

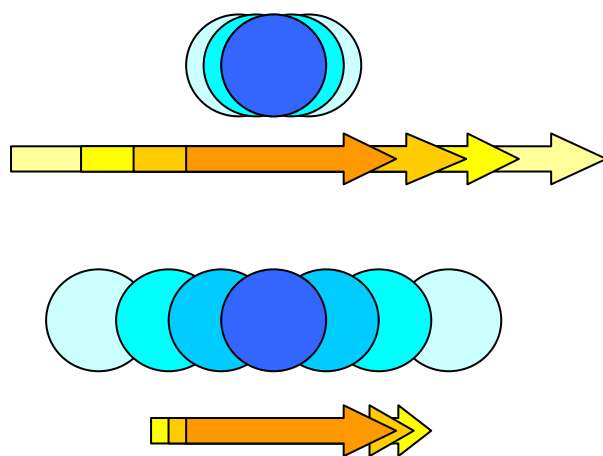
В.В.Приседський

АТОМИ

БУДОВА,

ПОХОДЖЕННЯ,

ЗВ'ЯЗОК



ДОНЕЦЬК 2011

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В.В.Приседський

АТОМИ.

БУДОВА, ПОХОДЖЕННЯ, ЗВ'ЯЗОК

Рекомендовано Вченою Радою
Донецького національного технічного університету
як навчальний посібник для студентів
інженерно-технічних спеціальностей

Донецьк
Видавництво «Ноулідж»
Донецьке відділення
2011

УДК 543.063(075.8)

ББК 24.4

П 77

*Гриф надано Вченою Радою
Донецького національного технічного університету
(протокол № 9 від 22 грудня 2010 р.)*

Рецензенти:

Гетман Є.І., доктор хімічних наук, професор, зав. кафедри неорганічної хімії Донецького національного університету;

Неділько С.А., доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

Штеменко О.В., доктор хімічних наук, професор, зав. кафедри неорганічної хімії Дніпропетровського державного хіміко-технологічного університету

Приседський В.В.

П 77 Атоми. Будова, походження, зв'язок. Навчальний посібник для студентів інженерно-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів / В.В.Приседський. – Донецьк: Видавництво «Ноулідж» (донецьке відділення), 2011. – 160 с.: 23 табл., 130 рис. та схем.

ISBN 978-617-579-170-7

Розглянуто основи електронної будови атома, сучасні уявлення про походження атомів хімічних елементів, класичні і квантово-механічні аспекти вчення про хімічний зв'язок. Наведено 40 прикладів розв'язання різних завдань із будови атома і хімічного зв'язку.

Посібник призначений для поглибленого вивчення атомно-молекулярного вчення, організації самостійної роботи студентів та надбання вмінь та навичок розв'язання навчальних завдань із хімії.

До 90-річчя Донецького національного технічного університету

УДК 543.063(075.8)

ББК 24.4

© Приседський В.В., 2011

© Вид-во «Ноулідж», 2011

ISBN 978-617-579-170-7

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Розділ 1. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА	7
1.1. Склад атома	7
1.2. Корпускулярно-хвильовий дуалізм	8
1.3. Принцип невизначеності	10
1.4. Хвильова функція	12
1.5. Рівняння Шредінгера	13
1.6. Квантові числа електрона в атомі	16
1.7. Атомні орбіталі	22
1.8. Багатоелектронні атоми	28
1.9. Принцип побудови	30
1.10. Будова атома і періодичний закон	36
1.11. Валентні оболонки	39
Розділ 2. ПОХОДЖЕННЯ АТОМІВ	45
2.1. Великий Вибух	45
2.2. Основні уявлення теорії елементарних частинок	46
2.3. Нуклеосинтез Великого Вибуху	52
2.4. Зоряний нуклеосинтез. Протон-протонний і Карбон- Нітроген-Оксигеновий цикли	55
2.5. Синтез важких елементів до Феруму	61
2.6. Синтез елементів, важчих за Ферум	64
2.7. Зоряний вітер, зоряний пил і вибухи наднових	67
2.8. Утворення нових зоряних систем	71
Розділ 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. КЛАСИЧНІ УЯВЛЕННЯ	74
3.1. Основні типи хімічного зв'язку	76
3.2. Характеристики хімічного зв'язку	77
3.3. Йонний зв'язок	82

3.4. Ковалентний зв'язок	91
3.4.1. Льюїсові структури	91
3.4.2. Ковалентність	99
3.4.3. Резонанс. Делокалізований зв'язок	102
3.5. Геометрія молекул. Метод відштовхування валентних електронних пар	108
3.6. Полярність зв'язку і полярність молекул	116
Розділ 4. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ	120
4.1. Перекривання атомних орбіталей при утворенні валентних зв'язків	121
4.2. Гібридизація атомних орбіталей	126
Розділ 5. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ	134
5.1. Основи методу МО	134
5.2. Форми МО і молекулярні квантові числа	137
5.3. Двоатомні гомоядерні молекули	139
5.4. Гетероядерні молекули	146
5.5. Багатоатомні молекули	149
5.6. Порівняння методів МО і ВЗ	158
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	160

ВСТУП

Атомно-молекулярне вчення – одна з найголовніших основ сучасної хімії. Видатний американський фізик Р.Фейнман писав, що ствердженням, яке при найменшій кількості слів несе найбільшу інформацію, що здобута сучасною наукою, є таке: «Усі тіла складаються з атомів – маленьких тілець, що знаходяться у безперервному русі». Хімічний склад речовини вказує, які саме атоми і в якому кількісному співвідношенні її утворюють. Властивості речовини залежать не тільки від складу, але й від її структури. Важливими у формуванні властивостей можуть бути різні мікро- та макроскопічні рівні структурної організації речовини, але в усіх випадках визначальна роль належить особливостям хімічному зв'язку, за допомогою якого атоми сполучаються в молекули чи інші більш складні утворення.

Вивчення загальної хімії у вищих навчальних закладах звичайно починається з блоку «Будова речовини». Це створює деякі проблеми, що важко, якщо й взагалі можливо, повністю вирішити в рамках одного стандартного підручника або навчального посібника. З одного боку, початкові розділи курсу, що призначені для студентів першого року навчання, не можуть бути перевантажені складним матеріалом, щоб не порушувати принцип поступовості засвоєння знань. Але з іншого боку, електронну структуру атома і хімічний зв'язок важко розглядати на сучасному рівні без використання уявлень і методів квантової механіки. Зрозуміло, студентам різних спеціальностей потрібний різний рівень викладання таких розділів хімії. Не менш важливо, що вибір навчального посібника у сучасному університеті залежить і від особистих здатностей та прихильностей студента. Все це вимагає диверсифікації навчальних посібників, у тому числі й у часті розгляду основ атомно-молекулярного вчення.

Даний навчальний посібник розрахований на студентів перших курсів хімічних та хіміко-технологічних спеціальностей. У ньому більш детально, ніж у стандартному підручнику, викладені питання електронної будови атома, дається просте й доступне уявлення про математичну структуру хвильового рівняння й операторний характер квантово-хімічних змінних, що дозволило

дати більш послідовний аналіз квантових чисел електрона в атомі. Вперше в українськомовній навчальній хімічній літературі викладено сучасні уявлення про походження атомів хімічних елементів. Цей розділ включає уявлення про походження й еволюцію Всесвіту (Великий Вибух), необхідні відомості з теорії елементарних частинок і фундаментальних взаємодій, механізми нуклеосинтезу у надрах зірок. (Хімія починається в зірках. Саме там народжуються атоми хімічних елементів, що є будівельними блоками речовини і центральними об'єктами розгляду в хімії). Розглянуті уявлення мають першорядне значення для формування наукового світогляду студентів.

Нестандартним є й викладення основ вчення про хімічний зв'язок. Спочатку наведено розділ, що присвячений більш класичному підходу, при якому суттєво не застосовуються квантовомеханічні підходи до опису атомних або молекулярних орбіталей. На інтуїтивно ясному рівні, використовуючи структури Льюїса, розглянуто різні особливості утворення йонного і ковалентного зв'язку в багатьох молекулах, явища резонансу й делокалізованого зв'язку. На основі методу відштовхування електронних пар Гіллеспі простежені різні аспекти геометрії молекул, полярність зв'язку і полярність молекул. Лише після цього розглядаються ті суттєві уточнення і доповнення, що дають підходи квантової механіки: методи валентних зв'язків та молекулярних орбіталей.

Особливістю цього посібника є широке застосування прикладів розв'язання різних завдань. Розв'язання завдань є практикою, яка не потребує нічого, окрім листа паперу і олівця. Розв'язання завдань надзвичайно важливо у вивченні наук – воно розвиває творчі здібності і навички практичного використання теоретичних знань, уміння "відчути" формули і рівняння, оцінювати і аналізувати з позицій наукового методу явища навколишнього світу. По суті, воно моделює сам процес наукового пізнання і технічного пошуку. Вибір прикладів диктувався двома основними міркуваннями. Перше – йдучи від простого до складного, розкрити "технологію", методичні принципи їх розв'язання. Друге – показати універсальність, необмежений діапазон дії фундаментальних законів хімічної науки.

У посібнику загальним обсягом 160 с. наведено 40 прикладів розв'язання різних завдань із питань будови атома і хімічного зв'язку. Він ілюстрований 60 рисунками і понад 70 схемами, наведено 23 таблиці із числовими даними. Приклади пронумеровані окремо в межах кожного із розділів.

Перші уявлення про атоми виникли ще 2,5 тисячі років тому, у часи розквіту давньогрецької цивілізації. У сучасній науці дискретна, атомна будова речовини становить одну із центральних концепцій. Хімія вивчає саме такі речовини, що складаються з атомів. Ми зустрічаємося з ними в найбільш звичних для нас умовах, але все ж не всяка речовина складається з атомів (наприклад, пучок електронів у кінескопі або речовина нейтронної зірки). Атоми існують у вільному стані – у газі або плазмі. Зв'язуючись один з одним, атоми одного або різних елементів утворюють більш складні частинки, наприклад, молекули або такі багатоатомні агрегати як кристали. Усе різноманіття хімічних речовин – твердих, рідких і газоподібних – обумовлено різними сполученнями атомів між собою.

1. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА

1.1. СКЛАД АТОМА

Зміст грецького слова атом ($\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ – неподільний) відповідав поглядам, прийнятим протягом досить тривалого періоду в історії науки. Але відповідно до сучасних уявлень атом являє собою складну систему. Він складається з позитивно зарядженого ядра, оточеного електронами, що несуть негативний заряд. Електрони утримуються навколо ядра силами електричного притягання. У ядрі сили ядерної взаємодії утримують разом протони, кожний з яких несе один позитивний елементарний заряд, і електрично нейтральні нейтрони. Найлегше атомне ядро – нуклід ${}^1\text{H}$ є виключенням і містить тільки один протон.

Позитивний заряд протона і негативний заряд електрона однакові за абсолютною величиною й дорівнюють елементарному електричному зарядові q_e . Відповідно до сучасних теоретичних уявлень вільні частинки із зарядом, меншим q_e , у природі не спостерігаються. Величину елементарного заряду можна розрахувати з інших добре відомих констант: постійної Фарадея F (заряду «моля електрики») й числа Авогадро N_A :

$$q_e = F/N_A \cong 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Відоме зараз більш точне значення q_e дорівнює $1,602177 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Основною характеристикою атома, що визначає його хімічну індивідуальність, є заряд ядра. У ядра, що складається із Z протонів і N нейтронів, заряд дорівнює $+Zq_e$. Іншими словами, в одиницях q_e він дорівнює числу протонів Z в ядрі, а також і числу електронів у нейтральному атомі. Заряд ядра визначає порядковий номер елемента в Періодичній системі й усі найважливіші властивості хімічного елемента.

Маси протона і нейтрона приблизно однакові (хоча нейтрон трохи важчий). Оскільки обидві вони значно, приблизно в 1840 разів перевершують масу електрона, їх можна приблизно розрахувати з молярної маси атомів водню:

$$m(p^+) \approx m(n^0) \approx m(^1\text{H}) = M(^1\text{H})/N_A = 1,008 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}.$$

Більш точні значення мас разом із величинами електричних зарядів частинок, що складають атом, наведені в табл.1.

Таблиця 1. Властивості субатомних частинок

Частинка	Символ	Заряд	Маса, г	Маса, а.о.м.
Протон	p^+	+1	$1,6726 \cdot 10^{-24}$	1,0073
Нейтрон	n^0	0	$1,6750 \cdot 10^{-24}$	1,0087
Електрон	e^-	-1	$9,1095 \cdot 10^{-28}$	0,00054858

Розміри атома в цілому визначаються розмірами тієї частини простору, що зайнята електронами. За порядком радіус атома близький до одного ангстрема: $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$. Хоча в ядрі зосереджена основна частина, понад 99,95% усієї маси атома, діаметр ядра ($10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}$) приблизно в 30.000 разів менше розміру атома в цілому. Таким чином, атом являє собою надзвичайно ажурну просторову конструкцію, проте міцно зв'язану в одне ціле завдяки значним силам електричної взаємодії між ядром й електронами, з яких складається атом.

1.2. КОРПУСКУЛЯРНО-ХВИЛЬОВИЙ ДУАЛІЗМ

Рух таких мікрочастинок як електрон підкоряється законам квантової механіки, згідно з якими у поведінці мікрооб'єктів нерозривно поєднуються властивості як корпускул (частинок), так і хвиль. Ця особливість поведінки мікрочастинок одержала назву *корпускулярно-хвильовий дуалізм* (подвійність).

Згідно з поняттями доквантової класичної фізики рух частинок і поширення хвиль – принципово різні процеси. Частинки в кожний момент часу локалізовані в просторі (тобто займають визначене положення, яке можна охарактеризувати координатами, наприклад, декартовими x , y і z), а їхній рух відбувається по деякій траєкторії. Хвилі не локалізовані, вони розподілені, «розмазані» в просторі.

Уперше з подвійністю хвильової й корпускулярної поведінки вчені зустрілися на прикладі світла. У XIX столітті одержали визнання уявлення про хвильову природу світла, хоча ще раніше визначні фізики і серед них Ньютон висловлювали корпускулярні погляди. Відповідно до теорії Максвелла світло являє собою коливання електромагнітного поля з певною частотою ν і довжиною хвилі λ . Однак дослідження фотоефекту – вибивання світлом електронів із поверхні металу, а також ефекту Комптона – розсіювання світла на електронах і ряду інших явищ на початку XX століття переконливо показали, що в той же час світло виявляє подібність з потоком частинок – фотонів.

Параметри, що характеризують хвилю (частота ν й довжина хвилі λ) і корпускулу (енергія E й імпульс p), взаємозв'язані формулами Планка:

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

і де Бройля:

$$p = h/\lambda \quad (2)$$

У цих формулах h – фундаментальна константа квантової механіки – постійна Планка (квант дії): $h = 6,62608 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Приклад 1.1. Могутній (100 МВт) вуглекислотний лазер випромінює імпульси інфрачервоного випромінювання тривалістю 50 нс на довжині хвилі 1,05 мкм. Скільки фотонів генерується в такому імпульсі?

Розв'язання. Знаючи потужність лазера J і тривалість імпульсу τ , розрахуємо випромінювану в імпульсі енергію:

$$E_{\text{имп}} = J \cdot \tau = 100 \cdot 10^6 \cdot 50 \cdot 10^{-9} = 5,00 \text{ Дж.}$$

З іншого боку, енергія одного фотона за формулою (1) складає

$$E = h\nu = hc/\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8 / (1,05 \cdot 10^{-6}) = 1,89 \cdot 10^{-19} \text{ Дж,}$$

де $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с – швидкість світла в повітрі; у межах обраної нами точності обчислень (три значущі цифри) вона не відрізняється від фундаментальної константи – швидкості світла у вакуумі. Звідси знаходимо число фотонів, що випромінюються в імпульсі

$$N_{\text{фот}} = E_{\text{імн}}/E = 5,00/(1,89 \cdot 10^{-19}) = 2,64 \cdot 10^{19}.$$

Зверніть увагу, що кількість речовини (число моль) фотонів

$$n_{\text{фот}} = N_{\text{фот}}/N_A = 2,64 \cdot 10^{19} / (6,02 \cdot 10^{23}) = 4,39 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

досить невелике – значно менше, ніж ті кількості речовини, з якими ми звичайно зустрічаємося в хімічній лабораторії.

У 1924 р. французький фізик Луї де Бройль (Lois de Broglie) висловив сміливу на той час гіпотезу, що дуалізм не є особливістю одного тільки світла. Така ж подвійність властива електронам, протонам, атомам – усім частинкам загалом. Електрон може поводитися і як частинка, і як хвиля. Подібно частинці він має масу і заряд; подібно хвилі він виявляє, наприклад, здатність до дифракції.

Приклад 1.2. Характерна швидкість руху електрона в атомі складає кілька відсотків від швидкості світла, наприклад, $6 \cdot 10^6$ м/с. Розрахуйте довжину пов'язаної з ним дебройлевської хвилі.

Розв'язання. Використовуючи співвідношення де Бройля (2), обчислюємо: $\lambda = h/p = h/(mv) = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} / (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 6 \cdot 10^6 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}) = 1,21 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,21 \text{ \AA}$, що за порядком величини відповідає розмірові атома. Ми бачимо, що розмір атома визначається, власно кажучи, довжиною хвилі, зв'язаної з електронами, що знаходяться в атомі.

