, пароутворення і сублімації. Виключення складають речовини, для яких підвищений тиск викликає зниження температури плавлення.

Чим вища температура і нижчий тиск, тим більш незалежно рухаються частинки газу. Взаємозв'язок між тиском P , температурою T і об'ємом V ідеального газу описується простим рівнянням (4.1) Мендееєва-Клапейрона:

$$PV = nRT, \quad (4.1)$$

де n – число молей газу у об'ємі; T – абсолютна температура і R – універсальна газова стала. Для одного моля:

$$Pv = RT, \quad (4.2)$$

де v – мольний об'єм. В умовах помірних і високих тисків та низьких температур, коли стискання проходить за рахунок об'єму:

$$P(v-b) = RT \quad (4.3)$$

У рівнянні член b враховує об'єм молекул. Взаємне відштовхування між ними можливе при малих відстанях. Рівняння $P(V-b) = \text{const}$ можна назвати рівнянням М.В. Ломоносова. При $b=0$ отримаємо при даній температурі, що $PV = \text{const}$, $p = \text{const}$.

Крім того, у неідеальному газі не можна не враховувати і сили взаємодіяння молекул. Потрібно користуватись рівнянням виду:

$$(P+P_{\text{вн}})(v-b)=RT \quad (4.4)$$

У ньому член $P_{\text{вн}}$ враховує взаємне притягання молекул. Його називають внутрішнім тиском. Це рівняння (4.4) Ван-дер-Вальса.

4.1.2. Міжмолекулярна взаємодія. При вивченні властивостей різних речовин поряд із внутрішньо молекулярними взаємодіями, що зумовлені діями валентних (хімічних) сил і характеризуються насиченістю, великими енергетичними ефектами і специфічністю, слід враховувати і взаємодію між сусідніми молекулами речовини. У процесах розширення газів, конденсації, адсорбції, розчинення, плавлення і багатьох інших виявляється дія саме цих сил. Часто їх називають *силами міжмолекулярної взаємодії, або силами Ван-дер-Вальса*. Міжмолекулярна взаємодія має електричну природу. Вона відрізняється від хімічної тим, що проявляється на значно більших відстанях і характеризується відсутністю насиченості та специфічності. Для оцінки величини енергії вкажемо, що теплота конденсації пари в рідину, яка характеризує енергію взаємодії між молекулами пари, порівняно невелика (наприклад, для НІ близько 5 ккал/моль). Такого ж порядку енергія міжмолекулярних сил у рідині. Енергія хімічної взаємодії значно більша (так, енергія зв'язку Н–І перевищує 70 ккал/моль).

На порівняно великих відстанях r між молекулами, якщо їх електронні оболонки не перекриваються, діють тільки сили притягання [19].

Якщо молекули полярні, то відчувається їх електростатична взаємодія, що називається *орієнтаційним ефектом*. Він тим значніший, чим більший дипольний момент молекул (μ). Підвищення температури повинно послаблювати цю взаємодію, оскільки тепловий рух прагне порушити взаємну орієнтацію молекул. Притягання полярних молекул швидко зменшується з відстанню між ними. Теорія (В. Кеезом, 1912 р.) в найпростішому випадку для енергії орієнтаційної взаємодії дає таке співвідношення:

$$U_{op} = -2\mu^4 N_0 / 3RT r^6 \quad (4.5)$$

де N_0 – число Авогадро, R – універсальна газова стала і T – абсолютна температура. Це рівняння точне при високих температурах і невеликих тисках, коли відстань між диполями значно більша від довжини диполя.

Якщо молекули речовини неполярні, то орієнтаційний ефект відсутній. Потрапивши в поле сусідніх частинок (молекул, атомів, іонів), молекули поляризуються, у них виникає індукований дипольний момент. *Індукційний ефект* тим значніший, чим легше деформується молекула. Енергія взаємодії таких молекул зростає зі збільшенням μ і швидко падає зі зростанням r , але від температури не залежить, оскільки наведення диполей відбувається при будь-якому просторовому розташуванні молекул. Теорія (Дебай, 1920 р.) дає для енергії індукованої (деформаційної) взаємодії двох однакових полярних молекул таку залежність (4.6):

$$U_{ind} = -2\alpha\mu^2 / r^6, \quad (4.6)$$

де α – поляризованість.

Цими двома складовими міжмолекулярне притягування не вичерпується. Орієнтаційні та індукційні притягання становлять частину ван-дер-

ваальсівського притягання, причому для багатьох сполук – меншу частину його. Для таких самих речовин, як Ne і Ar, обидва доданки дорівнюють нулю (частинки цих речовин неполярні, їх електронні оболонки є доволі жорсткими). Тим не менше благородні гази зріджуються. Це свідчить про існування ще одного складника міжмолекулярних сил.

Розглянемо два атоми благородного газу. Якщо розглядати статичне розподілення зарядів у них, то ці атоми не повинні впливати один на одного. Але досвід і квантова теорія говорять про те, що в будь-яких умовах (в тому числі й при абсолютному нулі температури) частинки, які містяться в атомі, знаходяться у безперервному русі. В процесі руху електронів розподілення зарядів всередині атомів стає несиметричним, в результаті чого виникають миттєві диполі. При зближенні молекул рух цих миттєвих диполів перестає бути незалежним, що і викликає притягання. Взаємодія миттєвих диполів – ось третє джерело міжмолекулярного притягання. Цей ефект, який має квантово-механічний характер, одержав назву *дисперсійного ефекту*, оскільки коливання електричних зарядів викликають і дисперсію світла. Теорія дисперсної взаємодії була розроблена Лондоном в 1930 році. Із викладеного випливає, що дисперсні сили діють між частинками будь-якої речовини. Їх енергія виражається слідующим рівнянням (4.7):

$$U_{дисп} = -3hv_0\alpha^2/4r^6, \quad (4.7)$$

де h – стала Планка, ν_0 – частота коливань, яка відповідає нульовій енергії E_0 , тобто енергії при $T=0$ (нульова енергія частинки, що коливається, виражається відношенням $E_0=hv_0/2$), α – поляризованість. Приблизно величину $h\nu_0$ можна вважати рівною енергії іонізації.

Табл.10.

Величини $Ur^6 \cdot 10^6$ (ерг·см⁶), що характеризують орієнтаційну, індукційну та дисперсійну взаємодію між однаковими молекулами

Молекули	Взаємодія		
	Орієнтаційна	Індукційна	Дисперсійна
CO	0,0034	0,057	67,5
HCl	18,6	5,4	105
HBr	6,2	4,05	176
HI	0,35	1,68	382
NH ₃	84	10	93
H ₂ O	190	10	47

У табл. 10 наведені складові міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса для деяких речовин. Ці дані свідчать про те, що:

а) дисперсійний ефект відіграє основну роль для неполярних і малополярних молекул, де він значний по величині;

б) для сильно полярних молекул більшим є вклад орієнтаційного ефекту;

в) індукційний ефект, звичайно, не суттєвий по величині впливу.

Індукційний ефект стає значним лише тоді, коли полярні молекули співіснують із сильно поляризованими молекулами. Так, нітробензол в

результаті поляризаційної взаємодії утворює з нафталіном молекулярну сполуку $C_6H_5NO_2 \cdot C_{10}H_8$. Сполук схожого типу відомо досить багато.

Складаючи енергії орієнтаційної, індукційної і дисперсійної взаємодії та об'єднуючи всі сталі, у відповідності з рівняннями (4.8) одержуємо енергію міжмолекулярного притягання:

$$U_{np} = -(n/r^6), \quad (4.8)$$

де $n = (2\mu^4 N_0 / 3RT) + 2a\mu^2 + (3\alpha^2 h\nu_0 / 4)$.

Таким чином, сили притягання обернено пропорційні міжмолекулярній відстані в шостому степені.

При малих відстанях між молекулами, коли їх електронні оболонки сильно перекриваються, тобто коли електростатичне відштовхування ядер і електронів стає більшим від їх взаємного притягання, проявляється дія сил відштовхування. На існування цих сил вказує багато фактів, зокрема, мала стискуваність рідин і твердих тіл.

В першому наближенні енергія відштовхування молекул може бути виражена рівнянням (4.9):

$$U_{відш} = m / r^{12}, \quad (4.9)$$

де m – позитивна стала – константа відштовхування.

Із рівняння видно, що сили відштовхування починають проявлятися на дуже малих відстанях і доволі швидко ростуть зі зменшенням r . Повна енергія взаємодії між молекулами дорівнює по рівнянню Леннарда-Джонса (4.11):

$$U = U_{np} + U_{відш}, \quad (4.10)$$

$$\text{або } U = -(n / r^6) + (m / r^{12}). \quad (4.11)$$

Мінімум на сумарній кривій міжмолекулярної взаємодії відповідає $U = U_0$ і $r = r_0$ для рівноважного стану взаємодії між молекулами.

4.2. Розділ другий

Кристалічний стан речовини

4.2.1. Особливості кристалічного стану. Слово “кристал” завжди асоціюється з уявленням про багатогранник тієї чи іншої форми. Але кристалічні речовини характеризуються не тільки певною формою кристалу. Основною особливістю кристалічних тіл є їх анізотропія або векторність властивостей – залежність ряду властивостей (міцність на розрив, теплопровідність, стискуваність) від напрямку дії сил в кристалі [18].

Пояснимо це на прикладі. Із скла можна виготовити фігуру точно такої ж форми, як кристал кальциту (CaCO_3). Але відмінність кристала і його скляної моделі відразу ж буде помітна – кальцит характеризується явищем подвійного променезаломлення. З іншого боку, із кам'яної солі можна виточити кулю, яка не відрізняється за зовнішнім виглядом від скляного. Однак простим випробуванням можна довести, що така куля виготовлена із кристалічної речовини.

Необхідно коротко зупинитися на деяких відомостях про форму кристалів.

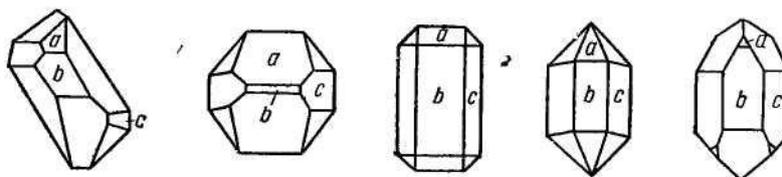


Рис. 75. Форми кристалів кварцу.

Форму і властивості кристалів вивчає геометрична кристалографія і кристалохімія. Ця галузь знання почала розвиватися в XVIII ст. У її основі лежать два закони: *закон сталості двограних кутів* і *закон цілих чисел*.

Згідно з першим законом, відкритим у 1783 році Роме де Лілем (Франція) *у всіх кристалах однієї й тієї ж речовини кути між відповідними гранями рівні*. Наприклад, в кристалах хлориду натрію всі кути між гранями дорівнюють 90° . Закон сталості кутів не означає, що кристали однієї й тієї ж речовини завжди мають одну й ту ж форму. Цей стан може бути проілюстрований на прикладі кристалів кварцу (мал. 75). У кристалографії користуються спеціальними системами координат, які розташовують у досліджуваному кристалі за визначеними правилами. В якості осей координат беруть осі симетрії, а якщо такі відсутні, проводять координати паралельно до ребер кристала. Початок координат ділить наполовину відрізки осей, які знаходяться всередині кристала. Кристалографічні системи координат часто бувають непрямокутними.

Згідно із *законом цілих чисел*, що був відкритий у 1784 році Гаюї (Франція) *грані кристала завжди орієнтовані в просторі так, що відрізки, які відсікаються на трьох координатних осях кристала однією гранню, відносяться до*

відрізків, які відсікаються на тих же осях іншою гранню, як цілі числа. Гаюї пояснив цей закон тим, що кристали побудовані із частинок, які мають форму багатогранників. Відкриття Гаюї закону цілих чисел, що свідчить про безперервну будову матерії, передувало працям Дальтона і вплинуло на формування його поглядів. Встановлення цього закону можна вважати однією з найважливіших віх у розвитку атомно-молекулярного вчення.

Зрозуміло, частинки, із яких складаються кристали, – атоми, іони чи молекули, не є кубиками чи паралелепіпедами, але, як ми побачимо нижче, вони розташовані в кристалах у правильному порядку, утворюючи кристалічну сітку, котру можна розглядати як таку, що складається із елементарних комірок, що мають форму паралелепіпедів. На законі цілих чисел ґрунтується зручна система позначень граней кристалів. Для кожної грані пишуть набір зворотних довжин відрізків, що відсікаються нею на осях x , y і z . Довжини виражають у відносних одиницях, які дорівнюють відріzkам, що відсікаються на відповідних осях однієї із граней (одинична грань). Такі позначення називають *індексами Міллера* (рис. 76).

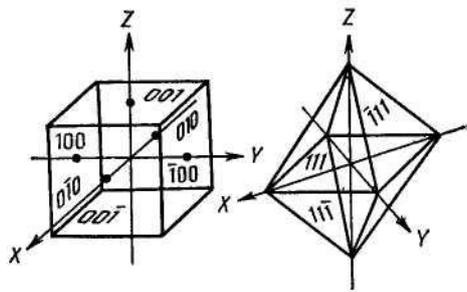


Рис. 76. Індеси Міллера.

Попри величезне розмаїття форм кристалів, вони можуть бути абсолютно строго й однозначно класифіковані. Ця систематизація була введена в науку працями російського академіка А. В. Гадоліна (1867 р.). Вона базується на особливостях симетрії кристалів.

Симетричні геометричні фігури володіють одним або декількома елементами симетрії – вони мають центри, осі або площини симетрії. Центром симетрії C називають точку, яка ділить пополам всяку пряму, що через неї проходить, проведену до пересікання з гранями фігури. Площина симетрії ділить фігуру на дві частини, кожна з яких є дзеркальним відображенням другої. Віссю симетрії називають лінію, при повороті навколо якої на 360° фігура співпадає сама з собою n разів. Число n називається порядком осі. Розрізняють осі другого, третього і т. д. порядків (осі першого порядку не розглядаються; ними володітиме будь-яка фігура – поворот на 360° навколо будь-якої лінії приводить до суміщення). Крім звичайних осей симетрії існують інверсійні та дзеркально-поворотні осі. При їх наявності для суміщення фігури з собою поворот навколо осі повинен супроводжуватися поворотом на 180° навколо іншої осі, перпендикулярної до даної (інверсії), або дзеркальним відображенням від площини. У 1867 році А. В. Гадолін математично показав, що можливе

існування 32 видів симетрії кристалічних форм, кожна із яких характеризується певним сполученням елементів симетрії. Тепер ми знаємо кристали всіх 32 видів симетрії (в часи А. В. Гадоліна було відомо близько 20 видів).

Усі види симетрії кристалів поділяються на три категорії: нижчу, середню і вищу. Кристали нижчої категорії не мають осей вищого порядку; для середньої категорії характерна вісь вищого порядку, для вищої – кілька таких осей. Категорії поділяються на кристалічні системи або *сингонії*.

Нижча категорія включає три *сингонії* – *триклинну*, *моноклинну* та *ромбічну* (рис. 77 фіг.1) У кристалах триклинної сингонії немає ні осей, ні площин симетрії, може бути відсутнім (але не обов'язково) і центр симетрії. Прикладами речовин, які кристалізуються в триклинній системі, є $K_2Cr_2O_7$ і $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. У моноклинних кристалів ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $C_4H_6O_6$ – винна кислота) може бути як вісь, так і площина симетрії, однак не може бути кілька осей або площин симетрії (рис. 77 фіг.2). Для ромбічної системи ($BaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ та ін.) характерна наявність кількох елементів симетрії – декількох осей або площин (рис. 77 фіг.3).

Середня категорія поділяється на три сингонії, які називаються за типом головної осі (вісь вищого порядку): тригональна (рис. 77 фіг.4), тетрагональна (рис. 77 фіг.5) і гексагональна (рис. 77 фіг.6).

Вища категорія має тільки одну сингонію – кубічну (рис. 77 фіг.7). Кристали цієї сингонії (наприклад, CaF_2 , $NaCl$, $NaClO_3$) мають кілька осей вищого порядку. На рис. 77 наведені приклади кристалів, які належать до всіх названих сингоній.

Необхідною умовою для утворення кристалів високої симетрії є симетричність їх складових частин. Оскільки більшість молекул (зокрема, багато органічних молекул) несиметрична, то і кристали високої симетрії становлять лише невеличку частинку від загальної кількості відомих.

Є багато випадків, коли одна й та сама речовина існує в різних кристалічних формах, тобто відрізняється за внутрішньою будовою, а тому й за своїми фізико-хімічними властивостями.

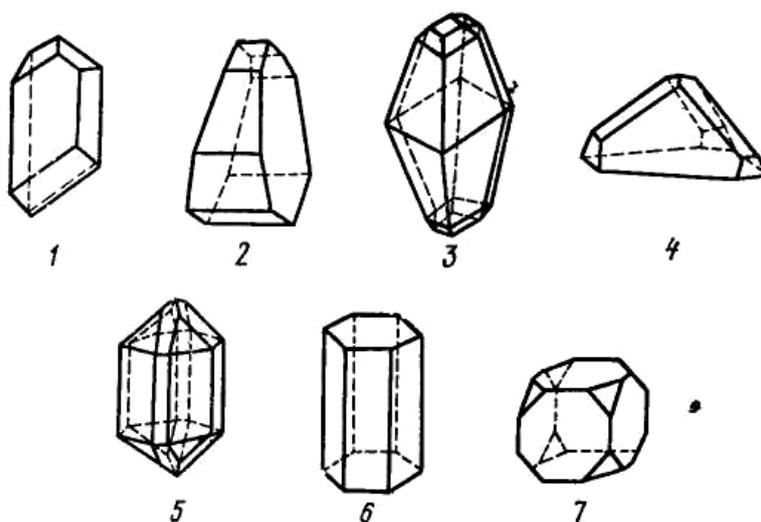


Рис. 77. Кристали сингоній: 1 – триклинна; 2 – моноклинна; 3 – ромбічна; 4 – тригональна; 5 – тетрагональна; 6 – гексагональна; 7 – кубічна [1].