Контрольне питання. Чому розмивання в дебройлевську хвилю непомітно для макроскопічних тіл? Розрахуйте довжину хвилі, пов'язаної з футбольним м'ячем масою 0,7 кг, що летить зі швидкістю 10 м/с. Який висновок можна зробити із цього розрахунку?

1.3. ПРИНЦИП НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

Для квантовомеханічної частинки не можна одночасно точно вказати значення координат у просторі й швидкості. У 1927 р. німецький фізик В.Гейзенберг сформулював *співвідношення невизначеностей*, що виражаються наступною нерівністю

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi \quad (3)$$

де Δx – невизначеність (неточність) у значенні координати x , а Δp_x – невизначеність у значенні проекції імпульсу на вісь x . Під невизначеностями розуміються середньоквадратичні відхилення величин від їх середніх значень

при вимірах. Такою ж нерівністю зв'язують й інші пари так званих сполучених перемінних, наприклад: y і p_y , z і p_z .

З принципу невизначеності випливає, що чим точніше визначено координату частинки, тим більше невизначеність, неточність у значенні її імпульсу і навпаки (рис.1). Ці невизначеності зв'язані не з недосконалістю нашої вимірювальної техніки, а з об'єктивними властивостями матерії. Співвідношення невизначеностей зв'язує також і значення енергії і часу перебування системи в даному стані:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/4\pi \quad (4)$$

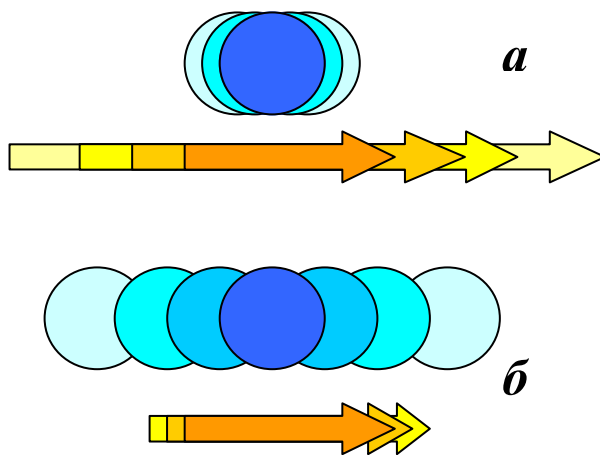


Рис.1. Принцип невизначеності: чим точніше відомо положення частинки, тим більше невизначена величина її швидкості (а) і навпаки (б).

Співвідношення невизначеностей кількісно позначають межу застосовності до мікрочастинок понять класичної фізики.

Принцип невизначеності у квантовій механіці можна пояснити зіставленням із наступною властивістю хвильового поля:

Ніяким способом не можна побудувати хвильове поле так, щоб воно мало обмежений протяг і разом з тим являло собою хвилю з певним визначеним значенням λ .

Справді, гармонійна хвиля з точно визначеним значенням λ , як синусоїда, «іде в нескінченність» і тут не може бути й мови ні про яку локалізацію. Щоб створити хвильове поле обмеженої довжини (хвильовий пакет), необхідно накласти одна на одну хвилі, довжини яких змінюються в деякому інтервалі суцільного спектра, тим більше широкому, чим вужчий пакет і точніше локалізація. Таким чином, принцип невизначеності впливає із загальних властивостей хвильового поля при спробі зв'язати властивості хвиль і частинок в одному об'єкті.

Одним із наслідків принципу невизначеності, важливим для хімії, є неможливість приписати електронам певні орбіти при їхньому русі навколо атомного ядра. Такий рух передбачала планетарна модель атома, що була запропонована Е.Резерфордом, під керівництвом якого в 1911 р. було виявлене існування атомного ядра. Двома роками пізніше датський фізик Нільс Бор на основі моделі Резерфорда розвив ідеї про квантування (стрибкоподібну зміну)

енергії електрона в атомі й створив досить успішну кількісну теорію атома Гідрогену. І все-таки незважаючи на виняткову роль планетарної моделі Резерфорда і теорії атома Бора в історії науки, через 15 років була показана їх принципова неточність.

Для квантовомеханічної частинки цілком утрачає зміст поняття траєкторії руху. Наочно (хоч і не точно, умовно) електрон в атомі можна представити як деяке розмите утворення – електронну хмару, що займає з густиною, що змінюється, деякий об'єм простору навколо ядра. Але саме ядро завдяки його великій масі можна вважати майже точковим у центрі атома, тому що ядерна хмара занадто мала в порівнянні з електронною.

1.4. ХВИЛЬОВА ФУНКЦІЯ

У квантовій механіці ми не говоримо про точне положення частинки. Можна говорити тільки про ймовірності перебування частинки в тому чи іншому місці простору. Математичною конструкцією, що показує, де і з якою ймовірністю ми можемо знайти частинку, є її *хвильова функція* ψ (читається: пси). Стан частинки у квантовій механіці цілком визначається її хвильовою функцією. Її називають також *вектором стану*. З її допомогою можна обчислити можливі значення і їх ймовірності для всіх фізичних величин (таких як енергія, імпульс, момент імпульсу та інші), які спостерігаються і які можна визначити при вимірі. Псі-функція залежить від координат і часу, а для стаціонарних станів, коли енергія частинки не змінюється з часом, – тільки від координат.

Приміром, вільній частинці з постійним імпульсом p , спрямованим уздовж осі x , відповідає плоска хвиля де Бройля з $\lambda = h/p$, і для цього стану хвильова функція має такий вигляд:

$$\psi = C \exp\left(i \frac{2\pi x}{\lambda}\right) = C \left(\cos \frac{2\pi x}{\lambda} + i \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \right) = C \left(\cos \frac{2\pi p}{h} x + i \sin \frac{2\pi p}{h} x \right) \quad (5)$$

Псі-функція є комплексною вже в цьому найпростішому випадку: вона містить мниму одиницю $i = \sqrt{-1}$; дійсна і мніма частини функції являють собою прості гармонійні хвилі: косинус і синус із періодом λ .

Як показав німецький фізик Макс Борн, реальний фізичний зміст має квадрат модуля хвильової функції. Відповідно до *інтерпретації Борна*, ймовірність знайти частинку в деякому положенні пропорційна квадратові модуля хвильової функції $|\psi|^2$. Величина $|\psi|^2 \cdot dV$ дорівнює *ймовірності*

перебування частинки в невеликому (елементарному) об'ємі простору dV . Квадрат модуля хвильової функції $|\psi|^2$ є *густина ймовірності* – «густина хмари» частинки. Сама хвильова функція ψ є в цьому зв'язку *амплітудою ймовірності*.

Контрольне питання. Покажіть, що для хвильової функції (5) величина густини ймовірності $|\psi|^2$ однакова для всіх значень координати x . Що можна сказати про локалізацію частинки, з якою асоційована така хвиля?

Борновська інтерпретація хвильової функції ψ лежить в основі уявлень про *атомну орбіталь* електрона як області простору, у якій ймовірність знайти електрон досить значна. Звичайно за графічний образ орбіталі приймають замкнуту граничну поверхню, у середині якої сумарна ймовірність перебування електрона сягає деякої прийнятої за згодою величини, найбільш часто 95%. Сам термін «орбіталь» («як би орбіта») має на увазі щось зв'язане, але все-таки не таке визначене як орбіта.

Іншим і більш точним змістом, що може бути вкладений у поняття атомна орбіталь, є сама хвильова функція, що відповідає визначеному станові електрона в атомі. Її знаходять, вирішуючи хвильове рівняння Шредінгера.

1.5. РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА

Поводження квантовомеханічної системи, наприклад, електрона в атомі, описується хвильовим рівнянням, запропонованим австрійським фізиком Е.Шредінгером у 1926 р. Хвильове рівняння грає у квантовій фізиці таку ж фундаментальну роль, як і рівняння руху Ньютона або рівняння електродинаміки Максвелла в класичній.

У квантовій механіці фізичним величинам, що описують рух: координаті, імпульсові, енергії – відповідають *оператори* – математичні операції, що діють на хвильову функцію ψ . Оператори позначаються тими ж буквами, що й самі фізичні величини, але з «капелюшком» угорі. Наприклад, координаті x відповідає оператор $\hat{x} = x$, дія якого на псі-функцію складається в множенні функції на значення координати: $\hat{x}\psi = x\psi$. Так само діє й оператор, що відповідає будь-якій скалярній функції x або іншої просторової координати. Складовій p_x вектора імпульсу \mathbf{p} уздовж осі x відповідає більш складний, диференціальний оператор:

$$\hat{p}_x = -i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \quad (6)$$

Для обчислення проекції імпульсу p_x потрібно цим оператором подіяти на ψ , тобто виконати відповідну операцію над ψ :

$$p_x = \hat{p}_x \psi = -i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Якій-небудь функції фізичної перемінної відповідає аналогічна функція оператора. Наприклад, величині p_x^2 відповідає квадрат оператора (6).

Контрольне питання. Покажіть, що $\hat{p}_x^2 = \hat{p}_x \cdot \hat{p}_x = -\frac{h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}$.

Математичні співвідношення між квантовомеханічними операторами такі ж, як і для звичайних фізичних величин у класичній фізиці. Так, із класичного співвідношення між імпульсом і кінетичною енергією $T = mv^2/2 = p^2/2m$ випливає наступний вираз для оператора кінетичної енергії:

$$\hat{T} = \hat{p}^2 / 2m = (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) / 2m = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Стаціонарне (для не залежних від часу станів) рівняння Шредінгера формально являє собою один з можливих записів закону збереження енергії:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7)$$

де \hat{H} – оператор повної енергії (оператор Гамільтона або гамільтоніан), E – чисельне значення енергії в даному стані.

Оскільки повна енергія дорівнює сумі кінетичної і потенційної: $H = T + U$, одержуємо наступне вираження для гамільтоніана

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{U}$$

і стаціонарне хвильове рівняння для частинки в потенційному полі U здобуває вид

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

Кулонівська потенційна енергія електрона в полі ядра сферично симетрична й на відстані r від центра атома дорівнює $U = -Z(q_e)^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$, де ϵ_0 – фундаментальна фізична константа, що називається діелектричною проникністю вакууму, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Кл²/(Дж·м). З урахуванням цього

одержуємо рівняння Шредінгера для одноелектронного гідрогенподібного атома:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \psi = E\psi \quad (9)$$

Стаціонарне рівняння Шредінгера (7) має вигляд:

$$(\text{Гамільтоніан}) (\psi\text{-Функція}) = (\text{Значення енергії}) (\psi\text{-Функція})$$

Функції, що задовольняють такій умові:

$$(\text{Оператор}) (\text{Функція}) = (\text{Постійна}) (\text{Та ж функція}), \quad (10)$$

називаються *власними функціями* даного оператора, а постійні величини в (10)

– *власними значеннями* оператора.

Приміром, експоненційна функція $y = e^{kx}$ є власною функцією оператора диференціювання d/dx , що відповідає власному значенню k , оскільки $d(e^{kx})/dx = k \cdot e^{kx}$. На рис.2 наведена геометрична ілюстрація.

Операція \hat{S} полягає в розтягненні простору векторів різної орієнтації у k разів уздовж осі x : $\hat{S}(A_x) = kA_x$, $\hat{S}(A_y) = A_y$. Власні вектори операції \hat{S} складають безліч усіх векторів, що паралельні осі x .

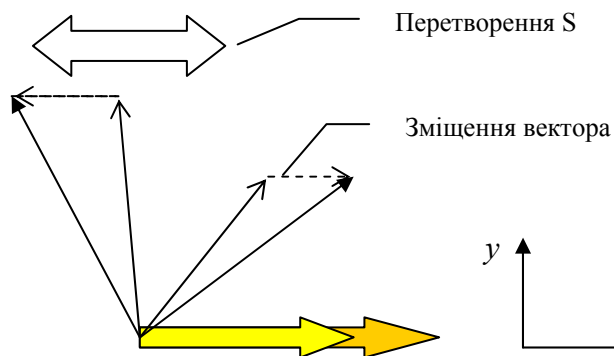


Рис.2. Власні функції операції горизонтального розтягування у просторі векторів. Широкою стрілкою показаний власний вектор перетворення.

Таким чином, енергія мікрочастинки може приймати тільки ті значення, що є власними значеннями оператора повної енергії – гамільтоніана, а її хвильові функції, що є розв'язками рівняння Шредінгера, являють собою власні функції оператора Гамільтона. Цей висновок поширюється на усі фізичні величини – при їхньому вимірі можна одержати тільки числа, що дорівнюють власним значенням оператора, який відповідає даній величині.

Якщо рух частинки обмежений у просторі (як рух електрона в атомі), власні значення оператора енергії та інших фізичних величин можуть приймати тільки дискретний ряд чисельних значень: $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n, \dots$. Це означає, що стани електрона в атомі *квантовані*: такі динамічні перемінні як енергія, імпульс, момент імпульсу не можуть змінюватися неперервно, а лише деякими порціями, стрибками – *квантами*.

Уперше квантові уявлення, у тому числі й постійна h , були введені Максом Планком у 1900 р. в роботі, присвяченій теорії теплового випромінювання. Класична теорія виходила з неперервного випромінювання світла, але була нездатна пояснити залежність енергії випромінювання від частоти («ультрафіолетова катастрофа»). Планк показав, що теорія прекрасно погоджується з результатами дослідів, якщо припустити, що світло випромінюється деякими дискретними порціями енергії – квантами $E = h\nu$. У 1907 р. А.Ейнштейн, розробляючи теорію теплоємності, поширив уявлення про кванти енергії і на теплові коливання частинок у твердих тілах. І нарешті, у 1913 р. Нільс Бор увів як постулат квантування енергії електрона і його моменту імпульсу в планетарній моделі атома Резерфорда.

Перші квантові уявлення були, власно кажучи, геніальними здогадами й випадали з логіки класичної науки. Повне пояснення явищу квантування дала тільки квантова механіка. Ми бачили, що квантування фізичних величин, що характеризують рух мікрочастинок, впливає із самої математичної структури рівняння Шредінгера. Хвильове рівняння для обмеженої в просторі системи має розв'язки тільки при деяких, утворюючих дискретний ряд значеннях енергії.

1.6. КВАНТОВІ ЧИСЛА ЕЛЕКТРОНА В АТОМІ

З квантування фізичних величин, що описують рух електрона в атомі, випливає, що різні стани електрона можна перенумерувати – поставити їм у відповідність деякі певні значення *квантових чисел*.

Точне аналітичне розв'язання рівняння Шредінгера можливе лише для атома Гідрогену або подібних атомів, що складаються з ядра із зарядом Z й одного електрона. Кожна хвильова функція, що є розв'язком (атомна орбіталь), може бути охарактеризована трьома квантовими числами n , l і m_l : $\psi_{n,l,m}$ – відповідно трьом вимірам простору, у якому рухається електрон. Коли електрон описується однією з таких хвильових функцій, ми говоримо, що він займає відповідну орбіталь. Четверте квантове число m_s відповідає внутрішньому стану самого електрона і безпосередньо не зв'язано з його перебуванням у складі атома. У результаті кожний дозволений *стан* електрона в атомі характеризується певним набором усіх чотирьох квантових чисел: n , l , m_l і m_s .

Головне квантове число n може приймати всі цілі позитивні значення, починаючи з одиниці й «до нескінченності» (числа натурального ряду):

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

Енергія електрона у гідрогенподібному атомі цілком визначається головним квантовим числом n і дорівнює, як уперше показано в теорії Бора

$$E_n = -hcR \frac{1}{n^2} = -13,6/n^2 \text{ (eV)} \quad (11)$$

де постійна R зветься константою Ридберга і являє собою наступну комбінацію заряду ядра й фундаментальних констант

$$R = \frac{Z^2 m_e q_e^4}{8h^3 c \epsilon_0}$$

З формули (11) видно, що енергія електрона в атомі зростає зі збільшенням величини n . Для атома Гідрогену ($Z = 1$) чисельне значення постійної Ридберга складає $1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, що відповідає енергії в $-13,6 \text{ eV}$ для найнижчого рівня $n = 1$.

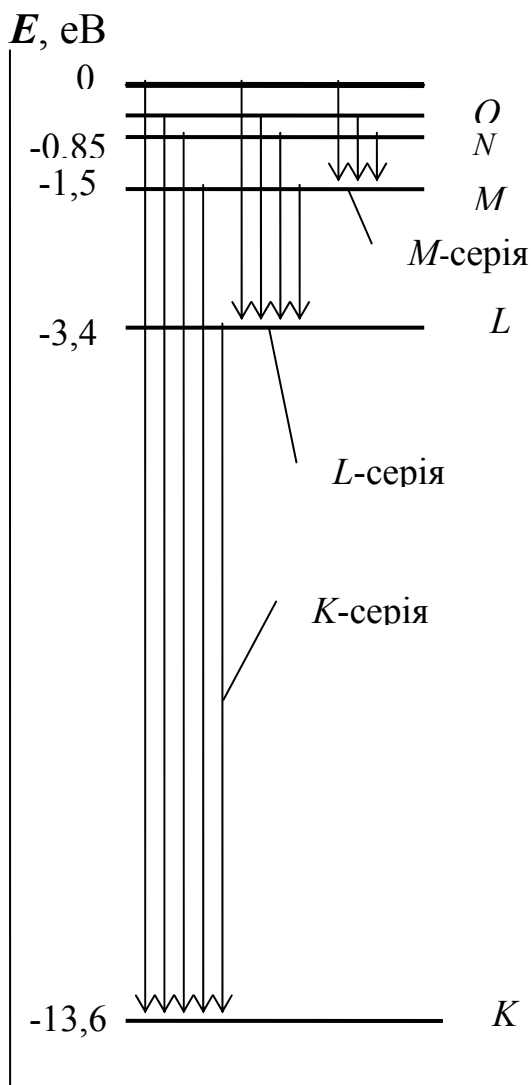


Рис.3. Схема енергетичних рівней і виникнення серій спектральних ліній в атомі водня.

Зворотно пропорційна залежність енергії від квадрата n приводить до швидкого зближення рівнів при високих («менш негативних») значеннях енергії (рис.3). Нуль енергії при $n = \infty$ відповідає відходів електрона на дуже велику («нескінченну») відстань від ядра. При $E > 0$ електрон не зв'язаний і рухається необмежено; його енергія в цьому випадку не квантується і може приймати неперервний ряд значень.

Кожне значення головного квантового числа n визначає енергетичний рівень. Сукупність орбіталей з тим самим значенням n , називають також оболонкою або шаром. У гідрогенподібному атомі всі орбітали одного рівня мають строго однакову енергію. Такі орбітали називають виродженими. Від величини n залежить також середня відстань електрона від ядра і розміри орбіталі: чим більше n , тим більше

енергія і середня відстань електрона від ядра.

Для різних рівнів або оболонок уведені наступні літерні позначення, узяті з рентгенівської спектроскопії:

n	1	2	3	4	...
Оболонка	K	L	M	N	...

На рис.3 вертикальні стрілки показують можливі переходи електрона між орбіталями різних рівнів, у результаті яких виникають лінії в спектрі випромінювання атома Гідрогену. Лінії *K-серії* (серії Лаймана), що лежать в ультрафіолетовій області, виникають при переходах на *K-рівень* з орбіталей більш високих рівнів, на які електрон попадає в результаті збудження атома. При цьому випромінюється фотон – квант електромагнітного випромінювання з енергією

$$h\nu = E_n - E_1 \quad (n > 1) \quad (12)$$

L-серія Бальмера відповідає переходам електрона, збудженого на більш високі рівні, на *L-рівень* і т.д.

Приклад 1.3. Довжина хвилі фіолетової лінії в спектрі випромінювання водню дорівнює 434,0 нм. Визначіть, якому переходові відповідає ця спектральна лінія.

Розв'язання. Розрахуємо енергію випромінюваного фотона

$$E = h\nu = hc/\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8 / (434,0 \cdot 10^{-9}) = 4,58 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Знаючи, що $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, перерахуємо енергію фотона в електрон-вольти: $h\nu = 4,58 \cdot 10^{-19} / 1,60 \cdot 10^{-19} = 2,86 \text{ eV}$.

Звернувшись до енергетичної діаграми на рис.3, дійдемо висновку, що випромінювання з такою енергією фотона повинне відноситися до *L-серії*, для якої

$$h\nu = E_n - E_2 \quad (n > 2)$$

Справді, мінімальна енергія фотона в *K-серії* відповідає переходові *L-K* і дорівнює $E_2 - E_1 = -3,4 - (-13,6) = 10,2 \text{ eV}$, що більше енергії нашого фотона. З іншого боку, максимальна енергія кванта в *M-серії* дорівнює глибині *M-рівня*, тобто 1,5 eV, що менше енергії фотона. Отже, енергія більш високого рівня для нашого переходу складає: $E_n = h\nu + E_2 = 2,86 + (-3,4) = -0,54 \text{ eV}$. З формули (11) легко визначити, що це відповідає $n = 5$ (тому що $13,6:0,54 \cong 25 = n^2$).

Таким чином, фіолетова лінія в спектрі водню відповідає переходові з п'ятого рівня на другий ($O-L$ перехід).

Орбітальне (побічне) квантове число l може приймати обмежений ряд цілочисельних значень від нуля до $(n - 1)$, де n – головне квантове число даного рівня:

$$l = 0, 1, \dots (n - 1)$$

Величина l визначає орбітальний момент імпульсу електрона L

$$|\vec{L}| = (h/2\pi)\sqrt{l(l+1)} \quad (13)$$

Момент імпульсу – величина, що зберігається в ізольованих системах. Він дорівнює добуткові модуля вектора імпульсу на його плече (відстань до осі обертання). Більш точно визначення дає векторна алгебра: $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ – векторний добуток радіуса-вектора матеріальної точки на її імпульс (рис.4). Напрямок вектора \mathbf{L} збігається з переміщенням правого гвинта при обертанні вектора \mathbf{r} у бік \mathbf{p} .

Момент імпульсу є мірою обертального компонента руху електрона на орбіталі і з цим пов'язаний той факт, що l визначає просторову форму орбіталі.

Сукупність орбіталей з тим самим значенням l називають *підрівнем* (*підоболонкою*). Прийнято підрівням, як і орбіталям на них давати наступні літерні позначення (запозичені також зі спектроскопії):

$l:$	0	1	2	3	4	...
	s	p	d	f	g	...

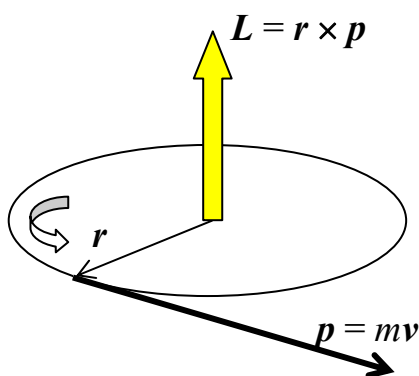


Рис.4. Момент імпульсу \mathbf{L} дорівнює векторному добутку радіус-вектора \mathbf{r} на вектор імпульсу \mathbf{p} .

Припустимі набори перших двох квантових чисел n і l визначають подрівень конкретного рівня. При вказуванні подрівней або атомних орбіталей на них приводять чисельне значення n і літерне позначення l . Наприклад: $5s$, $2p$, $3d$, $4f$ та інш.

Легко визначити, що перший рівень ($n = 1$) містить тільки один подрівень $1s$ ($l = 0$), другий ($n = 2$) складається з двох: $2s$ і $2p$, і третій ($n = 3$) – із трьох подрівней: $3s$, $3p$ і $3d$ і т.д.

Приклад 1.4. Які з приведених позначень підрівней не відповідають можливим станам електрона в атомі й чому: (а) $6s$; (б) $3d$; (в) $3f$; (г) $2011p$; (д) $2d$; (е) $1p$?

Розв'язання. Потрібно врахувати, що можливі значення l не довільні, а визначаються заданим значенням n : вони не можуть бути більше, ніж $(n - 1)$. Тому позначення підрівней $3f$ ($n=3, l=3$), $2d$ ($n=2, l=2$) і $1p$ ($n=1, l=1$) не відповідають можливим станам електрона в атомі. Підрівень $2011p$ ($n=2011, l=1$) існує. У реальних атомах орбіталі рівня з таким великим значенням n не зайняті в основному стані, але в принципі можуть бути заповнені при збудженні атома.

Магнітне квантове число m_l дозволяє розрізнити окремі орбіталі підрівня. Воно може приймати цілочисельні значення від $-l$ до $+l$, значить, усього $(2l + 1)$ значень:

$$m_l = -l, (-l+1), \dots, 0, 1, \dots, +l$$

Величина m_l визначає проекцію орбітального моменту на обраний напрямок z , наприклад, напрямок зовнішнього магнітного поля (рис.5):

$$L_z = m_l(h/2\pi) \quad (14)$$

Квантування проекції L_z (величина кванта дорівнює $h/2\pi$) означає

обмеження можливих орієнтацій вектора орбітального моменту і називається *просторовим квантуванням*. Як наслідок, квантове число m_l визначає орієнтацію орбіталі в просторі.

Припустимі набори перших трьох квантових чисел n, l і m_l визначають атомну орбіталь електрона; вони характеризують відповідно розмір, форму й просторову орієнтацію орбіталі. На графічних схемах кожна орбіталь позначається умовно так: \square (квантова комірка). На таких схемах атомні орбіталі підрівня розташовують поруч по горизонталі. Цим підкреслюють, що такі орбіталі вироджені – їхня енергія однакова. Наприклад, $3d \square \square \square \square \square$.

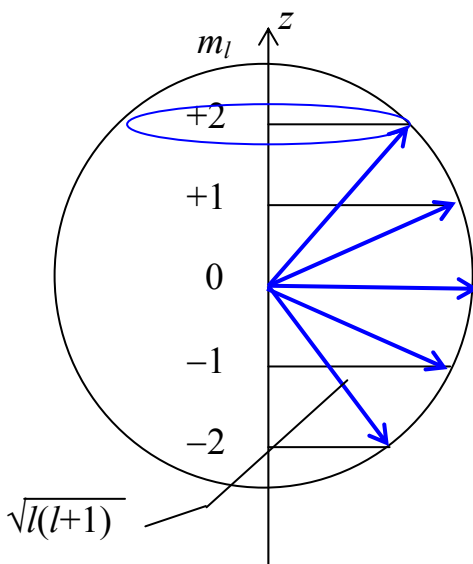


Рис.5. Просторове квантування d -орбіталей: число l визначає повну величину вектора орбітального моменту L ; проекція L на вісь z визначається величиною m_l .

Виродження орбіталей підрівня знімається, тобто їх енергія стає різною в зовнішньому магнітному полі, про що свідчить розщеплення ліній в атомних спектрах при накладенні на зразок речовини магнітного поля (ефект Зеемана).

Приклад 1.5. Скільки різних орієнтацій мають d -орбіталі?

Розв'язання. Орієнтація орбіталей визначається значенням магнітного квантового числа m_l , а число різних значень m_l (і тим самим загальне число орбіталей підрівня) залежить від величини l і дорівнює $(2l+1)$. Для d -орбіталей $l = 2$ і можливі такі значення m_l : $-2, -1, 0, +1, +2$; усього їх $(2 \times 2 + 1) = 5$. Отже, d -орбіталі мають п'ять різних просторових орієнтацій.

Контрольні питання. Чи можуть орбіталі одного й того ж підрівня бути однаково орієнтовані в просторі? Чим відрізняються друг від друга орбітали $3s$ і $5s$? Чи однакові їхні розміри? А форма? Чим розрізняються між собою орбіталі $4s$ і $4p$?

Спінове квантове число m_s . У 1925 р. американці Гоудсміт і Уленбек, вивчаючи точне положення ліній в атомних спектрах, показали, що електрони мають також власний момент імпульсу J , що ніяк не зв'язаний з їх орбітальним рухом. Цей момент, що одержав назву *спін*, обумовлений власним обертанням електрона («на зразок» обертання вовчка навколо своєї осі). Спіновий момент аналогічно орбітальному повністю характеризують двома квантовими числами: s (замість l) і m_s (замість m_l) для проекції на вісь. Абсолютна величина спіна мікрочастинки визначається *спіновим квантовим числом s* по формулі, аналогічній формулі (13) для орбітального моменту:

$$|J| = (h/2\pi) \cdot \sqrt{s(s+1)}$$

Однак, на відміну від орбітального моменту, спінове число s має тільки одне постійне значення.

Як заряд і маса, спін відноситься до фундаментальних характеристик частинки. Для електрона $s = 1/2$. Такий же спін мають, наприклад, протони і нейтрони. Оскільки маси протона і нейтрона значно перевищують масу електрона, але усі вони володіють однаковим спіновим моментом, протон і нейтрон «обертаються» значно повільніше електрона. Частинки з напівцілим спіном називаються *ферміонами*. Їх фізичне поведіння відрізняється від частинок з нульовим або цілим спіном – *бозонів* (приміром служать фотони або ядра ${}^4\text{He}$).

Як і для орбітального моменту, для спіна характерно просторове квантування – квантується величина проекції спінового моменту J_z на напрямок z .

Спінове квантове число m_s (іноді його називають *спіновим магнітним*, щоб відрізнити від s) визначає величину J_z по рівнянню, аналогічному (14):

$$J_z = m_s (h/2\pi)$$

і може приймати тільки два значення (від $-s$ до $+s$ через одиницю), що розрізняються знаком:

$$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Ці два спінових стани електрона прийнято позначати стрілочками: \uparrow («спін нагору») і \downarrow («спін униз»).

Таблиця 2. Квантові числа електрона в атомі Гідрогену

Квантове число	Можливі значення	Кільк. можлив. значень	Що визначає квантове число	
			в електронній структурі	фізичну величину або властивість
Головне n	1,2,3,...	∞	Рівень	Енергія електрона на даному рівні: $E = -hcR \cdot (1/n^2)$
Орбітальне l	0,1,...(n-1)	n	Підрівень	Орбітальний момент імпульсу електрона: $L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$ Форма орбіталі.
Магнітне m_l	-l,...,0,...,+l	(2l+1)	Орбіталь на підрівні	Проекція орбітального момента на виділений напрямок (z): $L_z = m_l \cdot (h/2\pi)$ Просторова орієнтація орбіталі.
Спінове магнітне m_s	+1/2 и -1/2	2		Проекція власного момента електрона: $J_z = m_s \cdot (h/2\pi)$

В табл.2 коротко узагальнені основні властивості квантових чисел електрона в атомі Гідрогену.

1.7. АТОМНІ ОРБИТАЛІ

Співвідношення між енергетичними рівнями, підрівнями й орбіталами, що впливають з рівняння Шредінгера, показані в графічній формі на рис.6.

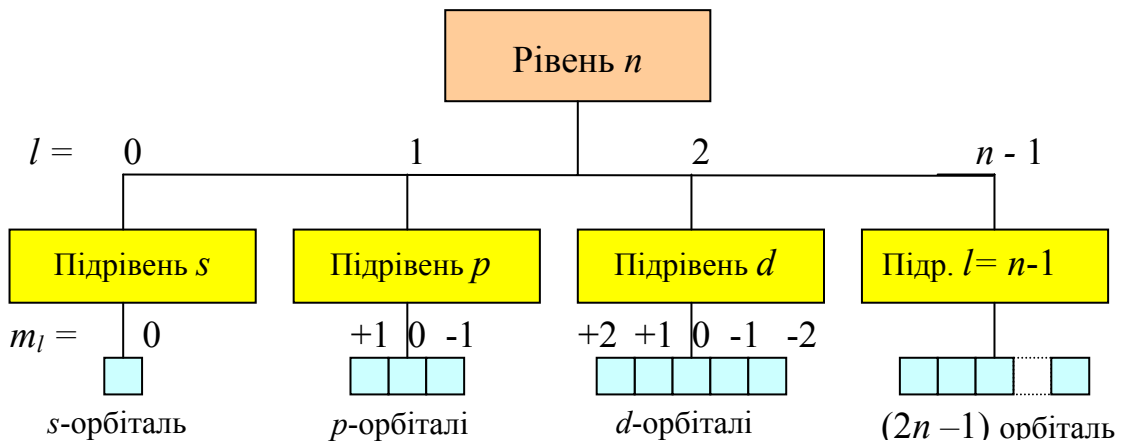


Рис.6. Ієрархія рівней, підрівней, орбіталей в електронній структурі атома.

Приклад 1.6. Складіть графічну схему орбіталей четвертого енергетичного рівня. Скільки усього орбіталей містить цей рівень?

Розв'язання. Енергетичний рівень містить у собі всі підрівні й орбіталі, для яких значення головного квантового числа збігається з порядковим номером рівня: $n = 4$. При $n = 4$ можливі наступні значення орбітального числа l : 0, 1, 2 і 3. Відповідно до цього четвертий рівень включає s -, p -, d - і f -підрівні.

Кожну атомну орбіталь на графічній схемі позначаємо квадратною коміркою. У гідрогенподібному атомі всі орбіталі одного й того ж рівня енергетично вироджені (мають однакову енергію). Тому квантові комірки, що зображують на схемі орбіталі одного підрівня, розташовуємо по горизонталі поруч, і на одному рівні розташовуємо комірки різних підрівней.

Число орбіталей – комірок на підрівні дорівнює числу можливих значень m_l , тобто дорівнює $(2l + 1)$ або 1 на s -, 3 на p -, 5 на d - і 7 на f -підрівні. Значення m_l можна записати під кожною з комірок, умовно вважаючи, що вони зростають із лівої сторони праворуч.

$$4s \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \quad 4p \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \quad 4d \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \quad 4f \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$$

$$0 \quad -1 \ 0 \ +1 \quad -2 \ -1 \ 0 \ +1 \ +2 \quad -3 \ -2 \ -1 \ 0 \ +1 \ +2 \ +3$$

Сумарне число атомних орбіталей на четвертому рівні складає: $1+3+5+7 = 16 = 4^2$ (n^2).

Зверніть увагу, що s -, p -, d - і f - підрівні складаються відповідно з 1, 3, 5 і 7 орбіталей; ці значення утворюють ряд непарних чисел $(2l+1)$, а сума перших n непарних чисел дорівнює n^2 .