Таке явище називається поліморфізмом. Наприклад, для силіцій (SiO_2) діоксиду відомі три модифікації: *кварц*, *тридиміт* і *кристалобаліт*. При певній температурі стійким є тільки одна із поліморфних видозмін речовини. Так, при звичайній температурі стійка форма SiO_2 – кварц, тридиміт стійкий в інтервалі $870\text{--}1470^\circ\text{C}$, кристалобаліт – вище 1470°C . Перехід нестійкої форми в стійку при низькій температурі часто відбувається дуже повільно, речовина може тривалий час існувати в нестійкому, або, як кажуть, метастабільному стані.

Багато газоподібних за звичайних умов речовин, перетворюючись при охолодженні в кристали, утворюють декілька модифікацій. В останні десятиліття у зв'язку з проведенням досліджень при високих тисках було виявлено, що утворення різноманітних кристалічних модифікацій при високих тисках також є типовим. Таким чином, можна говорити про широку поширеність явища поліморфізму. Так, виявилось, що є сім модифікацій KNO_3 , 8 модифікацій Na_2SO_4 , 16 модифікацій нафталіну.

Серед кристалічних тіл нерідко також спостерігається явище *ізоморфізму* – *властивість атомів, молекул або іонів заміщувати одне одного в кристалічній сітці, утворюючи змішані кристали*. Так, наприклад, безколірні кристали алюмокалієвих галунів $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і фіолетові кристали хромокалієвих галунів $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ мають однакову октаедричну форму. Якщо приготувати розчин, який містить обидві речовини, а потім його випарувати, то виділяються кристали, які містять алюміній і хром. Те саме відбувається при випаровуванні розчину, що містить $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Змішані кристали* є абсолютно однорідними сумішами твердих речовин – *це тверді розчини* заміщення. Тому можна сказати, що ізоморфізм – це здатність утворювати тверді розчини заміщення.

Ми навели приклади найбільш досконалого ізоморфізму – речовини споріднені і за хімічним складом, і за типом хімічного зв'язку, і за формою кристалів, і за структурою, і за валентністю елементів, і за розміром частинок, які одна одну заміщують.

Якщо ж дотримуються не всі ознаки схожості або тільки одна із них, наприклад, ізоструктурність, то ізоморфізм є недосконалим (що може проявитися в обмеженій заміщеності) або ж взагалі відсутнім. Так, недосконалий ізоморфізм SrSO_4 і KBF_4 ; кристали NaCl і KCl не ізоморфні, хоча і тип зв'язку, і хімічний склад, і форма, і будова їх тотожні; відчувається різниця в радіусах Na^+ і K^+ . Різниця атомних радіусів і типу хімічного зв'язку робить зрозумілою неізоморфність кристалів CuCl і CuZn , які мають однакову структуру і однакову форму. Хоча $r_{\text{Na}^+} \approx r_{\text{Cu}^+}$, однак NaCl і CuCl також неізоморфні; схожість порушена значною відмінністю поляризаційних властивостей катіонів і сингонією кристалів.

4.2.2. Типи кристалічних решіток. Кристалічні решітки поділяються на кілька типів в залежності від виду частинок, які знаходяться у вузлах решітки, і від характеру зв'язку між ними.

У вузлах атомних кристалічних решіток знаходяться нейтральні атоми, поєднані ковалентними зв'язками. Речовин, які мають *атомну решітку*, порівняно небагато. До них відносяться *алмаз*, *кремній*, сполуки деяких еле-

ментів з вуглецем і кремнієм – *карбіди і силіциди*. В цих твердих тілах усі атоми однаково зв'язані один з одним. У структурі атомного кристала неможливо виділити окремі молекули. Весь кристал можна розглядати як одну гігантську молекулу. Оскільки ковалентні зв'язки доволі міцні, то речовини, які мають атомні решітки, завжди є твердими, тугоплавкими і малолеткими, практично нерозчинними [19].

В *молекулярних кристалічних* решітках у вузлах знаходяться молекули. більшість речовин з ковалентним зв'язком утворюють кристали такого типу. Молекулярні решітки утворюють *тверді гідроген, хлор, двооксид карбону* та інші речовини, які за звичайної температури газоподібні. Кристали більшості *органічних речовин* також відносяться до цього типу. Таким чином, речовин з молекулярною кристалічною решіткою відомо дуже багато. Молекули, які знаходяться у вузлах решітки, пов'язані одна з одною міжмолекулярними силами. Оскільки міжмолекулярні сили значно слабші від сил хімічного зв'язку, то молекулярні кристали легкоплавкі, характеризуються значною леткістю, твердість їх невелика. Особливо низькі температури плавлення і кипіння у тих речовин, молекули яких неполярні. Наприклад, кристали парафіну дуже м'які, хоча ковалентні зв'язки С–С у вуглецевих молекулах, із яких складаються ці кристали, настільки ж міцні, як і зв'язки в алмазі. Кристали, що утворені благородними газами, також слід віднести до молекулярних, оскільки валентні сили в утворенні цих кристалів ролі не відіграють, і зв'язки між частинками тут мають той самий характер, що і в інших молекулярних кристалах. Це зумовлює значно більшу величину міжатомних відстаней в цих кристалах.

Іонні кристалічні решітки, у вузлах яких поперемінно знаходяться позитивні й негативні іони, характерні для сполук елементів, які *сильно відрізняються за електронегативністю*. Типовими представниками цього класу речовин є фториди лужних металів. Як і у випадку атомних решіток, в іонних кристалах не можна виділити окремі молекули (немає переважаючої взаємодії даного іона з яким-небудь одним іоном протилежного знаку). Кристал можна розглядати як одну гігантську молекулу. Зв'язки між іонами міцні, тому іонним сполукам властиві високі температури плавлення, мала леткість, велика твердість, хоча звичайно дещо менша, ніж для речовин з атомною решіткою. Слід звернути увагу на дві обставини. По-перше, твердість і тугоплавкість не обов'язково пов'язані тільки з іонними силами. Твердість і тугоплавкість іонних сполук часто менша, ніж речовин з атомною решіткою. По-друге, багато іонних кристалів містять в собі багатоатомні іони, такі як SO_4^{2-} , NO_3^- , $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ тощо. У той час, як зв'язок між частинками, що утворюють таку решітку, є іонним, всередині складних іонів атоми, як правило, поєднані ковалентним зв'язком. Оскільки *комплексні іони мають більші розміри*, то при рівності зарядів сили взаємодії частинок в решітці, що містить багатоатомні іони, значно слабші, ніж у решітці, що складається із одноатомних іонів. Зважаючи на це температури плавлення і твердість речовин, які містять багатоатомні іони, більш низькі. Наприклад, температура плавлення NaCl дорівнює 801°C , а NaNO_3 – тільки 311°C .

Кристалічні решітки, які утворюються металами, називаються **металевими**. У вузлах таких решіток знаходяться позитивні іони металів, а валентні електрони можуть пересуватися поміж ними у різних напрямках. Сукупність вільних електронів інколи називають електронним газом. Така будова решітки зумовлює більшу електропровідність, теплопровідність і високу пластичність металів. При механічній деформації не відбувається розрив зв'язків і руйнування кристала, оскільки атоми, що його складають, начебто плавають в хмарі електронного газу.

4.2.3. Деякі кристалічні структури. Як уже мовилося, частинки в кристалах розташовані в певному порядку, утворюють кристалічну решітку.

Подібно до зовнішніх форм кристалів кристалічні решітки можуть бути класифіковані за їх симетрією. Ще задовго до розробки експериментальних методів дослідження структури у 1890 р. така класифікація була виведена математично Є. С. Федоровим, який показав, що для решіток можливі 230 варіантів сполучення елементів симетрії. Ці сполучення одержали назву федоровських груп симетрії. Комбінацій елементів симетрії для кристалічних решіток значно більше, ніж для зовнішніх форм кристалів, внаслідок появи додаткових елементів, що характеризують внутрішню симетрію кристалів.

Будь-яку кристалічну решітку можна розглядати як таку, що складається з елементарних комірок. Елементарною коміркою називають ту найменшу частину кристалу, яка має всі особливості структури, характерні для даної решітки.

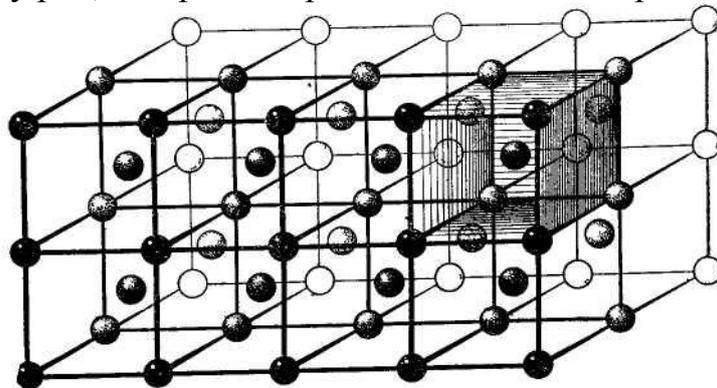


Рис. 78. Кристалічна решітка натрію.

На рис. 78. Штриховкою показана одна із елементарних комірок металічного натрію. Елементарна комірка являє собою паралелепіпед, переміщуючи який у напрямку кожної із трьох координатних осей x , y і z , розташованих паралельно до ребер фігури, можна побудувати кристалічну решітку. Ця операція нагадує кладку цегли. Довжини ребер елементарного паралелепіпеда, що позначаються літерами a , b і c (їм відповідають координати x , y і z), називаються параметрами комірки. Елементарну комірку можна повністю охарактеризувати, вказавши величини ребер паралелепіпеда, кутів між ними і координати атомів у комірці. Останні часто виражають у відсотках відповідних параметрів комірки.

Розглядаючи будову кристалічних речовин, потрібно розрізнити поняття про структуру і структурний тип. Структурний тип характеризує відносно

розташування атомів у просторі без вказівки відстаней між ними. Коли ж ми хочемо охарактеризувати структуру тієї чи іншої речовини, то крім структурного типу повинні вказати також параметри елементарної комірки. Найменування структурного типу дається одній із речовин, які мають решітку даного типу. Велика кількість структур може відноситися до одного й того ж структурного типу. Наприклад, багато металів утворюють кристали, які належать до структурного типу магнію. Нижче описані деякі структурні типи, характерні для неорганічних речовин.

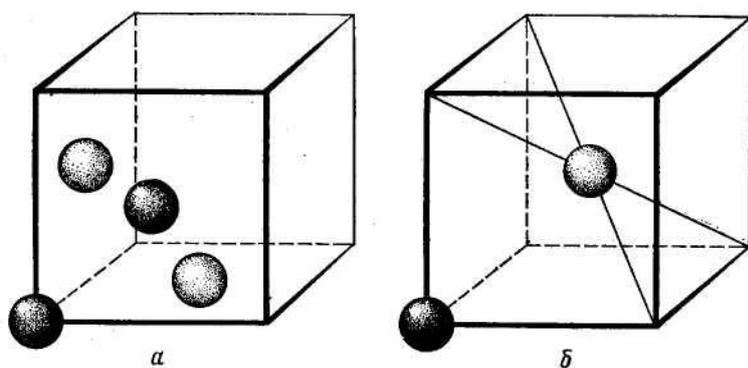


Рис. 79. Елементарна ланка кристалічної решітки: а – міді; б – натрію.

Почнемо розгляд зі структури металів. Як уже вказувалося, для більшості металів характерна максимально щільна упаковка частинок. Існують два варіанти щільнішої упаковки сферичних тіл – кубічна і гексагональна.

Деякі метали мають інший тип кристалічної решітки – кубічну об'ємноцентровану. Таку структуру, зокрема, має залізо (α -форма заліза, стійка при кімнатній температурі). Як видно з рис. 79, б, кубічну об'ємноцентровану кристалічну решітку має мідь, координаційне число в цьому випадку дорівнює 8. Структуру, схожу з об'ємноцентрованою решіткою металів, має хлорид цезію. На відміну від металічних решіток ця структура складається з різних частин – іонів Cl^- і Cs^+ .

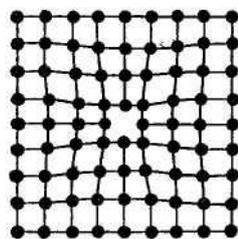
Структурні типи NaCl і CsCl доволі широко зустрічаються серед неорганічних речовин, зокрема структури усіх галідів лужних металів належить до цих типів. У звичайних умовах решітку типу хлориду цезію мають CsCl , CsBr і CsI , решта галідів лужних металів мають структуру типу NaCl . При дуже високих тисках слід очікувати поліморфний перехід від структури NaCl до більш щільної структури CsCl . Недавно це було встановлено дослідним шляхом для багатьох галідів лужних металів.

4.2.4. Дефекти в кристалах. Розглянуте правильне розташування частинок в кристалах (кристалічна решітка зі строго визначеними параметрами і повторенням абсолютно однакових елементарних комірок) є уявною схемою, від якої в дійсності завжди бувають відхилення. Можна сказати, що повністю впорядковане розташування частинок відповідає ідеальним кристалам, до яких більш або менш наближаються утворені в природі й одержані штучно реальні тверді речовини.

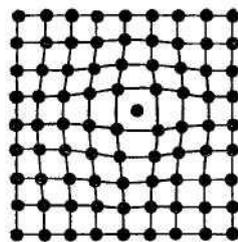
Відхилення від ідеального розташування атомів у кристалах називають дефектами. Вони мають великий, іноді вирішальний вплив на властивості кристалічних речовин.

Неправильне розташування окремих атомів в кристалічній решітці створює точкові дефекти. У кристалі, який складається із однакових атомів, наприклад в кристалі металу, в якійсь частині решітки може бути відсутнім один із атомів. На його місці буде порожнина, навколо неї – викривлена структура (рис. 80, а). Такий дефект називається вакансією. Якщо ж атом даної речовини або атом суміші потрапляє між атомами у вузлах решітки (рис. 81, б), то виникає дефект проникнення.

Картина ускладнюється при переході від металічного кристала до іонного. Тут повинна спостерігатися електронейтральність, тому утворення дефектів пов'язане з перерозподілом зарядів.

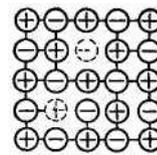


а

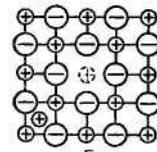


б

Рис. 80. Точкові дефекти:
а – вакансія;
б – проникнення



а



б

Рис. 81. Точкові дефекти в іонних кристалах:
а – дефект Шоттки;
б – дефект Френкеля.

Вакансія катіона в іонному кристалі називається **дефектом Шоттки**. Проникнення іона в міжвузля супроводжується появою на його попередньому місці вакансії, яку можна розглядати як центр заряду протилежного знака. Тут ми маємо **дефект Френзеля** (рис. 81). Наведені назви дані на честь австрійського вченого Шоттки і радянського фізика Я. І. Френкеля, які вперше теоретично розглянули утворення відповідних дефектів [1].

Точкові дефекти виникають з різних причин, в тому числі і в результаті теплового руху частинок. Вакансії (а також дефекти проникнення) можуть переміщуватися по кристалі – в порожнечу потрапляє сусідній атом, його місце звільняється і т. д. Цим пояснюється дифузія в твердих тілах та іонна провідність кристалів солей і оксидів, які стають помітними при високих температурах, в розплавах.

Дефекти Френкеля завжди утворюються в результаті переміщення катіонів. Вони зазвичай значно менші від аніонів і легше проникають в решітку.

Утворення цих дефектів, наприклад, інтенсивно відбувається в AgBr, де концентрація іонів Ag^+ у міжвузлях при 210°C і 300°C становить відповідно 0,076% і 0,4%. Виникненню дефектів Френкеля сприяє малий радіус катіонів і легка деформованість, тобто висока поляризованість, аніонів. Навпаки, дефекти Шоттки характерні для сполук, де катіони і аніони мають приблизно однакові розміри і мало поляризовані, що утруднює проникнення.

Відсутність одного із елементів у деяких вузлах решітки сполуки змінює її склад – зумовлює відхилення від стехіометрії.

Залежно від умов одержання і зростання кристалів кількість вакансій може бути різною, тому нестехіометричні сполуки зазвичай мають нестабільний склад. До таких речовин відносяться добре вивчені оксид і карбід титану. Їх склад можна виразити у загальному вигляді формулами зі змінним індексом x : $\text{TiO}_x = 0,70 / 1,30$ і $\text{TiC}_x, x = 0,60 / 1,00$.

Відхилення від стехіометрії можуть бути пов'язані з дефектами проникнення. Можливі різні комбінації двох розглянутих механізмів. Дослідження останніх десятиліть виявили серед неорганічних речовин величезну кількість нестехіометричних сполук. Такими є більшість оксидів, нітридів, гібридів, карбідів і силіцидів d -елементів.

Своєрідні дефекти утворюються при проникненні атомів лужних металів в кристалічні решітки їх галогенів. Ці дефекти можна створити нагріванням кристалів у парах металів. Кристали забарвлюються. Так, NaCl в парах калію – синіє. Попадаючи в кристал, атоми лужного металу віддають свої електрони аніонним вакансіям, в результаті чого виходять своєрідні системи “вакансія – електрон”, схожі за властивостями (зокрема, спектрами) на одноелектронні атоми. Такі *дефекти називають F-центрами*.

Крім розглянутих точкових дефектів у кристалах завжди є також *дислокації – дефекти, пов'язані зі зміщенням рядів атомів*. Дислокації бувають крайовими і гвинтовими. Перші зумовлені обривом площин, заповнених атомами; другі – взаємним зсувом площин, що відповідають повертанню однієї із них навколо перпендикулярної їй осі [20].

4.3. Розділ третій

Рідкий і аморфний стани речовини

4.3.1. Будова рідин. Рідкий агрегатний стан є проміжним між кристалічним і газоподібним. Тому при високих температурах властивості рідини наближаються до властивостей неідеального газу (де доволі часті багатократні зіткнення молекул), при низьких – до властивостей кристалічної речовини. Так, якщо рідину нагрівати під зростаючим тиском (інакше вона перетвориться в пару), то можна досягнути такого стану, при якому пароутворення рідини не супроводжується витратами енергії. Цей стан називається критичним. Йому відповідають критичні температура і тиск, різні для різних речовин. У критичній точці всі властивості рідини і пари (енергія, щільність) стають тотожними (рис. 74). Відповідно, якщо рідину нагрівати при критичному тиску, то при досягненні критичної температури вона нічим (ні характером руху частинок, ні структурою) не буде відрізнятися від своєї пари [16].