Контрольні питання. Чи вірно, що на будь-якому рівні сумарне число орбіталей дорівнює n^2 , де n – значення головного квантового числа? Чому дорівнює сумарне число підрівней даного рівня: а) $n^2/2$; б) n ; в) $(2l+1)$? Чим розрізняються між собою орбіталі того самого підрівня?

Форми й орієнтації атомних орбіталей електронів для хімії становлять першорядний інтерес. Оскільки кулонівське потенційне поле ядра сферично симетрично, хвильову функцію, що відповідає заданій атомній орбіталі, зручно представляти у сферичних полярних координатах: $\psi = f(r, \theta, \phi)$, де r – полярний радіус, а θ і ϕ – кутові координати («азимут» і «широта»). У цих координатах усі орбіталі $\psi_{n,l,m}$ розділяються на радіальну і кутову частини тобто мають вигляд

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (15)$$

Формула (15) показує, що орбіталь може бути представлена як добуток двох функцій, одна з яких – *радіальна хвильова функція* R залежить тільки від радіуса, а друга – *кутова хвильова функція* Y – тільки від кутових координат. Вид функції R визначається квантовими числами n і l і відбиває зміну хвильової функції в залежності від відстані до ядра. Функція Y визначає форму орбіталі, її вигляд залежить від квантових чисел l і m_l . Найбільш розповсюдженим способом графічного представлення орбіталей є зображення їхніх граничних поверхонь.

У табл.3 наведені радіальні і кутові хвильові функції перших трьох рівней гідрогенподібних атомів із зарядом ядра Z .

Кутова функція Y_{00} для s -орбіталей ψ_{n00} є найпростішою – це постійна величина. Це означає, що s -орбіталі сферично симетричні, їх вид не залежить від повороту на будь-який кут, а граничною поверхнею є сфера певного радіуса. Якщо прийняти, що усередині такої поверхні електрон знаходиться з імовірністю 90%, її радіус для атома водню в основному стані $1s$ складе $1,4 \text{ \AA}$.

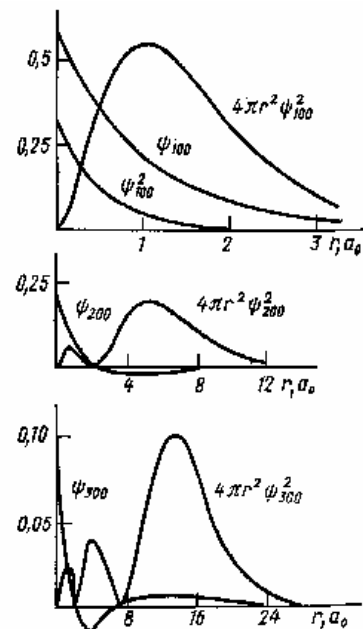


Рис.7. Радіальні хвильові функції і густина ймовірності для s -орбіталей

На рис.7 наведені графіки радіальних хвильових функцій для $1s$, $2s$ і $3s$ орбіталей. Хвильова функція, а разом з нею і густина ймовірності виявлення електрона в даній точці простору максимальні при $r = 0$, тобто на ядрі атома. Однак більш інформативною в даному випадку є *радіальна густина ймовірності*, що показує ймовірність перебування електрона на відстані r від ядра взагалі, а не тільки біля даної точки по обраному напрямку. Радіальну густину ймовірності одержимо, помноживши густину ймовірності на поверхню сфери радіусом r : $4\pi r^2 \cdot |\psi|^2$. Тоді ймовірність знайти електрон у тонкому сферичному шарі товщиною dr і радіусом r дорівнює $4\pi r^2 \cdot |\psi|^2 dr$. Графіки радіальних густин ймовірності також показані на рис.7.

Хвильова функція електрона на $1s$ -орбіталі має вигляд

$$\psi_{100} = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp(-r/a_0), \quad (16)$$

а її максимум радіальної густини знаходиться на відстані a_0 від ядра:

$$a_0 = \varepsilon_0 h^2 / (\pi m_e c^2) = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,529 \text{ \AA}.$$

Величина a_0 одержала назву *борівський радіус*. На цій відстані максимальна ймовірність перебування електрона в стані $1s$ атома водню.

Радіальна функція $1s$ -орбіталі (ψ_{100}) зі збільшенням r еспоненційно наближається до нуля. Так само змінюються й інші хвильові функції на досить великій відстані від ядра. Але для орбіталей ns з $n > 1$ графіки радіальних хвильових функцій перетинають вісь абсцис при деяких значеннях r . Сфери такого радіуса називаються *вузловими поверхнями*, на них густина ймовірності виявлення електрона обертається в нуль. У результаті на залежностях радіальних густин з'являються кілька максимумів (їхнє число дорівнює n). Число вузлових поверхонь для s -орбіталей дорівнює $(n - 1)$. Таким чином, вузлові поверхні розбивають s -орбіталь на n сферичних шарів. Ймовірність перебування електрона найбільш велика в зовнішньому шарі орбіталі. При кожному переході через вузлову поверхню знак хвильової функції змінюється на протилежний.

На відміну від s , кутові функції всіх інших орбіталей залежать від напрямку в просторі (табл.3). Тому вони не можуть бути сферично симетричними. Електрон на орбіталах з $l \neq 0$ відповідно до формули (13) має ненульовий момент імпульсу. Для його стану на такій атомній орбіталі суттєвою є значна оберտальна складова. Із цього випливають важливі наслідки, що стосуються форми орбіталей. Такий електрон не може знаходитися поблизу ядра. У рамках класичної інтерпретації це пояснюється нескінченним ростом при $r \rightarrow 0$ відцентрової сили, що відкидає електрон від центра атома.

Таблиця 3. Хвильові функції одноелектронного атома

Орбіталь	Хвильова функція	Радіальна частина $R(\rho)$ ($\rho = r/a_0$)	Кутова частина $Y(\theta, \varphi)$
1s	Ψ_{100}	$2(Z/a_0)^{3/2} e^{-Z\rho}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	Ψ_{200}	$\frac{1}{2\sqrt{2}} (Z/a_0)^{3/2} (2 - Z\rho) \cdot e^{-Z\rho/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2p _x	$\Psi_{21(+1)} +$ $+ \Psi_{21(-1)}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} (Z/a_0)^{3/2} \rho e^{-Z\rho/2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cdot \cos\varphi$
2p _y	$\Psi_{21(+1)} -$ $- \Psi_{21(-1)}$	Те саме	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cdot \sin\varphi$
2p _z	Ψ_{210}	Те саме	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
3s	Ψ_{300}	$\frac{2}{81\sqrt{3}} (Z/a_0)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-Z\rho/3}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3p _x	$\Psi_{31(+1)} +$ $+ \Psi_{31(-1)}$	$\frac{4}{81\sqrt{6}} (Z/a_0)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-Z\rho/3}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cdot \cos\varphi$
3p _y	$\Psi_{31(+1)} -$ $- \Psi_{31(-1)}$	Те саме	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cdot \sin\varphi$
3p _z	Ψ_{310}	Те саме	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
3d _{z²}	Ψ_{320}	$\frac{4}{81\sqrt{30}} (Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-Z\rho/3}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
3d _{x²-y²}	$\Psi_{32(+2)} +$ $+ \Psi_{32(-2)}$	Те саме	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta \cdot \cos(2\varphi)$
3d _{xy}	$\Psi_{32(+2)} -$ $- \Psi_{32(-2)}$	Те саме	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta \cdot \sin(2\varphi)$
3d _{xz}	$\Psi_{32(+1)} +$ $+ \Psi_{32(-1)}$	Те саме	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \cos\varphi$
3d _{yz}	$\Psi_{32(+1)} -$ $- \Psi_{32(-1)}$	Те саме	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin\varphi$

Оскільки при $r = 0$ хвильова функція має обернутися на нуль, усі орбіталі з $l > 0$ мають вузлові площини, що проходять через початок координат (ядра

атомів). Крім того, вони можуть мати також замкнуті вузлові поверхні, на зразок s -орбіталей при $n > 1$, однак форма таких поверхонь, звичайно, відрізняється від сферичної.

Число вузлових поверхонь дорівнює $(n - l - 1)$, а число максимумів радіальної густини $(n - l)$. Наприклад, $5d$ -орбіталі розбиваються двома $(5-2-1)$ вузловими поверхнями на три $(5-2)$ несферичні шари з найбільшою імовірністю знаходження електрона у зовнішньому шарі.

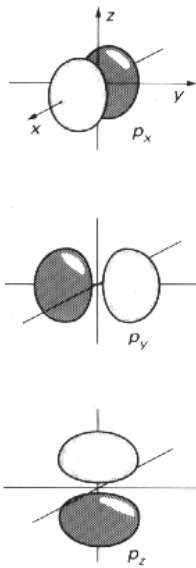


Рис.8. Граничні поверхні p -орбіталей.

На рис.8 показані граничні поверхні p -орбіталей. У найбільш прийнятному графічному представленні p -орбіталі мають форму «гантелей» з осями уздовж кожної з трьох осей декартової системи координат. Звідси назви орбіталей: p_x , p_y , p_z .

Зазначені орбіталі називають *дійсними формами* p -орбіталей. Відповідні до них хвильові функції не містять мнимої одиниці $i = \sqrt{-1}$. Вони утворюють стоячі хвилі. Орбіталь p_z відповідає значенню магнітного квантового числа $m_l = 0$. Дві інші дійсні орбіталі не збігаються з тими, що відповідають $m_l = -1$ і $m_l = +1$. Останні являють собою *комплексні* хвильові функції і їм відповідають хвилі, що рухаються навколо осі z , яким не просто зіставити статичний графічний образ. Дійсні форми орбіталей p_x і p_y утворюються як лінійні

комбінації (сума та різниця) комплексних:

$$\psi(np_x) = \psi_{n1(-1)} + \psi_{n1(+1)}, \quad \psi(np_y) = \psi_{n1(-1)} - \psi_{n1(+1)}.$$

Момент щодо осі z як p_x , так і p_y орбіталі дорівнює нулю, тому що вони складені з рівними вагами з хвильових функцій з $m_l = -1$ і $m_l = +1$. Хоча дійсні форми p -орбіталей не відповідають трьом різним значенням m_l , їх розгляд корисний не тільки в силу наочності й можливості графічного відображення стоячих хвиль. Комплексні форми описують стан вільного атома, у той час як дійсні – стан атома в обмеженому просторі, наприклад, хімічно зв'язаного.

Усі p -орбіталі мають по одній вузловій площині, що проходить через початок координат. Для p_z -орбіталі вона перпендикулярна осі z і т.д.

Крім того, орбіталі np при $n > 2$ мають і замкнуті криволінійні вузлові площини в кожній зі своїх двох областей. На рисунках світлі і затінені частини орбіталей відповідають різним знакам хвильової функції в зовнішніх частинах електронної хмари.

Граничні поверхні дійсних форм d -орбіталей являють собою, за винятком d_{z^2} , «чотирихпелюсткові» фігури (рис.9). Вони мають по дві вузлові площини, що проходять через ядро. Орбіталь d_{z^2} має дві вузлові конічні поверхні, вершини яких збігаються з початком координат. Як і у випадку p -орбіталей, дійсні форми d -орбіталей не мають моменту відносно осі z (тобто проекції їхніх моментів на цю вісь дорівнюють нулю). Крім d_{z^2} , яка відповідає $l = 0$, вони складені як парні лінійні комбінації комплексних орбіталей із протилежними значеннями m_l (-2 і $+2$; -1 і $+1$, див. табл.3).

Контрольне питання. Скільки вузлових поверхонь (враховуючи ті, що проходять через початок координат) мають орбіталі: а) $6s$; б) $5d$; в) $4p$?

1.8. БАГАТОЕЛЕКТРОННІ АТОМИ

Ядро багатоелектронного атома несе більший заряд, ніж ядро атома Гідрогену, і сильніше притягає електрони, знижуючи їхню енергію. Однак у такому атомі одночасно діють і сили відштовхування між електронами, що підвищують їх енергію.

Розв'язок рівняння Шредінгера для атома, що містить N електронів, повинен бути функцією $3N$ координат всіх електронів. Точний аналітичний (тобто такий, що виражається формулою) розв'язок не існує навіть для $N = 2$, наприклад, для атома Гелію. Використовуючи обчислювальну потужність сучасних комп'ютерів, можна одержати все більш точні чисельні розв'язки, що дають досить точні значення енергій або густин імовірності. Однак це досягається ціною втрати наочності. Тому у фізиці і хімії широко використовують так зване *орбітальне наближення*, відповідно до якого кожен електрон займає свою власну орбіталь, схожу на орбіталь гідрогенподібного атома.

Математично орбітальне наближення еквівалентне можливості представлення хвильової функції N -електронного атома добутком N одноелектронних хвильових функцій:

$$\Psi = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdot \dots \cdot \psi(r_N).$$

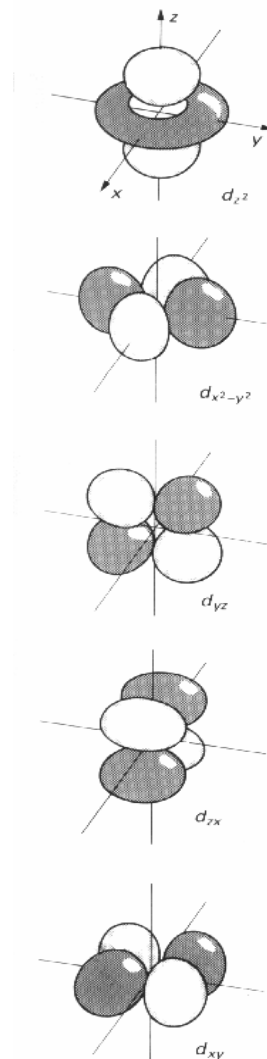


Рис.9. Граничні поверхні d -орбіталей.

Такий поділ перемінних фізично означає, що електрон 1 займає орбіталь $\psi(r_1)$, електрон 2 – орбіталь $\psi(r_2)$ незалежно один від одного і т.д.

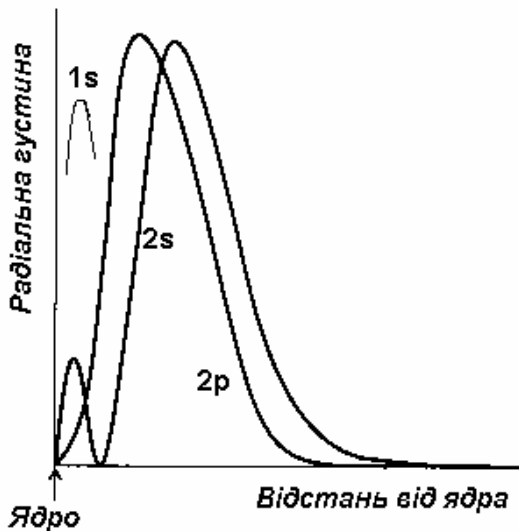


Рис.10. $2s$ -Електрон сильніше проникає до ядра крізь шар $1s$, ніж $2p$ -електрон, тому що у ядра густина ймовірності $2s$ вище.

оболонок.

Оскільки середнє поле, що діє на електрон, центросиметричне, кутові частини Y атомних орбіталей у багатоелектронному атомі такі ж, як і у гідрогенподібному. Радіальні хвильові функції значно відрізняються, насамперед тому, що ефективний заряд істотно змінюється з відстанню від ядра а також у залежності від заселеності орбіталей електронами.

На відміну від гідрогенподібного, у багатоелектронному атомі енергії орбіталей різних підрівней одного й того ж рівня помітно відрізняються між собою. Пояснюється це їх різним

В орбітальному наближенні приймають далі, що поле взаємного відштовхування електронів в атомі в середньому центросиметрично. Відповідно до електростатики таке поле еквівалентне полю одного точкового негативного заряду, поміщеного в центр розподілу. У результаті кожен окремий електрон притягується не дійсним зарядом ядра Z , а деяким меншим ефективним зарядом $Z_{\text{эф}}$:

$$Z_{\text{эф}} = Z - \sigma$$

де σ – параметр *екранування*. Основний внесок в екранування вносять електрони внутрішніх відносно даного електрона

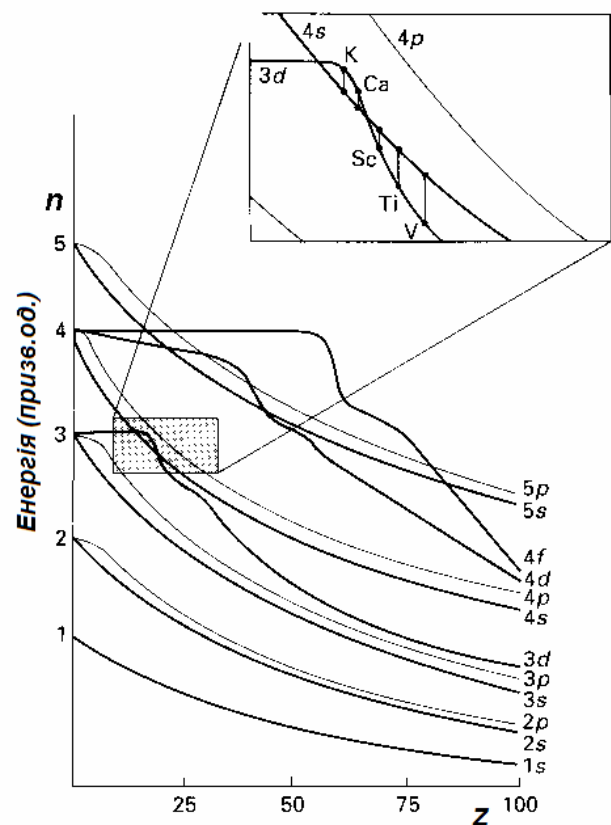


Рис.11. Залежність енергії електронів на різних підрівнях від заряду ядра.