З іншого боку, схожість рідини з газом (терміни “газ” і “пара” треба вважати синонімами) в міру зниження температури поступається все більшій посилюючій схожості її з відповідними кристалами. Ця схожість стає максимальною в точці кристалізації, але обидва стани все-таки відрізняються. Однак зміна властивостей речовини при її затвердінні (плавленні), як правило, невелика. Так, для більшості речовин *зміна об’єму при кристалізації становить близько 10%*. Це означає, що *міжчастинкова відстань* змінюється всього лиш на 3%, тобто що розташування частинок в рідині близьке до їх розташування в кристалі. Близькість теплоємностей рідкої розплавленої й затвердлої речовини свідчить про подібність теплового руху частинок в рідких і твердих тілах. Їх енергетична схожість в точці плавлення підтверджується й тим, що відміна теплоти пароутворення $\Delta H_{\text{пар}}$ від теплоти плавлення $\Delta H_{\text{пл}}$ невелика. Так, для НІ $\Delta H_{\text{пар}} = 5$, а $\Delta H_{\text{пл}} = 0,7$ ккал/моль. Інакше кажучи, в рідині, принаймні поблизу точки кристалізації, властиве кристалам впорядковане розташування частинок втрачається лише частково, як це було розгінато для води і льоду. Уявлення, що ґрунтується на близькості рідини до кристала, вперше висунув Я. І. Френкель (1934 р.).

Результати рентгенівського аналізу рідин можна пояснити, уявивши їх структуру або як сукупність множини ультра мікроскопічних значно деформованих агрегатів, або у вигляді безперервної структурної сітки, в якій елементи структурного порядку обмежені найближчими сусідами [1].

Перша гіпотеза означає, що величезна кількість найменших “кристалічних острівців” (вони одержали назву сиботоксичних груп) розділені областями неупорядкованого розташування частин. Ці групи не мають різких кордонів, плавно переходячи в області неупорядкованого розташування частинок. При переміщенні вони не тільки безперервно втрачають одні частинки і наповнюються іншими, але можуть руйнуватися і створюватися знову. Як і в газі, вони переміщуються по об’єму; як і в кристалах, коливаються близько стану рівноваги. Нагрівання скорочує час “осілого” життя сиботоксичних груп, охо-

лодження приводить до протилежного результату. Таким чином, уявлення про рідину формується на основі результату синтезу уявлень про гази і кристали.

Друге уявлення зводиться до уявлення про квазікристалічну структуру рідини: кожна молекула оточена сусідніми, які розташовуються навколо неї майже так само, як і в кристалі тієї ж речовини. Однак у другому шарі виявляються відхилення від впорядкованості, які збільшуються в міру віддаленості від початково взятої молекули. Інакше кажучи, відхід від правильного розташування в міру віддалення від даної молекули систематично зростає і на великій відстані стає дуже значним – в рідині існує ближній порядок. Цим будова рідини відрізняється від будови кристалів, що характеризується строгою повторюваністю одного й того ж елемента структури (іона, атома, групи атомів, молекул) у всіх напрямках, тобто дальнім порядком. Таким чином, при $T \rightarrow T_{\text{крист}}$ рідина є викривленим кристалом, в якому втрачено дальній порядок.

Якому погляду надати перевагу, сказати важко. Важливо те, що в рідині існує певний порядок, тим вищий, чим ближче рідина до точки плавлення. Обидві гіпотези пояснюють властивості рідини.

Вивчення розсіювання рентгенівського проміння в рідинах, які складаються із багатоатомних молекул, довело не тільки впорядковане розташування молекул, але й відому закономірність у взаємній орієнтації частинок. Ця орієнтація підсилюється для полярних молекул.

Хоча при кристалізації рідини в загальному розподіленні частинок змінюється незначно, однак воно все-таки змінюється. В останньому випадку, коли кристалізація потребує значної “переупаковки” частинок, її здійснення потребує зусиль. Затримка кристалізації зумовлює можливість переохолодження рідини (охолодження її нижче від точки плавлення). Оскільки можливий ступінь переохолодження буде при інших умовах тим більший, чим менш “ізоструктурна” речовина в рідкому і твердому стані. За здатністю до переохолодження можна непрямо судити і про будову рідини.

Невпорядкований рух молекул рідини приводить до безперервної зміни відстаней між ними. Це можна виразити словами: структура рідини носить статистичний характер. У цьому полягає суттєва відмінність рідини від кристалів. Статистичний характер впорядкованого розташування молекул рідини приводить до флуктуацій – безперервних відхилень не тільки від середньої густини, але й від середньої орієнтації, оскільки молекули рідини здатні утворити групи, в яких переважає певна орієнтація. Чим менша величина цих відхилень, тим частіше вони зустрічаються.

Із рідких тіл для неорганічної хімії великий інтерес представляє вода і водні розчини електролітів. Тому ми детальніше зупинимося на їх будові.

4.3.2. Розчини електролітів. Більшість неорганічних речовин у розчинах значною мірою дисоційовані на іони. Існування іонів у розчинах електролітів зумовлює їх електропровідність, швидке протікання обмінних реакцій і багато інших особливостей.

Причиною, що викликає розпад розчиненої речовини на іони, є інтенсивна взаємодія іонів з молекулами розчинника – *сольватація іонів*. Частим випадком сольватації іонів є гідратація – їх взаємодія з водою [18].

Вперше на значення взаємодії між розчиненою речовиною і розчинником вказав у 60-х роках XIX ст. Д. І. Менделєєв, що висунув *хімічну теорію розчинів*, згідно з якою водні розчини містять ряд нестійких сполук розчиненої речовини – *гідратів*. Застосувавши фізико-хімічні методи дослідження, Д. І. Менделєєв довів існування таких сполук у рідкій фазі (в системах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$). Дійсно, тепер ми знаємо, що у розчинах існують відносно стійкі молекулярні групи, утворені молекулами розчинника і розчиненої речовини. При зменшенні полярності розчинника прагнення до утворення молекулярних сполук падає. Нерідко зв'язок розчинника з розчиненою речовиною зберігається і в твердому стані – при кристалізації із розчину часто виділяються кристалосольвати. Прикладами таких речовин є $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Якщо кристалізаційна вода входить до складу багатьох солей, то “кристалізаційний спирт” зустрічається нечасто, а, наприклад, “кристалізаційний октан” – дуже рідко.

Уявлення про гідратацію іонів, введене в науку в 1890 р. І. А. Каблуковим та В. А. Кістяковським, яке об'єднало теорію електролітичної дисоціації Арреніуса з хімічною теорією розчинів Д. І. Менделєєва, виявилось надзвичайно продуктивним для пояснення властивостей розчинів електролітів.

Інтенсивність взаємодії іонів з молекулами води може бути охарактеризована теплотою гідратації $\Delta H_{\text{Г}}$ – кількістю теплоти, яка виділяється при переході одного грам-іона ($6,023 \cdot 10^{23}$ іонів) із вакууму у водний розчин. Величина $\Delta H_{\text{Г}}$ може бути знайдена із експериментальних даних; є також методи теоретичного її розрахунку.

Для розрахунку $\Delta H_{\text{Г}}$ із експериментальних даних потрібно знати енергію кристалічних сіток U_0 і теплоту розчинення солей $\Delta H_{\text{р}}$. Процес розчинення солі можна умовно розбити на дві стадії – руйнування кристалічної решітки, що супроводжується поглинанням теплоти, рівним U_0 , і гідратація, в результаті якої виділяється кількість теплоти $\Delta H_{\text{Г}}^1$. Очевидно, що тепловий ефект розчинення солі рівний алгебраїчній сумі цих величин: $\Delta H_{\text{р}} = \Delta H_{\text{Г}} + U_0$, звідки:

$$-\Delta H_{\text{Г}} = U_0 - \Delta H_{\text{р}}. \quad (4.12)$$

Як ми знаємо, енергії кристалічних решіток відомі для багатьох солей, а теплоти розчинення порівняно легко визначаються експериментально. Маючи ці величини, за допомогою рівняння можна знайти теплоту гідратації. Можна також визначити зміну ентропії при гідратації $\Delta S_{\text{Г}}$ і за рівнянням $\Delta G_{\text{Г}} = \Delta H_{\text{Г}} - T\Delta S_{\text{Г}}$ вирахувати зміну енергії Гіббса при переході іонів із вакууму в розчин. Величину $\Delta G_{\text{Г}}$ часто називають енергією гідратації. Енергії і теплоти гідратації відрізняються на кілька відсотків і значення $\Delta G_{\text{Г}}$ часто замінюють величинами $\Delta H_{\text{Г}}$, які відомі для більшої кількості іонів.

При розрахунку одержуємо суму теплот гідратації обох іонів, що утворюють сіль, – катіонів та аніонів. Для знаходження теплот гідратації окремих іонів цю величину слід розділити на складові для катіонів і аніонів. Вибір правильного методу розділення є доволі складним завданням. У 1953 р.

¹ За прийнятим в сучасний час правилом знаків виділенню теплоти відповідає знак “мінус”.