екрануванням. Як видно з порівняння радіальних густин імовірності (рис.10), $2s$ -електрони в більшій мірі, ніж $2p$, проникають до ядра через внутрішній шар $1s$. Це означає, що на них діє більший ефективний заряд, вони сильніше зв'язані з ядром і, отже, мають меншу енергію. Аналогічно p -електрон характеризується більшим проникненням, ніж d -, а d - більшим, ніж f -. Наслідком різного проникнення й екранування є наступний загальний порядок зміни енергії підрівней:

$$E(ns) < E(np) < E(nd) < E(nf) \dots$$

Розходження енергій підрівней сильно залежить від заселеності орбіталей. Ступінь проникнення s -орбіталі зовнішньої оболонки, заповнення якої електронами тільки почалося, настільки значна, що її енергія виявляється нижчою, ніж у d -орбіталей попереднього рівня і навіть f -орбіталей другого зовні рівня:

$$E[ns] < E[(n-2)f] < E[(n-1)d].$$

Залежність енергії орбіталей різних підрівней від порядкового номера елемента (за спектроскопічними даними) показана на рис.11. Зверніть увагу, що при великих Z ($Z \rightarrow 100$), коли розглянуті на діаграмі оболонки лежать глибоко під зовнішньою, порядок росту енергії рівнів цілком визначається значенням тільки головного квантового числа n , а в межах рівня – величиною l .

У той же час в атомах К і Са, в яких лише починає заповнюватися четверта оболонка N , енергія $4s$ -орбіталей виявляється нижчою, ніж $3d$.

1.9. ПРИНЦИП ПОБУДОВИ

Порядок заповнення електронами орбіталей у багатоелектронних атомах регулюється двома основними принципами: принципом найменшої енергії і принципом Паулі. Правила «сотворіння» атомів – побудови їх електронної структури одержали спеціальну назву в історії науки. З огляду на особливу роль німецьких вчених у їхній розробці, застосовують німецький термін: *Aufbau* – *побудова*. Правила *Aufbau* включають кілька положень, що визначають порядок заповнення електронами атомних орбіталей.

Принцип найменшої енергії стверджує, що в найбільш стійкому стані – у стані рівноваги енергія частинки або системи мінімальна. Електрони в основних (стаціонарних, незбуджених) станах атома займають ті вільні орбіталі, на яких їх енергія найменша. Принцип найменшої енергії поширюється тільки на рівноважні стани, він може порушуватись, коли система відхиляється від стану рівноваги (наприклад, атом збуджується).

Принцип Паулі – фундаментальний закон природи, що поширюється на усі частинки з напівцілим спіном – ферміони, але не на бозони, що мають нульовий або цілий спін. Він полягає в тому, що *дві тотожні мікрочастинки з напівцілим спіном не можуть одночасно знаходитися в тому самому квантовому стані*. За принципом Паулі в атомі не може бути двох електронів, що характеризуються однаковим набором усіх чотирьох квантових чисел.

Як і інші фундаментальні закони природи, наприклад закони збереження енергії, імпульсу, моменту імпульсу, принцип Паулі носить характер абсолютної заборони і не порушується ні за яких обставин. З принципу Паулі випливає, що допускаються лише наступні чотири можливості заповнення кожної окремої орбіталі:

□ – вільна орбіталь; □↑ і □↓ – орбіталі, зайняті одним електроном із різною орієнтацією спіна і □↑↓ – орбіталь, зайнята парою електронів з протилежними (антипаралельними) спінами.

Таким чином, для побудови (Aufbau) *N-електронного* атома необхідно послідовно розташувати *N* електронів по орбіталах (не більше, ніж по два на кожній) у встановленому порядку зростання їхньої енергії.

Приклад 1.7. Яка електронна ємність четвертого енергетичного рівня і кожного з його підрівней?

Розв'язання. Під електронною ємністю розуміють максимально можливе число електронів на даному рівні або підрівні. За принципом Паулі електронна ємність однієї орбіталі дорівнює 2 відповідно до двох можливих значень спінового числа m_s . Електронна ємність рівня або підрівня дорівнює подвоєній кількості орбіталей на рівні або підрівні (приклад 1.6). Отже, електронна ємність підрівня *s*, що містить тільки одну орбіталь, дорівнює 2; підрівня *p* із трьох орбіталей – 6; підрівня *d* (5 орбіталей) – 10; підрівня *f* – 14 (табл.4).

Таблиця 4. Електронна ємність підрівней

l	Під-рівень	Значення m_l	Число орбіталей	Макс.число електронів
0	<i>s</i>	0	1	2
1	<i>p</i>	-1, 0, +1	3	6
2	<i>d</i>	-2, -1, 0, +1, +2	5	10
3	<i>f</i>	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	14
...				
l		$-l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$	$2l+1$	$2(2l+1)$

Ємність четвертого рівня, що містить $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - і $4f$ -підрівні, дорівнює: $2 + 6 + 10 + 14 = 32 = 2 \cdot 4^2$. Електронні ємності різних рівнів наведені в табл.5.

З огляду на співвідношення енергій підрівней у багатоелектронних атомах, на графічних схемах рівня підрівень p слід розташовувати над s , потім d - і ще вище f -підрівень. Рівні і підрівні з максимально можливим числом електронів на них називаються *замкнутими*.

Таблиця 5. Електронна ємність рівнів

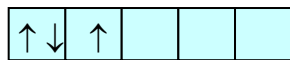
n	Рівень	Підрівні даного рівня	Число орбіталей	Макс.число електронів
1	K	s	1	2
2	L	s, p	$1+3 = 4$	8
3	M	s, p, d	$1+3+5 = 9$	18
4	N	s, p, d, f	$1+3+5+7 = 16$	32
...				
n		ns, np, \dots	n^2	$2n^2$

Контрольні питання. Які квантові числа визначають електронну ємність рівня? Підрівня? Чому дорівнює електронна ємність підрівня: а) $2l + 1$; б) $2l - 1$; в) nl ; г) $2(2l + 1)$? Чому дорівнює електронна ємність рівня: а) $n(2l + 1)$; б) $2(2l + 1)$; в) $2n^2$; г) n^2 ?

Порядок заповнення електронами орбіталей того самого підрівня визначається *правилом Гунда*: у стабільному стані сумарний спін електронів одного й того ж підрівня максимальний. Іншими словами, у стабільному стані число неспарених електронів із паралельними спінами на підрівні максимальне. За правилом Гунда вільні орбіталі підрівня заповнюються електронами спочатку по одному і при однаковій орієнтації спінів.

Приклад 1.8. Розподіліть по орбіталям d -підрівня: (а) 3, (б) 5, (в) 6, (г) 8 електронів.

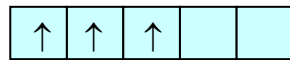
Розв'язання. При відсутності зовнішнього поля орбіталі підрівня вироджені. Тому розташовуємо їх на одній горизонталі. Якщо виходити тільки з принципу Пауля, можливі, наприклад, такі конфігурації при розподілі трьох електронів по п'ятих орбіталям d -підрівня:



$$\Sigma m_s = 1/2$$



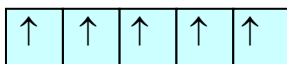
$$\Sigma m_s = 1/2$$



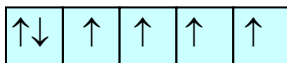
$$\Sigma m_s = 3/2$$

Однак за правилом Гунда стійким є лише одне, а саме останнє із зазначених розподілів, як таке, у якого сумарний спін максимальний. Конфігурації з усіма спінами вгору або вниз вважаються еквівалентними, якщо в просторі немає якого-небудь виділеного напрямку (напрямку зовнішнього поля). Умовимося, що на схемах вільні орбіталі спочатку заповнюються електронами зі спіном «вгору» і не в довільній черговості, а зліва праворуч.

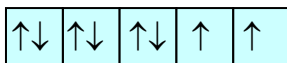
Зрозумівши, як діє правило Гунда, легко знайти і всі інші необхідні розподіли:



$$(d^5)$$



$$(d^6)$$



$$(d^8)$$

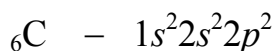
Контрольне питання. Чому дорівнює максимально можливий сумарний спін електронів на орбіталях p -, d -, f - підрівней?

Електронні структури атомів зображують за допомогою не тільки графічних схем, але й електронних формул. *Повна електронна формула* являє собою запис усіх цілком або частково зайнятих рівней та підрівней із зазначенням за допомогою верхніх числових індексів кількості електронів на кожному підрівні. Простежимо, як працює принцип Ауфбау, на наступному прикладі.

Приклад 1.9. Складіть повну електронну формулу і графічну схему електронної структури атома Карбону. Укажіть значення всіх чотирьох квантових чисел для електронів другого енергетичного рівня.

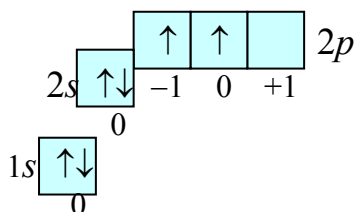
Розв'язання. Порядковий номер Карбону – 6. Необхідно послідовно розмістити шість електронів по рівнях і підрівнях у порядку зростання їхньої енергії. Перший рівень містить тільки один підрівень $1s$, що включає лише одну орбіталь. На ній можна розмістити максимально два електрони: $1s^2$. Тим самим

перший рівень (K) заповнений. Наступним по енергії йде підрівень $2s$ другого рівня L . На ньому ми можемо розмістити також два електрони: $2s^2$. Два електрони, що залишаються, почнуть заповнювати орбіталі підрівня $2p$, але не заповнять його цілком, тому що електронна ємність p -підрівня дорівнює шести (табл.3). Отже, повна електронна формула атома вуглецю:



(читається "один ес два, два ес два, два пе два").

Особливості розподілу електронів на орбіталях незамкнутого підрівня $2p$, що випливають із правила Гунда, не наявні з електронної формули, але можуть бути показані за допомогою графічної схеми (під кожною з комірок атомних орбіталей умовно показані значення m_l):



Значення квантових чисел для чотирьох електронів другого рівня легко вбачаються з графічної схеми:

	n	l	m_l	m_s
1	2	0	0	+1/2
2	2	0	0	-1/2
3	2	1	-1	+1/2
4	2	1	0	+1/2

Простий порядок заповнення орбіталей в атомах легких елементів (у порядку збільшення n , а в межах одного рівня – у порядку росту l) порушується при переході до побудови четвертої електронної оболонки.

У навчальній хімічній літературі при обговоренні принципу побудови прийнято розглядати *правила Клечковського*. Це емпіричні правила, що не мають однозначної теоретичної інтерпретації, але корисні для запам'ятовування порядку зростання енергії атомних орбіталей на зовнішніх рівнях по мірі їх заповнення електронами. Відповідно до правил Клечковського, *енергія атомних орбіталей, що заповнюються електронами,*

зростає в порядку збільшення суми квантових чисел ($n + l$), а при однакових значеннях цієї суми – у порядку збільшення головного квантового числа n .

Приклад 1.10. Для атомних орбіталей яких рівнів і підрівнів сума ($n + l$) дорівнює 6? Скільки усього таких орбіталей?

Розв'язання. Знаходження рівнів і підрівнів, що відповідають умовам такого типу, необхідно при користуванні правилами Клечковського. Мінімальне значення l дорівнює 0 для підрівня s . Умові $(n+l)=6$ при $l=0$ відповідає підрівень $6s$ ($n=6, l=0$). Якщо $l=1$, цій умові відповідає підрівень $5p$ ($n=5, l=1$), а якщо $l=2$, то підрівень $4d$ ($n=4, l=2$). "Перебираючи" підрівні таким чином, ми щораз знижуємо на одиницю значення n і на стільки ж підвищуємо значення l . Але при цьому не слід забувати перевірити допустимість нового набору значень n і l ! Повинна виконуватися умова $l \leq (n-1)$. Легко переконатися, що наступний підрівень у нашому "переборі" $3f$ ($n=3, l=3$) не існує. Таким чином, умові завдання відповідають тільки орбіталі наступних підрівней: $6s, 5p$ і $4d$. Сумарне число таких орбіталей дорівнює: $1 + 3 + 5 = 9$.

Контрольні питання. Якщо мати на увазі рівні, що заповнені електронами в стаціонарних станах відомих у даний час атомів, чи знайдуться серед них чотири підрівня з однаковою сумою ($n+l$)? А п'ять? Чи знайдуться підрівні, для яких $n+l = 8$? А підрівні, що відповідають $n+l = 9$?

Приклад 1.11. Який підрівень заповнюється в атомах електронами після заповнення підрівня: (а) $5s$, (б) $5p$?

Розв'язання. Застосовуємо правила Клечковського. Підрівню $5s$ відповідає сума $(n+l) = 5 + 0 = 5$. Цьому ж значенню суми відповідають також підрівні $4p$ і $3d$, але як вони мають більш низькі значення n , вони заповнюються електронами до, а не після підрівня $5s$: спочатку $3d$, потім $4p$, потім $5s$. Таким чином, із усіх підрівней, що відповідають сумі $(n + l) = 5$, підрівень $5s$ заповнюється останнім.

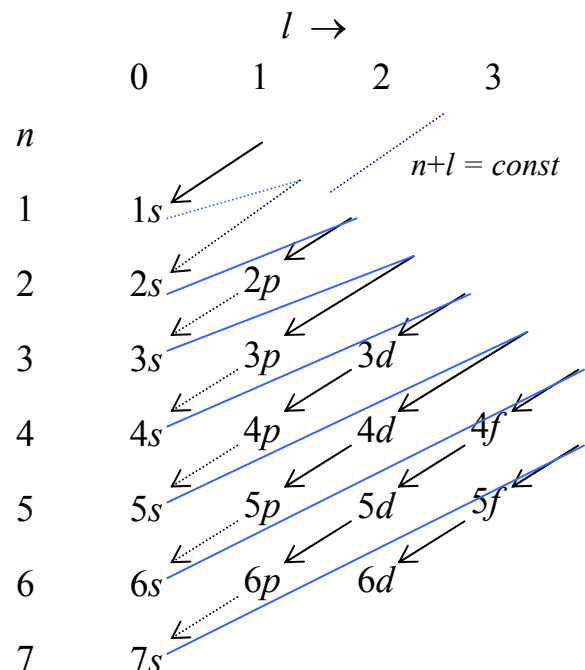


Рис.12. Послідовність заповнення рівней і підрівней в атомах. Тонкі стрілки вказують перехід до нового рівня (періоду).

Отже, після нього заповнюються підрівні з більшим на одиницю значенням $n+l$, тобто $(n+l) = 6$. Цій сумі відповідають підрівні $6s$, $5p$ і $4d$, а заповнюються вони в порядку росту значень n , тобто в такому порядку: $4d$, $5p$, $6s$.

Відповідь: Після підрівня $5s$ заповнюється, за правилами Клечковського, підрівень $4d$; після підрівня $5p$ – підрівень $6s$.

Вирішуючи останню задачу, ми фактично знайшли порядок заповнення шести підрівней із двома значеннями суми $(n + l)$: ...3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s...

Для запам'ятовування загальної послідовності заповнення рівнів і підрівней у відомих до дійсного часу атомах корисна діаграма на рис.12. Видно, що якщо розташувати підрівні як точки на координатній площині $n - l$, то порядок заповнення “по Клечковському” виходить при русі по стрілках уздовж похилих ліній сталості суми $(n + l)$ з переходом по досягненні підрівней ns на наступну нижче розташовану лінію. Пунктирними стрілками показані переходи, зв'язані з початком заповнення більш високого енергетичного рівня. Такий порядок заповнення погоджується (за деякими виключеннями) з експериментальними даними.

1.10. БУДОВА АТОМА І ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

Кілька простих фізичних ідей, що складають принцип побудови, дозволяють пояснити причину періодичної повторюваності властивостей хімічних елементів. В міру заповнення атомних орбіталей періодично повторюється структура зовнішнього електронного шару – *валентної оболонки*. А саме *валентні електрони* – електрони зовнішньої оболонки – відповідальні за більшість хімічних і фізичних властивостей елементів.