А. Ф. Капустинський, С. І. Дракін і Б. М. Якушевський показали, що ізоелектронні іони, які мають різний знак заряду (наприклад, Na^+ і F^- , K^+ і Cl^-), у водних розчинах мало відрізняються за властивостями, і ця відмінність зменшується зі зростанням розмірів іонів. Тому можна з точністю визначити характеристики іонів Cs^+ і I^- , розділивши наполовину сумарні величини для CsI . Маючи ці величини, можна одержати дані і для інших іонів. Енергії гідратації однозарядних іонів є величинами порядку 100 ккал, двозарядних – порядку 300-600 ккал, тризарядних – 800-1100 ккал. Таким чином, енергетичний ефект гідратації не менш значний, ніж ефект звичної хімічної взаємодії. Енергії гідратації іонів у групі періодичної системи зменшуються (що пов'язано зі зростанням радіусів іонів).

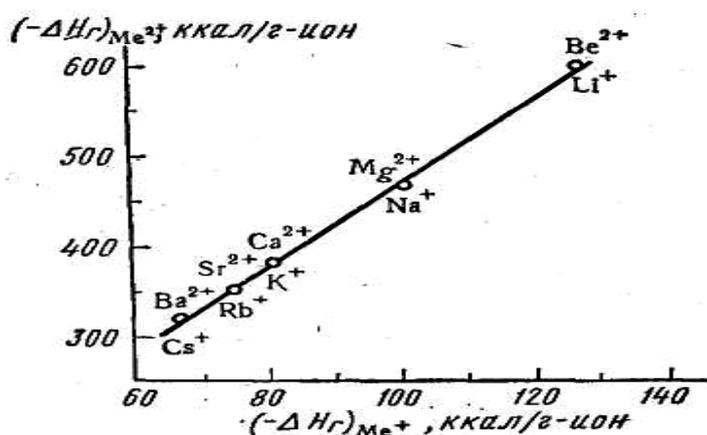


Рис. 82. Взаємозв'язок теплот гідратації катіонів Me^+ і Me^{2+} .

На рис. 82 показана аналогія у зміні теплот гідратації одно- і двозарядних іонів із конфігурацією благородних газів.

Більшість іонів у розчині міцно пов'язані з їх молекулами води, що їх оточують. Вони утворюють гідратні комплекси. Останні нерідко зберігаються при виділенні солі із розчину в утворених при цьому кристалогідратах. Наприклад, рентгеноструктурний аналіз таких сполук, як $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, показує, що в них містяться комплексні іони $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

Точні рентгенографічні дослідження будов розчинів (А. Ф. Скришевський, А. К. Дорош) показали, що ті ж відстані між іоном і молекулами H_2O зберігаються і в рідкій фазі.

Таким чином, гідратацію можна розділити на первинну (взаємозв'язок іона з найближчими молекулами води) і вторинну (взаємодія з більш далекими молекулами H_2O).

Вперше рівняння для теоретичного розрахунку енергії гідратації було виведено в 1920 р. Борном. Енергію переходу іона із вакууму у водний розчин можна представити як різницю робіт зарядження частинки в цих середовищах. Іон спрощено вважається похідною сферою з радіусом r .

Роботу зарядження сфери можна розрахувати, [1] уявивши собі, що заряд малими порціями dq_1, dq_2 .. переноситься з безкінечності на поверхню цієї

сфери. Робота dA , яка здійснюється при створенні додаткового заряду dq на поверхні сфери, заряд якої уже дорівнює q , виразиться співвідношенням (4.13):

$$dA = qdq / r \quad (4.13)$$

Сумарна робота, яка відбувається при збільшенні заряду від 0 до q , буде дорівнювати

$$A = \int_0^q (q/r) dq = q^2 / 2r \quad (4.14)$$

Для заряду, вміщеного в середовище з діелектричною проникністю (ϵ), аналогічно можна знайти:

$$A = q^2 / 2\epsilon r \quad (4.15)$$

У результаті віднімання обох виразів виводиться рівняння для енергії гідратації:

$$\Delta G_r = (q^2 / 2r) [1 - (1/\epsilon)]. \quad (4.16)$$

Оскільки для іонів $q = ez$, то останнє рівняння може бути записане у вигляді:

$$-\Delta G_r = (e^2 z^2 / 2r) [1 - (1/\epsilon)] \quad (4.17)$$

Це рівняння (4.17) отримало назву рівняння Борна. Воно дає величини енергій гідратації, які відрізняються від експериментальних значень, як правило, на кілька десятків відсотків. Іон вважається зарядженою похідною сферою, а розчинник – безперервним середовищем з діелектричною проникністю ϵ . Однак це рівняння доволі просте і дає можливість правильно оцінити порядок величини ΔG_r , тому воно широко використовується.

В останні роки з'являється все більше даних, які показують, що взаємодія іонів з молекулами розчинника значною мірою зумовлена квантово-механічними факторами і за своєю природою аналогічна утворенню координаційного зв'язку в комплексних сполуках.

Початок такому розгляду сольватації був покладений в уже згаданій роботі Бернала і Фаулера, які звернули увагу на той факт, що енергії гідратації катіонів близькі за величиною до суми енергій іонізації $\sum I$, що відповідають перетворенню нейтрального атому у відповідний іон. У зв'язку з цим Бернал і Фаулер припустили, що взаємодія іонів з розчинником полягає в основному в поверненні іонові електронів, яких йому не вистачає для утворення нейтральної частинки. Далі такий підхід був розвинений В. А. Михайловим та С. І. Дракіним, що розробили метод розрахунку енергій та ентропій гідратації, який добре узгоджується з експериментальними даними.

Оскільки іон, що знаходиться в розчині, утворює сольватний комплекс в основному за рахунок взаємодії з неподільними парами електронно-донорних атомів розчинника (звичайно, атомами кисню чи нітрогену), то енергії сольватації іонів у різних розчинниках з однаковим електронно-донорним атомом дуже близькі.

При розгляді сольватації іонів слід також брати до уваги ефект проникнення іона в структуру розчинника, в результаті чого в розчиннику утворюється порожнина, і рвуться зв'язки, що існують між молекулами. Для водних розчинів енергія утворення такої порожнини A_{Π} може бути приблизно

вирахована, виходячи з енергії водневого зв'язку $E_{O..H}$, яка рівна 5 ккал/моль, за рівнянням (4.18):

$$A_{\Pi} = 0,9 nE_{O..H}, \quad (4.18)$$

де n – координаційне число іона: фактор 0,9 враховує, що приблизно 10% водневих зв'язків у воді при 25°C вже розірвано.

Як ми знаємо, кожна молекула H_2O може утворювати чотири водневі зв'язки зі своїми сусідами. Будучи оберненою однією стороною до іона, вона може утворювати з наближеними молекулами другої гідратної оболонки лише два водневі зв'язки. Оскільки зв'язок виникає між двома молекулами, на "долю" кожної припадає $\frac{1}{2}$ енергії зв'язку. Звідси у рівнянні з'являється утворення $nE_{O..H}$. З урахуванням викладеного виразу для величини енергії гідратації іона ΔG_T можна представити сумою:

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^I + \Delta G_2^{II} - A_n, \quad (4.19)$$

де ΔG_2^I і ΔG_2^{II} – відповідно енергії первинної і вторинної гідратації.

Рівняння Борна, що не враховує донорно-акцепторної взаємодії іона з розчинником, дає неточний результат при розрахунку повної енергії гідратації, але воно придатне для обчислення енергії вторинної гідратації. Для розрахунку ΔG_2^{II} у рівняння слід підставити радіус гідратного комплексу, який складається із радіуса іона та діаметра молекули води. Знайшовши A_{Π} і ΔG_2^I і знаючи експериментальні значення ΔG_2^I , можна вирахувати ΔG_2^I . Як видно, ΔG_2^I більше від ΔG_2^{II} . Рис. 83 показує, що ΔG_2^I для іонів благородних газів типу енергія пропорційна $\sum I$.

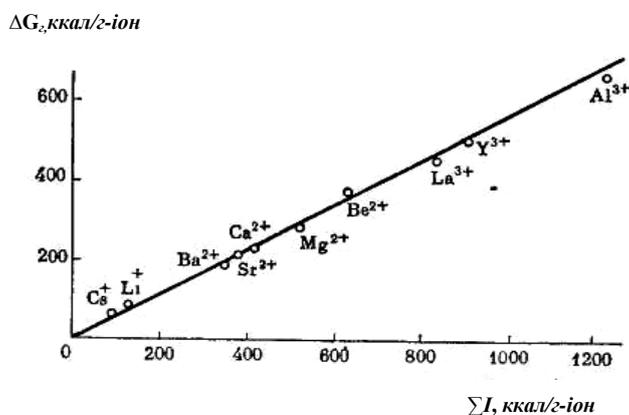


Рис. 83. Взаємозв'язок енергії первинної гідратації з сумарною енергією іонізації.

Все сказане вище про сольватацію іонів відноситься до дуже розбавлених розчинів. При переході до розчинів середніх і високих концентрацій картина взаємодії значно ускладнюється. Тут на взаємодію іонів з розчинником накладається їх взаємодія між собою. При невеликих концентраціях електроліту вона виявляється в утворенні навколо іонів іонних атмосфер. У більш концентрованих розчинах утворюються асоціати із сольватованих іонів – іонні пари, трійники тощо. В дуже концентрованих розчинах розчинника не вистачає для формування сольватованих оболонок, тому іони десольватовані. У зв'язку з цим К. П. Міщенко і А. М. Сухотін у 1953 р. ввели поняття про границю повної сольватації – тієї концентрації розчину, коли розчинника ще достатньо для

утворення перших сольватованих сфер. Перехід через границю повної сольватації веде до різкої зміни багатьох властивостей розчинів.