При побудові електронної структури атомів кожного періоду системи елементів заповнюється одна й та сама валентна оболонка. В атомах елементів першого періоду – Гідрогену і Гелію – заповнюється електронами підрівень $1s$. В атомі ${}^2\text{He}$ $1s^2$ підрівень і тим самим весь перший рівень K завершений. Третій електрон в атомі ${}^3\text{Li}$ $1s^2 2s^1$ відповідно до принципу побудови попадає на орбіталь $2s$ другого рівня – починається другий період. Ця орбіталь цілком заповнюється в атомі наступного елемента – ${}^4\text{Be}$: $1s^2 2s^2$, після чого починається заповнення орбіталей підрівня $2p$. Останній підрівень і разом з ним другий рівень цілком заповнюються в атомі ${}^{10}\text{Ne}$: $1s^2 2s^2 2p^6$. Після цього в атомі Натрію ${}^{11}\text{Na}$ починає заповнюватися третя оболонка: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Починається третій період. Натрій і Літій мають схожі властивості, тому що їхні атоми мають

аналогічні одноелектронні валентні оболонки. У такий же спосіб властивості наступного елемента Магнію подібні властивостям Берилія й т.д.

Взаємозв'язок послідовності заповнення підрівнів і рівнів зі структурою періодів системи елементів наочно видно в табл.6.

Ми бачимо, що число елементів у кожному періоді системи елементів визначається ємністю електронних рівнів: два в першому періоді, вісім у другому.

Таблиця 6. Заповнення підрівнів по періодах системи елементів

Періоди						
Короткі			Довгі			
I	II	III	IV	V	VI	VII
1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d...

У третьому періоді виявляється, проте, не 18, а знову 8 елементів. Після заповнення в атомі аргону ${}_{18}\text{Ar } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ підрівнів 3s і 3p в атомі ${}_{19}\text{K}$ починає заповнюватися підрівець 4s, а не 3d – у силу більшого проникнення до ядра зовнішнього 4s-електрона. Тим самим Калій відкриває четвертий період системи елементів. В атомах десяти елементів, що йдуть за Кальцієм ${}_{20}\text{Ca}$ – від ${}_{21}\text{Sc}$ до ${}_{30}\text{Zn}$, відбувається заповнення підрівня 3d. Головне квантове число заповнюваних d-орбіталей (3) відстає від номера зовнішньої оболонки (4) на одиницю. В атомах наступних шести елементів – від ${}_{31}\text{Ga}$ до ${}_{36}\text{Kr}$ – електрони заповнюють підрівець 4p. Криптон – останній елемент IV періоду, оскільки підрівець 4f, як впливає з принципу побудови, починає заповнюватися лише в шостому періоді. Таким чином, у довгому IV період знаходяться $2 + 10 + 6 = 18$ елементів.

У такому ж порядку відбувається заповнення електронних підрівней у межах V періоду, що також включає 18 елементів від ${}_{37}\text{Ru}$ до ${}_{54}\text{Xe}$.

VI і VII періоди включають додатково по 14 елементів сімейств лантаніодів і актиноідів, в атомах яких заповнюються електронами відповідно підрівні 4f і 5f (з відставанням по головному квантовому числу на дві одиниці від номера зовнішньої оболонки). Ці періоди містять по 32 елемента (ще невідомі елементи, що завершують сьомий період).

З усього попереднього розгляду впливає, що будова Періодичної системи є прямим відображенням порядку заповнення електронами рівнів і підрівнів в атомах хімічних елементів. Таблиця Д.І.Менделєєва є графічним

відображенням Періодичного закону, але одночасно і своєрідною схемою електронної структури атомів, в якій кожна клітина символізує атомну орбіталь. Горизонтальний ряд таблиці – період відповідає одній електронній оболонці в тім її стані, коли вона є зовнішньою. Порядковий номер періоду збігається з номером заповнюваної зовнішньої оболонки.

Необхідно пам'ятати, що не тільки енергії рівнів і підрівнів, але і їхнє співвідношення, взаємне розташування залежать від заряду ядра атома і заселеності його орбіталей. Наприклад, в атомі Урану склад внутрішньої четвертої оболонки $4s4p4d4f$, а не $4s3d4p$ як на зовнішній четвертій оболонці атомів четвертого періоду. Відстані між енергетичними підрівнями змінюються навіть при зміні порядкового номера елемента в межах одного періоду. Приміром, як видно з рис.11, вже у Скандію енергія підрівня $3d$ стає менше, ніж $4s$. В атомі Цинку підрівень $3d$ заповнений цілком і його енергія знижується настільки, що $3d$ -орбіталі вже не можуть розглядатися як валентні.

Контрольні питання. Як співвідносяться між собою енергії орбіталей підрівня $5s$ і $4d$ в атомах: (а) Гідрогену; (б) Стронцію; (в) Радію?

Всі елементи підрозділяють на чотири *електронних сімейства* (s , p , d , f) відповідно до назви підрівня, що заповнюється останнім в атомі даного елемента. Кожен період починається s -елементом з конфігурацією зовнішньої оболонки ns^1 і закінчується p -елементом із цілком заповненим p -підрівнем np^6 (крім I періоду, в якому заповнюється тільки підрівень $1s$).

Приклад 1.12. Скільки елементів одного періоду включають різні сімейства?

Розв'язання. Оскільки поява кожного нового електрона на оболонках нейтральних атомів відповідає збільшенню порядкового номера елемента на одиницю, кількість елементів того самого періоду в кожному із сімейств збігається з електронною ємністю відповідних підрівней: 2 в s -сімействі, 6 у p -сімействі, 10 у d -сімействі й 14 в f -сімействі.

Елементи різних електронних сімейств займають блоки, що особливо наочно виділяються в довгоперіодних формах таблиці Менделєєва. Елементи s -сімейства включають обидва елементи першого періоду H, He і елементи головних підгруп IA і IIA. p -Елементи розташовуються в головних підгрупах III – VIII груп. Елементи d -сімейства розташовані в побічних підгрупах усіх восьми груп, включаючи тріади підгрупи VIII B. Елементи f -сімейств

(лантаноїди й актиноїди) звичайно розташовані в додаткових рядах короткоперіодної таблиці й формально займають ті ж положення, що й La і Ac у підгрупі III B.

Контрольне питання. В якій групі розташовані перші елементи *d*-сімейств у кожному із періодів?

1.11. ВАЛЕНТНІ ОБОЛОНКИ

Валентну оболонку складають валентні орбіталі. Валентними називають зовнішні орбіталі атома, що приймають участь в утворенні хімічних зв'язків. Валентні орбіталі атома мають близькі значення енергії. До складу валентної оболонки належать орбіталі *ns*- і *np*-підрівней зовнішнього рівня, а також не цілком заповнених підрівней $(n-1)d$ і $(n-2)f$, якщо такі існують. В атомах елементів I періоду валентну оболонку складає тільки підрівень *1s*, II періоду – підрівні *2s* і *2p*, IV періоду – *4s*, *3d* і *4p* й т.д.

Електронні конфігурації валентної оболонки відображають *короткою електронною формулою*. У табл.7 наведені загальні короткі електронні формули для елементів кожного електронного сімейства (*n* – номер періоду, що збігається з номером зовнішньої оболонки і головним квантовим числом орбіталей *s* і *p* цієї оболонки).

Таблиця 7. Конфігурації валентних оболонок в атомах різних електронних сімейств

Сімейство	<i>n</i>	Конфігурація валентної оболонки	Повна електронна формула (короткий запис)
<i>s</i>	$n \geq 1$	$ns^{1 \rightarrow 2}$	$[IG]ns^{1 \rightarrow 2}$
<i>p</i>	$n = 2, 3$	$ns^2np^{1 \rightarrow 6}$	$[IG] ns^2np^{1 \rightarrow 6}$
	$n = 4, 5$	$ns^2np^{1 \rightarrow 6}$	$[IG] (n-1)d^{10}ns^2np^{1 \rightarrow 6}$
	$n = 6, 7$	$ns^2np^{1 \rightarrow 6}$	$[IG] (n-2)f^{14}(n-1)d^{10}ns^2np^{1 \rightarrow 6}$
<i>d</i>	$n = 4, 5$	$ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$	$[IG]ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$
	$n = 6, 7$	$ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$	$[IG] (n-2)f^{14}ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$
<i>f</i>	$n \geq 6$	$ns^2(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$	$[IG] ns^2(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$

До складу валентної оболонки не включають цілком заповнені $(n-1)d$, а також $(n-2)f$ орбіталі, якщо за ними з'являється хоча б одна зайнята орбіталь

наступного підрівня. В міру заповнення електронами орбіталі d - і f -підрівней зміщуються все глибше до атомного ядра і все менше здатні брати участь у хімічному зв'язуванні. З цієї причини всі десять d -електронів і, тим більше, чотирнадцять f -електронів вже не грають ролі валентних.

Для складання скороченої електронної формули необхідно:

- визначити, до якого сімейства відноситься елемент;
- підставити в загальну формулу сімейства значення n , що дорівнює номеру періоду, в якому розташований елемент;
- підставити у формулу кількість електронів на заповнюваному підрівні, для чого знайти порядковий номер елемента, відраховуючи від першого елемента сімейства в даному періоді.

Приклад 1.13. Визначіть електронні конфігурації валентних оболонок атомів Ca, Ru, Mn, Ga, Bi, Nd.

Розв'язання. а) Ca – елемент s -сімейства (підгрупа ІІА), загальна формула сімейства $ns^{1 \rightarrow 2}$. Це елемент IV періоду, $n = 4$; другий елемент s -сімейства в періоді (перший- K). Отже, скорочена електронна формула Ca – $4s^2$.

б) Ru – d -елемент V періоду (загальна формула $ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 14}$) 6-ий елемент d -сімействі в V періоді (відраховуючи від Ітрію). Отже, Ru – $5s^2 4d^6$.

в) Mn – 5-ий (відраховуючи від Sc) d -елемент IV періоду. Одержуємо формулу: Mn – $4s^2 3d^5$.

г) Ga – перший елемент p -сімейства (загальна формула $ns^2 np^{1 \rightarrow 6}$) у IV періоді. Ga – $4s^2 4p^1$.

д) Bi – третій (відраховуючи від талія Tl) елемент p -сімейства V періоду. Bi – $6s^2 6p^3$.

е) Nd – четвертий (починаючи з лантану La) f -елемент VI періоду. Виходячи з загальної формули f -сімейства $ns^2(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$, знаходимо: Nd – $6s^2 4f^4$. Із шести електронів на валентній оболонці Неодиму два знаходяться на підрівні $6s$, інші чотири на підрівні $4f$.

Для атомів елементів з великим порядковим номером повні електронні формули занадто громіздкі і не наочні. Для короткого запису повної електронної формули застосовують умовну позначку атомного остова – електронних шарів, що лежать усередині під зовнішньою оболонкою – у виді формули інертного газу в дужках [IG], що замикає попередній період. Після символу остова потрібно обов'язково вказувати всі як частково, так і цілком заповнені підрівні зовнішньої оболонки. Так, повні електронні формули атомів

в останньому прикладі можна коротко записати в такий спосіб: Ca – [Ar] $4s^2$; Ru – [Kr] $5s^2 4d^6$; Mn – [Ar] $4s^2 3d^5$; Ga – [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$; Bi – [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$; Nd – [Xe] $6s^2 4f^4$. Загальний вид подібних формул наведений у табл.7.

Трохи інший спосіб складання скорочених електронних формул заснований на використанні відомого порядку заповнення підрівней по періодах системи елементів (табл.6). Загальне число електронів на зовнішній оболонці дорівнює порядковому номеру елемента, відраховуючи від початку періоду. Їх необхідно послідовно розмістити на підрівнях, що заповнюються у періоді. У скорочену формулу звичайно не включають символи незайнятих підрівней, а також цілком заповнених d і f -підрівней, якщо за ними йде хоча б частково заповнений інший підрівень.

Приклад 1.14. Складіть скорочені електронні формули і графічні схеми валентних орбіталей атомів елементів IV періоду: (а) К, (б) Ті, (в) Zn, (г) As, (д) Кг.

Розв'язання. Склад зовнішньої оболонки для елементів IV періоду: $4s3d4p$ (табл.6). (а) В атомі К – першого елемента періоду один електрон заповнює $4s$ -орбіталь, інші орбіталі вільні. Одержуємо формулу: К - $4s^1$.

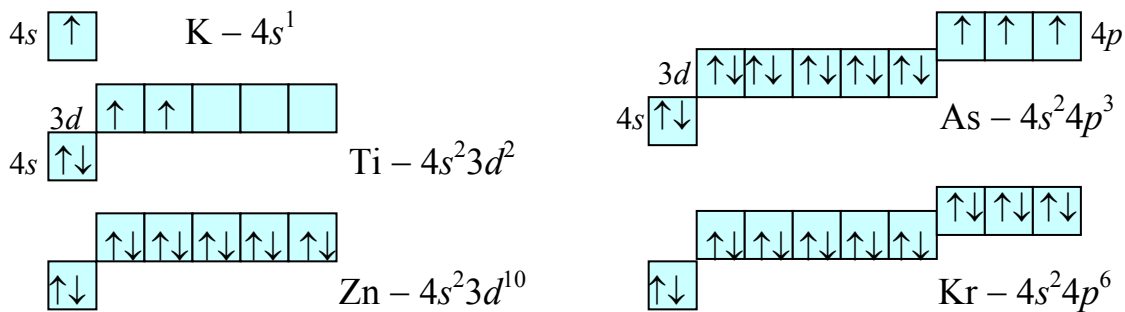
(б) Ті – четвертий елемент від початку періоду; два електрони цілком заповнюють підрівень $4s$, а два, що залишаються, починають заповнювати підрівень $3d$. Одержуємо: Ті – $4s^2 3d^2$.

(в) В атомі Zn – 12-го елемента від початку періоду 12 електронів цілком заповняють підрівні $4s$ і $3d$: Zn – $4s^2 3d^{10}$.

(г) В атомі As 15 електронів цілком заповнюють підрівні $4s$, $3d$ і почнуть заповнювати підрівень $4p$, на якому виявиться 3 електрони. Скорочена формула: As – $4s^2 4p^3$ (цілком заповнений підрівень $3d$ можна не вказувати - за ним йде $4p^3$).

(д) Кг – останній, вісімнадцятий елемент періоду, у його атомі закінчується заповнення $4p$ підрівня, а з ним і всієї четвертої електронної оболонки: Кг – $4s^2 4p^6$.

Для складання графічних схем розташовуємо підрівні четвертої зовнішньої оболонки в порядку зростання їх енергії в багатоелектронному атомі, потім розподіляємо електрони по комірках орбіталей згідно з уже відомими правилами принципу побудови.



Стійка електронна структура атомів ряду d - і значного числа f -елементів може відхилитися від викладених правил побудови. Так в атомі Лантану (елемента, що дав назву всьому сімейству f -елементів VI періоду – лантаноїди) останньої заповнюється орбіталь $5d$, а не $4f$: La – $6s^2 5d^1$. У наступному за лантаном елементі – Церії ${}_{58}\text{Ce}$ зберігається один електрон на орбіталі $5d$: $6s^2 5d^1 4f^1$. І тільки в атомі ${}_{59}\text{Pr}$ – $6s^2 4f^3$ і декількох наступних за ним лантаноїдів орбіталь $5d$ звільнюється. Один електрон на $5d$ виявляється також в атомі Гадолінія.

Хром ${}_{24}\text{Cr}$ – найлегший з атомів, для якого принцип побудови «дає збій»: $4s^1 3d^5$ замість $4s^2 3d^6$. У цьому випадку говорять про «провал» електрона з підрівня $4s$ на $3d$. Такий же провал спостерігається в Молібдені ${}_{42}\text{Mo}$ – $5s^1 4d^5$. «Провалюється» s -електрон і в атомах всіх трьох елементів підгрупи I B: Cu, Ag і Au мають валентну оболонку виду $ns^1(n-1)d^{10}$. Пояснюють провали електронів утворенням більш симетричних (і тому енергетично вигідних) цілком або наполовину заповнених підрівней d^{10} і d^5 . Однак провали спостерігаються й у Nb – $5s^1 4d^4$, Ru – $5s^1 4d^7$, Rh – $5s^1 4d^8$, Pt – $6s^1 5d^9$. А в атома Pd з $5s$ -підрівня провалюються обидва електрони: $5s^0 4d^{10}$. Палладій – єдиний елемент періодичної системи, у якого значення n для електронів зовнішнього шару не збігається з номером періоду.

Ще значніше «відступи від правил» у сімействі актиноїдів. Наприклад, в атомі Торія відразу два електрони в основному стані знаходяться на підурівні $6d$, а не $5f$: Th – $7s^2 6d^2$. Причиною подібних відхилень, відомих як «розмивання періодичності», є близькість енергій відповідних підрівней: $5d$ і $4f$; $6d$ і $5f$ та ін. Розмивання періодичності значно підсилюється з ростом порядкового номера в найбільш важких атомах, що зв'язано з ще більшим зближенням енергій різних підрівней. Так, комп'ютерні розрахунки показують, що в Курчатовія ${}_{104}\text{Ku}$ можлива конфігурація основного стану $7s^2 7p^2$ (а не $7s^2 6d^2$). Якщо ці розрахунки

вірні, елемент 104 виявиться першим, в якого підрівень np заповнюється раніше, ніж $(n-1)d$.

Досі ми обговорювали електронні конфігурації нейтральних атомів в їх основному (стаціонарному, незбудженому) стані. Досить легко перейти тепер до розгляду збуджених атомів або атомних іонів.

У найбільш звичайних умовах енергія атома найчастіше підвищується в результаті теплового або світлового збудження. Енергії кванта подібного збудження – фонона або фотона досить, щоб викликати розпарювання електронної пари на валентній орбіталі й перекинути (*промотувати*) електрон на вільну орбіталь більш високого підрівня того ж енергетичного рівня.

Приклад 1.15. Укажіть конфігурації валентних оболонок атомів Алюмінію і Фосфору в основному і збудженому станах.

Розв'язання. Складаємо скорочені електронні формули атомів в основному стані: Al – $3s^23p^1$; P – $3s^23p^3$

У збудженому стані (позначається символом *) один з електронів пари $3s$ в атомі Алюмінію може перейти на одну з двох вільних орбіталей підрівня $3p$: Al* – $3s^13p^2$. В атомі Фосфору всі $3p$ -орбіталі зайняті, але «розпарований» електрон може промотуватися на одну з орбіталей цілком вільного підрівня $3d$: P* – $3s^13p^33d^1$.

Контрольне питання. Чи можливо в звичайних умовах теплове збудження атомів: (а) Карбону; (б) Нітрогену? Чи знайдуться в атомі Нітрогену вільні орбіталі у валентній оболонці?

При складанні електронних формул простих (одноатомних) йонів необхідно враховувати наступні правила їхнього утворення:

(а) Прості аніони утворюються тими p -елементами, що відносяться до неметалів, шляхом повного заповнення p -підрівня до стійкої октетної зовнішньої оболонки ns^2np^6 , характерної для нейтральних атомів інертних газів, що завершують період. З елементів всіх інших сімейств лише Гідроген здатний утворювати стійкі аніони – гідрид-іони H^- ; при цьому його валентна оболонка добудовується до конфігурації $1s^2$ нейтрального атома He.

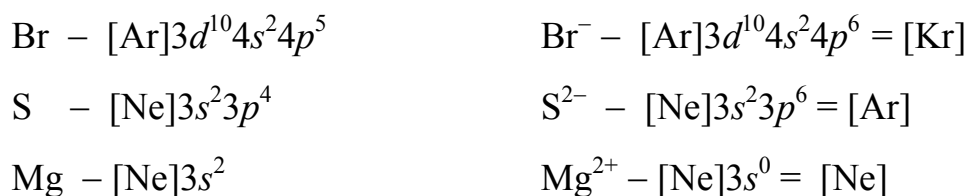
(б) Прості катіони утворюються при іонізації атомів металів (усіх електронних сімейств) до заряду, що не перевищує звичайно +3 (рідко +4). Метали в більш високих ступенях окиснення утворюють сполуки із сильно вираженим ковалентним характером і не існують у вигляді простих катіонів.

(в) Прості катіони s - і p -елементів утворюються шляхом віддачі валентних електронів у порядку, зворотному заповненню електронами орбіталей за принципами побудови атомів.

г) При утворенні катіонів d - і f - елементів спочатку видаляються електрони з підрівня ns зовнішнього рівня.

Приклад 1.16. Складіть електронні формули іонів Br^- , S^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

Розв'язання. Складаємо спочатку електронні формули нейтральних атомів, а потім додаємо (при утворенні аніонів) або видаляємо (при утворенні катіонів) необхідну кількість електронів, з огляду на приведені вище правила:



При утворенні катіонів d -елемента Fe спочатку видаляємо електрони з зовнішнього рівня $4s$, а потім – електрон з підрівня $3d$



Катіони p -елемента Стануму утворюються при видаленні електронів «у зворотному порядку»: спочатку з підрівня p , а потім – s .



Контрольні питання. Іони Ca^{2+} , Cl^- і атом Ag мають однакову електронну структуру $[\text{Ne}]3s^23p^6$. Чи схожі їхні хімічні властивості? Яка характеристика елемента більш фундаментальна для визначення хімічної індивідуальності елемента: (а) заряд ядра; (б) кількість електронів в атомі?

2. ПОХОДЖЕННЯ АТОМІВ

У нескінченному різноманітті перетворень, що відбуваються навколо нас, атоми більшості хімічних елементів протягом мільярдів років із непорушною сталістю зберігають свою неповторну індивідуальність. Як свідчить космологія, таємниця їх походження ховається в далеких глибинах історії Всесвіту.

2.1. ВЕЛИКИЙ ВИБУХ

Сучасна космологія як наука, що вивчає Всесвіт у цілому, виникла на початку ХХ століття. Вирішальними передумовами її розвитку стали створення А.Ейнштейном релятивістської теорії тяжіння – загальної теорії відносності (1916 р.) і зародження позагалактичної астрономії (1920-і роки). Згідно до теоретичних уявлень, що підтвержені значною кількістю спостережальних та експериментальних даних, наш Всесвіт виник $13,7 \pm 0,2$ мільярдів років тому в результаті процесу, що одержав назву Великий Вибух. З поперед надзвичайно густого й гарячого стану наш світ почав розширюватися й охолоджуватись, і цей процес, як уперше встановив американський астроном Е.Хаббл, триває дотепер. То не був вибух речовини у просторі, сам простір (як і час) виник і почав розширюватись у момент Вибуху. Більшу частину свого існування Всесвіт розширюється за степеневим законом: $R(t) \sim t^{1/2}$.

Вже за перші неймовірно короткі, як за нашими уявленнями, частки секунди після Вибуху (точніше – після точки космологічної сингулярності, при наближенні до якої густина Всесвіту прагне до нескінченності) проминули цілі епохи в стані Всесвіту. За існуючими оцінками, по закінченні так званої Планківської епохи (до 10^{-42} с), густина речовини і температура становили неймовірні для нас величини: 10^{94} г/см³ і 10^{32} К відповідно.

За таких температур не могли існувати скільки-небудь складні частинки, навіть такі як протон або нейтрон. Отже, не було ще й атомів. Елементарні частинки, коли вони з'являлися, відразу знову перетворювалися на кванти енергії. Останні домінували в той час у стані матерії. Щоб частинки стали стійкими, температура повинна була впасти настільки, щоб енергія квантів стала менше тієї, що відповідає масі спокою відповідно до формули Ейнштейна: $E = mc^2$. Відомі нам зараз усі чотири види фундаментальних

взаємодій – гравітаційна, електромагнітна, сильна й слабка ядерні – у ту епоху були злиті в одну «об'єднану» взаємодію.

У так звану інфляційну епоху (латинською мовою *inflatio* – роздування), десь з 10^{-36} по 10^{-32} с, Всесвіт з області, у мільярди разів меншої за протон, стрімко розширився за експоненціальним законом $R(t) \sim e^{H(t) \cdot t}$ майже на тридцять порядків величини (тобто в 10^{30} – у мільйон мільйонів мільйонів мільйонів мільйонів разів!). У міру розширення й охолодження із сил об'єднаної взаємодії спочатку відокремилась гравітація, а потім розділилися і всі інші види фундаментальних взаємодій. Після 10^{-12} с почалась епоха кварків, а після 10^{-6} с у первинній кварк-глюонній плазмі стали утворюватися адрони – частинки, в які зв'язуються кварки силами сильної взаємодії. Виникли стійкі важкі субатомні частинки – баріони, такі як протон і нейтрон. Поява протонів знаменувала прихід у світ ядер атомів першого хімічного елемента – Гідрогену.

2.2. ОСНОВНІ УЯВЛЕННЯ ТЕОРІЇ ЕЛЕМЕНТАРНИХ ЧАСТИНОК

Для розуміння процесів на ранній стадії історії Всесвіту ключову роль відіграє фізика елементарних частинок. Першою дійсно елементарною частинкою, з тих що відомі зараз, став електрон (Дж.Дж.Томсон, 1897 р.).

Якийсь час після відкриття Е.Резерфордом складної будови атома до елементарних відносили тільки протон та електрон. Більше десяти років після відкриття протона вважали, що атомне ядро складається з ядер Гідрогену – протонів й електронів, що утримуються разом силами електричного притягання. У 1931 р. Дж.Чадвик відкрив нейтрон і стало ясно, що протони й нейтрони в ядрі утримуються значно більш могутніми, ніж електромагнітні, силами. До відомих раніше двох типів фундаментальних взаємодій – гравітаційної та електромагнітної – були добавлені ще два: сильна і слабка ядерні взаємодії. Сильна утримує нуклони – протони та нейтрони у складі атомних ядер, слабка є відповідальною, наприклад, за радіоактивний розпад. Обидві ядерні взаємодії, на відміну від гравітації та електромагнетизму, є короткодійними і проявляють себе лише у мікросвіті, на відстанях, що не перевершують розміри атомного ядра.

Наступний розвиток фізики став свідком відкриття більше 400 субатомних частинок, багато з яких у свій час претендували на роль елементарних. Був час, коли почало здаватися, що ряд відомих елементарних частинок стає нескінченним: піони, мюони, мезони, каони, гіперони, баріони, ціла родина «дивних» частинок, так звані резонанси ... Пізніше виявилось, що

багато таких частинок все ж мають якусь внутрішню структуру і отже не є істинно елементарними.

Найважливішою характеристикою елементарних частинок є їх спін. За величиною спіна субатомні частинки поділяють на ферміони, що мають напівцілий спін (наприклад, електрон, протон, нейтрон, нейтрино) і бозони, що мають цілий спін (наприклад, π - і K -мезони, фотон). Найбільш радикально вони відрізняються характером їх колективної поведінки в ансамблях, а саме характером розподілу по можливим станам системи. Поведінка ферміонів визначається принципом заборони Паулі та статистикою Фермі-Дірака, згідно з якими кожний квантовомеханічний стан може бути зайнятий лише однією частинкою. Навпаки, бозони, що підлягають статистиці Бозе-Ейнштейна, намагаються усі «звалитися» у стан із найменшою енергією.

У сімдесятих роках ХХ століття визнання одержала так звана стандартна теорія елементарних частинок, відповідно до якої всі види речовини складаються із 12 фундаментальних (тобто істинно елементарних – таких, що не складаються з інших) частинок: 6 кварків (u , d , s , c , b , t) і 6 лептонів (електрон e , μ -мезон або мюон, τ -мезон або таон і три види нейтрино). Різні типи кварків називають «ароматами». Вони одержали свої умовні назви від англійських слів: *up* – уверх, *down* – униз, *strange* – дивний, *charmed* – зачарований, *beautiful* – красивий, *true* – істинний. Усі вони є ферміонами, і їх можна об'єднати у три сімейства або генерації (табл.8).

Кварки несуть на собі дробовий електричний заряд ($+2/3$ або $-1/3$), але оскільки вони ніколи не спостерігаються окремо, а тільки в комбінаціях або по три, або по два зі своїми античастинками, у природі можна спостерігати тільки цілі електричні заряди (в одиницях заряду електрона). Кварки довічно заточені у таких комбінаціях, що являють собою складні частинки, які називають адронами. Саме явище невилітоту поодиноких кварків із адронів одержало назву конфайнмента.

Кварки здатні брати участь у всіх чотирьох відомих фундаментальних взаємодіях: сильній та слабкій ядерних, електромагнітній і гравітаційній. Із кварків побудована велика множина складних частинок, що приймають участь в сильній взаємодії – адронів.

Причина сильної взаємодії полягає у тому, що крім електричного кварки несуть на собі ще інший, вельми своєрідний заряд, якому фізики дали умовну назву кольорового. Саме взаємодія кольорових зарядів обумовлює появу сили, що зв'язує кварки в адрони. Кольоровий заряд ніяк не відчуває електричний, тому в сильній взаємодії протон і нейтрон є абсолютно еквівалентними.

Лептони, наприклад – електрон, не несуть кольорового заряду і у цьому відношенні є нейтральними або, як кажуть, безкольоровими.

Таблиця 8. Три генерації і маси фундаментальних частинок (у частках або одиницях маси протона)

Перша генерація		Друга генерація		Третя генерація	
Частинка	Маса	Частинка	Маса	Частинка	Маса
<i>u</i> -Кварк	0,0047	<i>s</i> -Кварк	0,16	<i>b</i> -Кварк	5,2
<i>d</i> -Кварк	0,0074	<i>c</i> -Кварк	1,6	<i>t</i> -Кварк	189,0
Електрон	0,00054	Мюон	0,11	Тау-лептон	1,9
Електронне нейтрино	$< 10^{-8}$	Мюонне нейтрино	$< 0,0003$	Тау-нейтрино	$< 0,033$

Кольорові заряди сильної взаємодії мають три рівноправні різновиди, що умовно названі червоним, зеленим і синім кольорами. Таким чином, кожний із шести ароматів кварків, що показані в табл.8, може бути трьох кольорів. Подібно до того, як це має місце в оптиці і віддавна добре відомо художникам, змішення трьох основних кольорів дає нейтральний (білий). Всі мікрочастинки-адрони, що можна спостерігати, безкольорові. Це є обов'язковою умовою сильної взаємодії і становить причину конфайнмента кольорових кварків. За цією ж аналогією розділ квантової механіки, що займається сильною взаємодією, називається квантовою хромодинамікою. Іншою можливістю обезбарвлення є комбінація кольору з антикольором. В оптиці уявлення про антиколір (або доповняльний колір) дає негатив зображення у кольоровій плівковій фотографії.

Заряджені лептони (електрон e^- та його аналоги мюон μ^- і таон τ^- , що мають від'ємний електричний заряд) не можуть брати участі в сильній взаємодії, а нейтрино – у сильній та електромагнітній. Лептони самі по собі не можуть утворювати більш складні складові частинки. З моменту свого відкриття і по наш час електрон та інші лептони зберігають статус фундаментальних – істинно елементарних частинок. Відомі слова В.І.Леніна: «Електрон є таким же невичерпним, як і атом» поки що в точному змісті цієї фрази не знаходять підтвердження.

Значення електронів у нашому світі величезне. Саме вони є тими негативно зарядженими частинками, що разом з ядрами утворюють атоми усіх хімічних елементів Періодичної системи. Саме вони несуться по металевим

дротам, що передають електричний струм. Саме вони грають основні ролі в роботі численних пристроїв електроніки.

Більш тяжкі лептони нестабільні. Час життя мюона становить $2 \cdot 10^{-6}$ с, а таона – $3 \cdot 10^{-13}$ с.

Слід приймати до уваги також існування антиречовини – вона складається відповідно із 12 фундаментальних античастинок. Античастинки фундаментальних ферміонів ідентичні їм майже в усіх відношеннях за виключенням того, що вони мають протилежний електричний заряд і протилежні значення інших квантових чисел, наприклад, замість кольору – антиколір. Наприклад, антиелектрон e^+ несе позитивний електричний заряд, за історичних причин його називають позитроном.

Усі відомі складові субатомні частинки – адрони – складаються з кварків і беруть участь у сильній і всіх інших видах фундаментальних взаємодій. Приклади їх кваркового складу наведені в табл.9.

Таблиця 9. Кварковий склад деяких адронів (штрихи зверху вказують на античастинки)

Частинки	Комбінації кварків
Баріони	
Протон p^+	uud
Нейтрон n^0	udd
Сигма нуль Σ^0	uds
Сигма мінус Σ^-	dds
Сигма плюс Σ^+	uus
Ксі нуль Ξ^0	uss
Ксі мінус Ξ^-	dss
Лямбда Λ	uds
Мезони	
Позитивний піон π^+	$u\bar{d}$
Негативний піон π^-	$d\bar{u}$
Нейтральний каон K^0	$d\bar{s}$
Позитивний каон K^+	$u\bar{s}$
Негативний каон K^-	$s\bar{u}$
Нейтральний антикаон \bar{K}^0	$s\bar{d}$

Адрони поділяються на баріони, що мають напівцілий спін (ферміони), і мезони – адрони з недробовим спіном (складні бозони). Самий легкий із баріонів – протон. Баріони утворюються як безкольорові комбінації зі зв'язаних сильною взаємодією трьох кварків різного кольору. Наприклад, протон являє собою комбінацію uud , що складається з двох кварків u (up – верхній) з електричним зарядом $+2/3$ й одного d ($down$ – нижній) із зарядом $-1/3$. Усі три ці кварки мають нести різні кольорові заряди, щоб їх змішення давало безкольорову частинку. Нейтрон є комбінацією одного «верхнього» і двох «нижніх» кварків: udd .

Мезони утворюються як безкольорові комбінації двох елементарних частинок – кварка та його античастинки. Вони несуть відповідно кольоровий та антикольоровий заряди.

Варто помітити, що для побудови більшості стійких адронів вистачає елементарних частинок тільки першої генерації. Комбінації більш важких частинок другої й третьої генерації дають дуже нестійкі утворення, які звичайно швидко розпадаються.

До фундаментальних частинок-ферміонів, що складають речовину, необхідно додати фундаментальні частинки-бозони, що грають роль переносників взаємодій (табл.10). Сучасні експериментальні дані свідчать, що існують лише чотири якісно відмінних видів взаємодій, в яких приймають участь мікрочастинки. Фундаментальні взаємодії відрізняються не тільки якісно, але й кількісно. По мірі зростання інтенсивності взаємодії розташовуються у такому порядку: гравітаційна, ядерна слабка, електромагнітна, ядерна сильна.

У світі субатомних мікрочастинок гравітаційні сили настільки слабкі, що практично ніяк не відчуються. Але завдяки своїй універсальності і далекодії гравітація виявляє себе як домінуюча сила в макроскопічному світі. Саме гравітація визначає поведінку об'єктів на астрономічних відстанях і еволюцію Всесвіту в цілому.