Розробка кількісної теорії рідкого стану сьогодні є предметом зусиль багатьох дослідників. Однак створення такої теорії ускладнення тією обставиною, що в рідині є сполучення інтенсивної взаємодії частинок з їх значною неупорядкованістю. Ця обставина не дозволяє, зокрема, скористатися і простими моделями, подібними до тих, які мали чимале значення в утворенні теорії газоподібного і твердого станів уявленням про ідеальний газ, як гранично розріджений стан речовини при повній неупорядкованості його частинок і уявленням про ідеальний кристал, в якому сполучаються більша густина з повною впорядкованістю частинок.

4.3.3. Аморфний стан речовини. Аморфні речовини відрізняються від кристалічних *ізотропністю*. Аморфна структура, як і структура рідини, характеризується *ближнім порядком*. Тому перехід аморфної речовини із твердого стану в рідкий не супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей. Це друга важлива ознака, що відрізняє аморфний стан твердої речовини від кристалічного стану. Так, на відміну від кристалічної речовини, яка має точку плавлення $T_{пл}$, при якій відбувається стрибкоподібна зміна властивостей, (рис. 62, а), аморфна речовина характеризується *інтервалом пом'якшення* T_a/T_b і безперервною зміною властивостей. Цей інтервал в залежності від природи речовини може мати величину порядку десятків і навіть сотень градусів. Наявність інтервалу пом'якшення, в якому аморфна речовина знаходиться в пластичному стані, безпосередньо свідчить про структурну нееквівалентність його частинок і, як наслідок, лише про поступове руйнування зв'язків при нагріванні. Однак ця нееквівалентність не настільки вже й значна, про що опосередковано можна судити по тому, що теплота перетворення аморфного тіла в кристалічне незначна.

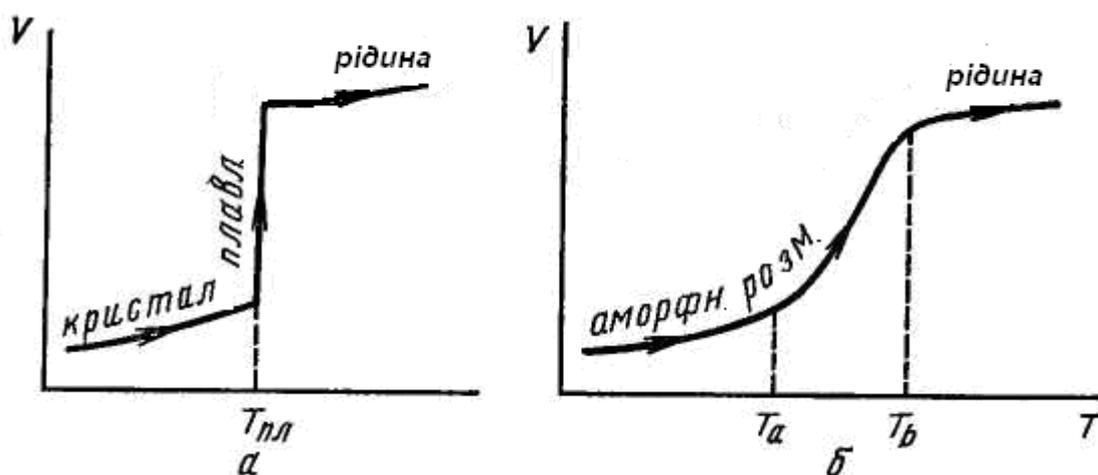


Рис. 84. Зміна об'єму при нагріванні кристалічних (а) і аморфних (б) речовин [1].

Ми не випадково сказали саме про це перетворення, оскільки аморфне тіло менш стійке, ніж кристалічне. Тому будь-яке аморфне тіло в принципі повинно кристалізуватися, і цей процес повинен бути екзотермічним. Тому і

теплота утворення аморфного тіла завжди менша від теплоти утворення кристалічного тіла (із одних і тих самих вихідних речовин). Так, теплоти утворення аморфної і кристалічної модифікації B_2O_3 із простих речовин дорівнюють відповідно 299,7 та 304,2 ккал/моль. Цим прикладом підтверджується і незначна відмінність у структурі кристалів та аморфних речовин, і співрозмірність теплоти переходу (в даному прикладі вона дорівнює 4,5 ккал/моль) з теплотами плавлення.

Часто аморфні і кристалічні форми – це різні стани однієї й тієї ж речовини. Так, існують аморфні форми ряду простих речовин (сірки, селену тощо), оксидів (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 та ін.). Однак багато аморфних речовин і більшість органічних полімерів повністю кристалізувати не вдається.

На практиці кристалізація аморфних речовин спостерігається дуже рідко – структурні зміни загальмовані великою в'язкістю аморфних і твердих тіл. Якщо не вдаватися до спеціальних засобів, наприклад, до тривалого високотемпературного впливу, то перехід в кристалічний стан протікає з малою швидкістю. У таких випадках можна вважати, що речовина в аморфному стані є практично є стійкою (скло).

Оскільки типовим аморфним тілом є силікатне скло, то часто аморфний стан називають склоподібним, розуміючи під склом аморфно застиглий розплав. Величезна в'язкість скла зберігає їх тисячоліттями без видних ознак кристалізації.

Аморфними речовинами є більшість полімерів. Вони відрізняються від звичайних аморфних тіл тим, що утворюються із відповідних рідин (мономерів) не в результаті зниження температури, а в результаті хімічного поєднання молекул. Інша відмінність полягає в тому, що при переході із аморфного стану в кристалічний кристалізація охоплює тільки деякі ділянки (кристаліти), оскільки досягненню високого ступеня впорядкування заважають великі розміри макромолекул полімерів. Взаємно переплетеним молекулам високомолекулярних речовин складно симетрично розташуватися в просторі. Чим більш впорядковані самі частинки полімерних молекул, тим симетричніше вони розташовані одна відносно одної. Чим менший зв'язок між частинками в рідкому стані, тим більше підстав передбачати, що охолодження рідини приведе до її кристалізації. Дійсно, розплавлені метали, розташування атомів яких близьке до щільної упаковки, легко кристалізуються, а розплавлені силікати часто переходять в склоподібний, аморфний стан. Органічні сполуки, які містять гідроксильні групи (наприклад, гліцерин), на відміну від вуглеводнів, твердіючи, звичайно, не кристалізуються бо відчувається вплив водневих зв'язків.

Частика V

5.1. Теоретичні питання з курсу “Будова речовини”

1. Будова атома. Число Авогадро. Маса і розміри атомів.
2. Атомні спектри, їх види. Спектр гідрогену. Серії ліній.
3. Хвильові властивості матеріальних частинок. Дуалістична природа світла. Закон взаємозв'язку маси і енергії за Енштейном.
4. Ефект Комптона. Хвилі де Бройля. Рівняння Енштейна для фотоефекту.
5. Квантова механіка, рівняння Шредінгера. Відношення невизначеності Гейзенберга.
6. Квантово-механічне пояснення будови атома гідрогену. Квантові числа: n , l , m_l , m_s .
7. Квантові числа в атомах: n , l , m_l , m_s . Багатоелектронні атоми.
8. Сучасне пояснення періодичного закону Д. І. Менделєєва. Правило Пті і Дюлонга.
9. Структура періодичної системи. Передбачення властивостей речовин за допомогою періодичного закону.
10. Заповнення електронних шарів і оболонок. Правило В. М. Клечковського. Основні правила заповнення електронних шарів і оболонок атомів.
11. Основні поняття про властивість хімічних сполук. Ступінь окиснення. Валентність. Координаційне число. Кислоти, основи, амфотерні сполуки.
12. Електронна будова і властивості елементів і їх сполук за групами, підгрупами і періодами. Перша та друга групи.
13. Електронна будова і властивості елементів і їх сполук за групами, підгрупами і періодами. Третя та четверта групи.
14. Електронна будова і властивості елементів і їх сполук за групами, підгрупами і періодами. П'ята та шоста групи.
15. Електронна будова і властивості елементів і їх сполук за групами, підгрупами і періодами. Сьома та восьма групи.
16. Будова молекул і хімічний зв'язок. Молекули, іони, вільні радикали.
17. Історія розвитку уявлень про хімічний зв'язок та валентність.
18. Теорія хімічної будови Бутлерова. Структурна ізомерія.
19. Теорія хімічної будови Бутлерова. Просторова ізомерія.
20. Теорія хімічної будови Бутлерова. Оптична ізомерія.
21. Основні характеристики хімічного зв'язку. Довжина та валентні кути.
22. Основні характеристики хімічного зв'язку. Геометрія електронних хмар.
23. Число і розміщення електронних хмар. Міцність зв'язків.
24. Фізичні методи визначення структури молекул.
25. Основні типи хімічного зв'язку. Електронегативність елементів.
26. Іонний і ковалентний зв'язки. Полярний і неполярний зв'язок.
27. Дипольний момент і будова молекул. Рівняння Ланжевена-Дебая.
28. Квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку за рівнянням Шредінгера з використанням наближених функцій.

29. Валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона. Приклади заповнення електронних комірок.
30. Теорія хімічних зв'язків. Метод валентних зв'язків. Пояснення направленої валентності.
31. Гібридизація орбіталей. Утворення одинарного, подвійного і потрійного зв'язків. Цис- і транс- ізомерія.
32. Довжина зв'язків і їх кратність. Структурні формули Дюара для бензолу і їх розрахунок.
33. Метод валентних схем теорії резонансу для розрахунку хімічного зв'язку бензолу.
34. Донорно-акцепторний зв'язок. Молекули CO_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .
35. Метод молекулярних орбіталей (МО ЛКАО). Зв'язуючі і розпушуючі орбіталі.
36. Хімічний зв'язок в комплексних сполуках. Ізомерія комплексних сполук.
37. Пояснення хімічного зв'язку в комплексних сполуках за методом валентних зв'язків.
38. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках за методом молекулярних орбіталей. Гібридизація зв'язку в комплексах.
39. Атомні та іонні радіуси, залежність сили кислоти і основ від заряду і радіусу іона.
40. Схема Косселя для будови сполук ЕОН.
41. Утворення і будова одинарних і кратних зв'язків.
42. Пояснення природи координаційного зв'язку в електрондефіцитних молекулах.
43. Метод молекулярних орбіталей при лінійній комбінації атомних орбіталей.
44. Водневий зв'язок, природа і характерні особливості.
45. Будова рідкої води і льоду.
46. Агрегатний стан речовини. Діаграма агрегатного стану однокомпонентної системи.
47. Міжмолекулярні сили – сили Ван-дер-Ваальса.
48. Кристалічний стан, особливості його будови.
49. Геометрична кристалографія та закони, які лежать в її основі.
50. Види і властивості кристалічних решіток.
51. Дослідження структури кристалів.
52. Рідкий стан. Будова рідин.
53. Розчини електролітів.
54. Амфотерний стан речовини. Інтервал розм'якшення.
55. Зміна об'єму при нагріванні амфотерних та кристалічних речовин.

5.2. Практичні питання з курсу “Будова речовини”

1. Наведіть приклади відомих речовин, що мають такі типи кристалічної решітки: іонна, молекулярна, атомна, металічна.
2. Вкажіть довжину і міцність (енергію розриву) зв'язків: C-H; C-Cl; C-C; O-C; C=C; O-H
3. Вкажіть тип кристалічної решітки для таких речовин: нафталін, лід, йодит цезію, алмаз, сірка, бромід рубідію, титан.
4. Наступні водневі зв'язки розмістіть в порядку зростання їх міцності: OH: : : Cl, O-H : : : H, O-H : : : N, N-H : : : O, N-H : : : N.
5. Розмістіть речовини в порядку зростання їх температури плавлення: HF, CO₂, BaCl₂, Ne.
6. Валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона. Приклади заповнення електронних комірок для атомів Cs, Cl, Ti, U, Na, Cu, Ag.
7. Який тип гібридизації, і яку структуру мають гідрид берилію BeH₂ та фторид бору BF₃ диборан B₂H₆; K₂[Ni(Cl)₄]; [Ni(NH₃)₆]Cl₂; K₂[Ni(CN)₆]. H₂[Cu(Cl)₄].
8. Наведіть приклад ізоелектронних іонів, які мають подібну структуру зовнішнього електронного шару до іона хлору Cl⁻¹, як змінюється їх радіус?
9. Зобразіть кристалічну будову кристалу кухонної солі NaCl – координаційне число – 6 та кристалу хлориду цезію CsCl – координаційне число – 8.
10. Розмістіть елементи за мірою зростання їх атомного радіуса: Se, O, S, Te, Co, Mn, Ti, Sc.
11. Назвіть і приведіть приклади ступенів окиснення, валентності і координаційного числа: галогенів та Ti, Na, N, O, S.
12. Розмістіть елементи в порядку зростання їх електронегативності: Cl, O, Br, Se, P, Si.
13. Розмістіть в ряд зростання радіусів іонів: C⁺⁴, Be⁺², U⁺², N⁻⁵, B⁻³, а також окремо Cl⁻¹, P⁺⁵, Mg⁺², Al⁺³, Si⁻⁴.
14. Зобразіть максимальну густину упакування для гексагональної та кубічної структури.
15. Пояснити природу зв'язку в молекулах оксиду вуглецю, азотної, сірчаної і фосфорної кислот.
16. Зобразіть дипольні моменти в молекулах сірчистого газу – SO₂, аміаку – NH₃ та для ізомерів дихлорбензолу.
17. Наведіть приклади міжмолекулярного і внутрімолекулярного водневого зв'язку.
18. Наведіть приклади гібридизації: Sp, Sp², Sp³·Sp²d, Sp³d².
19. Наведіть електрохімічний ряд по силі зменшення кристалічного поля для лігандів комплексних сполук.
20. Наведіть приклади комплексних сполук із внутрішньою та зовнішньою гібридизацією.

- 21.Зобразіть кристалічну будову льоду та довжину, напрям і структуру розміщення молекул у рідкій воді і в льоді.
- 22.Зобразити графічно залежність енергії електрона від радіуса обертання цього електрона, розрахувати мінімальний радіус.
- 23.Вкажіть тип кристалічної решітки для наступних речовин: нафталін, лід, йодид цезію, алмаз, сірка, бромід рубідію, титан.
- 24.Вкажіть значення нестехіометричних коефіцієнтів (x,y) для сполук: TiO_x , TiC_y .
- 25.Приведіть рівняння Борна, що не враховує донорно-акцепторної взаємодії іона з розчинником, при розрахунку повної енергії гідратації.
- 26.Зобразіть формули комплексних сполук: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $NaSO_4 \cdot 10H_2O$; $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$.
- 27.Приведіть приклади речовин які існують в твердому стані і виділяються із розчину у вигляді кристалогідратів для слідуючих елементів: Cu, Ca, Li, Al.
- 28.Зобразіть кристали сингоній: триклинна; моноклинна; ромбічна; тригональна; тетрагональна; гексагональна; кубічна.
- 29.Зобразіть графічно утворення молекулярних звязуючих і розпушуючих орбіталей із атомних.
- 30.Змалюйте оточення молекул кисню у структурі води в кристалі льоду.
- 31.Зобразіть графічно зміну об'єму при нагріванні кристалічних і аморфних речовин.
- 32.Приведіть схематичне зображення точкових дефектів в кристалах та їх види.
- 33.Зобразіть діаграму стану однокомпонентної системи для води, льоду і пари.
- 34.Приведіть приклади внутрішньо молекулярного водневого зв'язку.
- 35.Приведіть схему утворення π -комплексів та сендвіч структур для комплексних сполук з ненасиченими молекулами лігандів.
- 36.Вкажіть порядок зростання слідуючих валентних кутів: H_2O , H_2Ti , H_2S , H_2Se , H_2Ti .
- 37.Вкажіть порядок зростання слідуючих валентних кутів: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 .

5.3. Список рекомендованої літератури

1. Строения вещества / М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин: Уч. пособ. для вузов. 3-е издание. – М.: Высшая школа, 1978. – 304 с.
2. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. ИЛ. – 1948.
3. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия. ИЛ. – 1948
4. Давтян О.К. Квантовая химия. – М.: Высшая школа, 1962.
5. Семишин В.И. Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. – М.: Знание, 1969.
6. Полинг Л. Общая химия. – М.: Мир, 1973.
7. Грей Г. Электроны и химическая связь. – М.: Мир, 1967.
8. Терентьев А.П., Потапов В.Н. Основы стереохимии. – М.–Л.: Химия, 1964.
9. Паулинг Л. Природа химической связи. – М.–Л.: Госхимиздат, 1947.
10. Райс О. Электронное строение и химическая связь. ИЛ. – 1949.
11. Спайс Дж. Химическая связь и строение. – М.: Мир, 1966.
12. Котрелл Т. Прочность химической связи. ИЛ. – 1956.
13. Ормонд Б.Ф. Структура неорганических веществ. – М., 1950.
14. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. – М.: СССР, 1955.
15. Общая и неорганическая химия / А.С.Ахметов: Уч. пособ. – М., 1981. – 668 с.
16. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
17. Драго Р. Физические методы неорганической химии. – М.: Мир, 1968.
18. Уэрт И., Томсон Р. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1969.
19. Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь. – М.: Мир, 1974.
20. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. – М., 1987. – 205 с.

УДК 544.18
ББК 24.511.2

Курта Сергій Андрійович

БУДОВА РЕЧОВИНИ

Навчально-методичний посібник

В авторській редакції

Головний редактор ***Василь Головчак***
Комп'ютерна верстка ***Віра Яремко***

Підписано до друку 14.09.2007 р. Формат 60x84/₁₆. Папір офсетний.
Гарнітура "Times New Roman". Умов. друк. арк. 9,5.
Тираж 100 прим. Зам. 121.

ISBN 978-966-640-203-8

Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
76025, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57
Тел.: 59-60-50
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
від 12.12.2006. Серія ДК 2718