На мікроскопічному рівні усі взаємодії передаються через посередників – поля так званих калібровочних бозонів. Бозони – тому, що кванти таких полів поведуться як частинки з цілим спіном. Термін «калібровочні» пов'язаний з особливим математичним прийомом, за допомогою якого такі частинки з'являються в теорії.

Згідно з квантовою теорією поля, взаємодія частинок полягає в обміні квантами відповідних полів, якими і є такі бозони. Наприклад, при електромагнітній взаємодії заряджені частинки обмінюються фотонами (такі

фотони називають віртуальними), а кварки здійснюють сильну взаємодію і об'єднуються в адрони, обмінюючись глюонами і т.д.

Таблиця 10. Бозони – переносники чотирьох фундаментальних взаємодій (маси наведені в одиницях маси протона)

Взаємодія	Частинки, що переносять взаємодію	Маса	Спін
Сильна	Глюони G	0	1
Електромагнітна	Фотони γ	0	1
Слабка	Слабкі калібрувальні бозони: Z	97	1
	W^+ і W^-	86	1
Гравітаційна	Гравітони g	0	2

Так, одна заряджена частинка випускає фотон, внаслідок чого стан її руху змінюється (рис.13). Друга частинка поглинає цей фотон і також змінює стан свого руху. Фотони, що беруть участь у таких швидких обмінах, називають віртуальними. Внаслідок обмінів віртуальними фотонами заряджені частинки відчують одна одну і, наприклад, однозначні електричні заряди відштовхуються, а протилежні – відштовхуються.

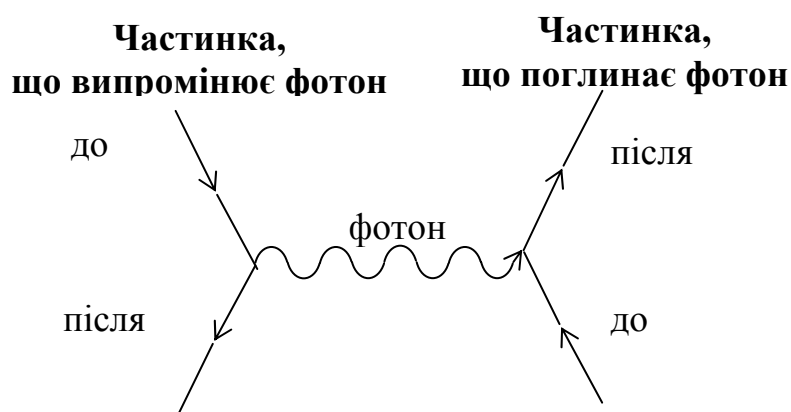


Рис.13. Схема квантової електромагнітної взаємодії

Кварки беруть участь у сильній взаємодії і об'єднуються в адрони тому, що їх кольорові заряди обмінюються глюонами – квантами поля сильної взаємодії.

Повний список відомих калібрувальних бозонів – переносників взаємодій включає:

- глюони G для сильної взаємодії (усього їх налічують 8 видів);
- три важкі калібрувальні бозони Z , W^+ і W^- для слабкої взаємодії;
- фотон γ для електромагнітної взаємодії;
- гравітон g для гравітаційної взаємодії.

Фундаментальні бозони-переносники взаємодій не мають окремих античастинок (або як точніше висловлюються фізики, вони є тотожними до своїх античастинок).

Сімейства

	I	II	III		
<i>Кварки</i>	u	s	b	<i>Калібровочні бозони</i>	
	d	c	t		
<i>Лептони</i>	e^-	μ^-	τ^-		Z, W^\pm
	ν_e	ν_μ	ν_τ		g

Рис.14. Фундаментальні частинки Стандартної теорії

На відміну від інших, слабка взаємодія здатна змішувати фундаментальні ферміони різних генерацій, що й призводить до нестабільності частинок, такої як їх радіоактивний розпад.

Протони й нейтрони утримуються в атомному ядрі залишковими силами сильної ядерної взаємодії, що з'єднують кварки в їх складі й проявляються як обмін π -мезонами (піонами). Якоюсь мірою це нагадує міжмолекулярну взаємодію за рахунок залишкових сил хімічного зв'язку.

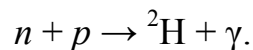
Усі фундаментальні частинки Стандартної теорії показані на рис.14.

2.3. НУКЛЕОСИНТЕЗ ВЕЛИКОГО ВИБУХУ

Але повернемося до перших секунд існування Всесвіту. До кінця першої секунди після Великого Вибуху Всесвіт розширився приблизно до 1500 млрд

км, густина матерії понизилася до 10^6 г/см³, а температура впала до 10^{11} К – ста мільярдів кельвінів. Незабаром наступив період, коли умови стали схожі з тими, що склалися в надрах зірок у значно пізніший час. При температурах порядку 10^9 – 10^{10} К стає можливим нуклеосинтез – утворення з протонів ядер атомів більш важких елементів. Епоха первинного нуклеосинтезу тривала лише кілька хвилин – приблизно з 3 по 20 хвилину після Великого Вибуху. Саме в цей час була закладена основна особливість загального хімічного складу Всесвіту – перевага в ній Гідрогену й Гелію в співвідношенні Н/He = 3/1.

Спочатку при зіткненні нейтронів і протонів утворилися ядра Дейтерію – важкого Гідрогену:



Тут використані позначення: n – нейтрон; p – протон; γ – фотон; ядра важчі за протон ми вказуємо символами відповідних хімічних елементів разом з їх масовими числами: ${}^2\text{H}$ – Дейтерій і т.д. При $T = 10^{10}$ К рівновага цієї екзотермічної ядерної реакції ще сильно зміщена вліво й лише при охолодженні до температур порядку одного мільярда (10^9) кельвінів рівновага зміщується вправо в достатньому ступені для її ефективного перебігу.

У цій і наступній реакціях термоядерного синтезу частинки взаємодіють парами: так само, як у процесах гомогенної хімічної кінетики, зіткнення відразу трьох частинок, нуклонів або ядер, значно менш імовірно. Ядра Гелію утворилися у наступних ядерних реакціях:

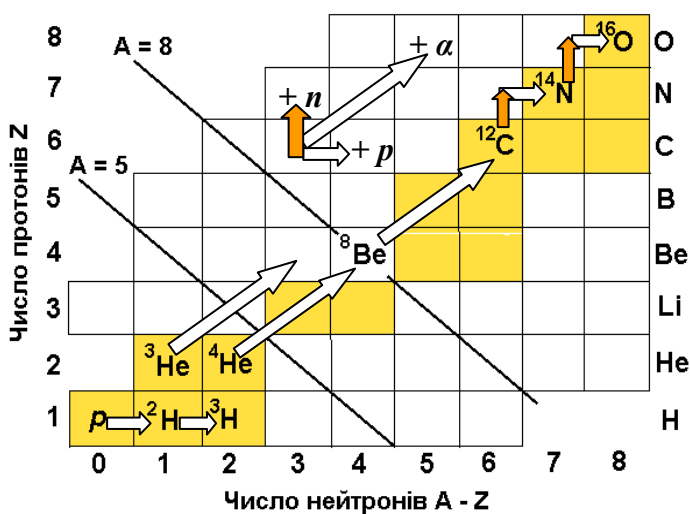
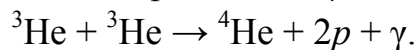
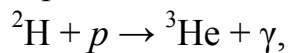
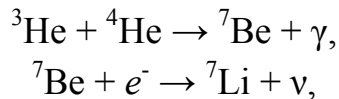


Рис.15. Карта ізотопів (початкова частина для малих атомних номерів). Фоном виділена долина стійких ізотопів

Здавалося б, приєднуючи раз за разом до ядра протон, можна поступово одержати всі більш важкі хімічні елементи. Однак на цьому шляху встає несподівана перешкода – у природі немає стійких ядер із масовими числами 5 і 8. Це наочно видно на карті ізотопів, що показана на рис.15.

На карті клітинами позначено знаходження всіх можливих ізотопів у залежності

від числа протонів Z і нейтронів $N = A - Z$ у складі їх ядер (тут Z – заряд ядра, A – масове число ізотопу). Клітини більш-менш стійких ізотопів (долина стабільності) виділені фоном. Стрілки різних напрямків указують шляхи ядерних перетворень при захопленні ядром протонів, нейтронів або α -частинок. Такі ядра як ${}^5\text{He}$, ${}^5\text{Li}$, ${}^8\text{Be}$ надзвичайно нестійкі й відразу розпадаються, викидаючи «зайві» нуклони, з утворенням ${}^4\text{He}$ – резерфордівської α -частинки. Подолати цей бар'єр («провал мас») можливо в реакції Гелію-3 з Гелієм-4:



(e^- – електрон, ν – нейтрино). Однак для перебігу останніх реакцій потрібно більше енергії, а виходить, і більш високі температури, тому що заряди ядер Гелію у два рази вище, ніж у протонів. Тому Літію й Берилію в ході первинного нуклеосинтезу утворюється дуже мало, а більш важкі елементи (астрофізики називають їх «металами») практично не утворюються взагалі. Приблизно з 20 хв після Великого Вибуху, при охолодженні до $T < 10^6$ К процес первинного нуклеосинтезу зупиняється.

Контрольне питання. Знайдіть на карті ізотопів місцеположення нуклідів ${}^5\text{He}$, ${}^5\text{Li}$, ${}^8\text{Li}$. В якому напрямку зміщується на карті положення нукліда при його β -розпаді, коли з ядра вилучається електрон: а) на клітину праворуч; б) на клітину вгору; в) на клітину вгору й на клітину ліворуч?

Модель Великого Вибуху дозволяє досить точно розрахувати концентрації ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$, ${}^7\text{Li}$, що утворилися на стадії первинного нуклеосинтезу. Відносні концентрації по масі становлять: ${}^4\text{He}/\text{H} = 0,33$; ${}^2\text{H}/\text{H} = 10^{-3}$; ${}^3\text{He}/\text{H} = 10^{-4}$; ${}^7\text{Li}/\text{H} = 10^{-9}$. Звичайно, створені на той час хімічні елементи знаходились у плазменному стані, лише значно пізніше світ охолонув настільки, що вони змогли захопити електрони й перетворитись на нейтральні атоми. У результаті нуклеосинтезу Великого Вибуху речовина Всесвіту на три чверті по масі складалася з Гідрогену й на одну чверть – з Гелію і це співвідношення лише незначною мірою змінилося дотепер.

У наступну епоху Всесвіт хоча й став занадто холодним для продовження реакцій ядерного синтезу, все-таки залишався надто гарячим, щоб електрони могли рекомбінувати (об'єднатися) зі створеними ядрами Гідрогену й Гелію. Речовина являла собою гарячу плазму й була непрозорою для випромінювання – фотонів електромагнітних полів. Знадобилося ще 240-310 тисяч років й охолодження до температур у кілька тисяч кельвінів, щоб у результаті рекомбінації утворилися нейтральні атоми Н и He. Саме в цю епоху світло

відокремилося від речовини і Всесвіт став прозорим. Аналогічно тому, як вільні валентні електрони в металевих речах роблять їх непрозорими, до того часу не зв'язані з атомними ядрами електрони поглинали будь яке випромінювання й робили непрозорим увесь світ. Випромінювання, що тоді вивільнилося, дотепер поширюється по Всесвіту. Існування такого реліктового випромінювання було передбачене американським фізиком Георгієм Гамовим і виявлене в 1965 р. А. Пензіасом і Р. Вільсоном як мікрохвильове фонове випромінювання з температурою близько 3 К, що надходить практично ізотропно з усіх боків космічного простору. Про співвідношення частинок речовини й квантів полів у нашому світі дає уявлення той факт, що на кожен атом речовини доводиться до 100 мільйонів фотонів реліктового випромінювання! Коли ви бачите «сніг» на екрані телевізора, що погано настроєний на ТВ сигнал, ви саме й спостерігаєте серед інших радіозавад такі фотони. Відкриття реліктового випромінювання стало одним із перших і переконливих підтверджень теорії Великого Вибуху.

Всесвіт розширювався й охолоджувався далі. Максимум теплового випромінювання змістився із видимого в інфрачервоний, а потім і мікрохвильовий діапазон, і на наступні десятки й сотні мільйонів років прийшли космічні Темні Століття. Доти, поки у Всесвіті, що розширювався, не утворилися перші галактики й не спалахнули перші зірки.

2.4. ЗОРЯНИЙ НУКЛЕОСИНТЕЗ. ПРОТОН-ПРОТОННИЙ І КАРБОН-НІТРОГЕН-ОКСИГЕНОВИЙ ЦИКЛИ

Саме зірки стали тією кухнею, де «випікаються» важкі хімічні елементи. Зірки виникають у результаті локального згущення речовини, тобто переважно Н і He, під дією сил гравітації на фоні триваючого загального розширення Всесвіту. З ростом гравітаційного стиску температура протозірки підвищується і при $T \approx 10^7$ К знову виникають умови для реакцій ядерного синтезу. Як уперше припустив А. Еддінгтон, саме реакції термоядерного синтезу ядер Гелію з ядер Гідрогену є джерелом енергії в більшості зірок. Тиск випромінювання, що виділяється, врівноважує сили гравітаційного стиснення і така рівновага зберігає на тривалий час постійний розмір зірки, а також температури в її різних шарах.

Ключовим поняттям при аналізі енергетичних ефектів ядерних реакцій синтезу (англ. fusion) і розщеплення (fission) є енергія зв'язку E_b – та енергія, що виділяється при утворенні ядра з нуклонів – протонів і нейтронів. Якщо скласти маси нуклонів m_p і m_n , що складають ядро із зарядом Z , то ця сума виявляється

більше дійсної маси нукліда (тобто ядра з певним значенням масового числа A) $m_{\text{я}}$. Різниця:

$$\delta = [Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n - m_{\text{я}}]$$

називається дефектом маси і є мірою енергії зв'язку нуклонів у ядрі. Енергію зв'язку легко розрахувати з дефекту маси. Згідно зі співвідношенням Ейнштейна одна атомна одиниця маси (а.о.м.) еквівалентна 931,5 МеВ (мегаелектронвольт) енергії. Отже:

$$E_b = 931,5 \cdot \delta = 931,5 \cdot [Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n - m_{\text{я}}], \text{ МеВ}$$

На рис.16 показана залежність енергії зв'язку на один нуклон від масового числа. Видно, що при малих масових числах, енергія зв'язку різко зростає зі збільшенням A . Це відповідає значному виділенню енергії в реакціях синтезу легких ядер, таких як синтез Гелію з Гідрогену.

Процеси ядерного синтезу, що постачають енергію випромінювання зірок, називають ядерним «горінням». Останнє, звичайно, не має ніякого відношення до звичайного хімічного горіння. Говорять про ядерне горіння Гідрогену, Гелію, Карбону, Оксигену, Неону й т.д. Астрофізики одержують підстави впевнено говорити про механізми ядерних реакцій у зірках на підставі отриманих на земних експериментальних установках даних щодо параметрів ядерної взаємодії – ефективних перерізів зіткнення ядерних частинок.

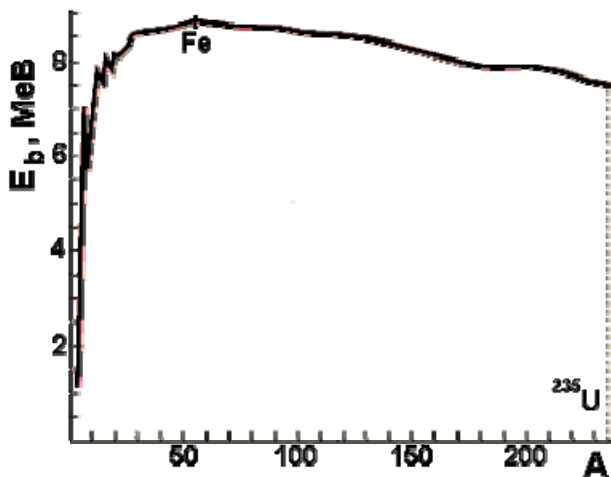
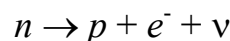


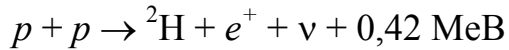
Рис.16. Залежність енергії зв'язку на один нуклон від атомного числа елемента

Протягом більшої частини життя зірок так названої головної послідовності водень у їхніх надрах перетворюється в гелій. Це нагадує процеси первинного нуклеосинтезу в перші хвилини існування Всесвіту за одним виключенням. У зірках першого покоління майже не було вільних нейтронів. Вільний нейтрон нестабільний і розпадається за реакцією:



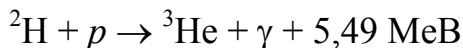
Цей процес із періодом напіврозпаду близько 15 хвилин за мільйони років космічних Темних Століть призвів до практично повного зникнення вільних нейтронів.

Тому в зірках першого покоління, а також у сучасних зірках із масою, що дорівнює або менша за масу нашого Сонця, ядерний синтез Гелію із протонів іде за протон-протонним або *pp*-циклом (рис.17). Усе починається з утворення Дейтерію ${}^2\text{H}$ при зіткненні двох протонів (очевидно, для подолання їх кулонівського відштовхування необхідно більше енергії, а значить і потрібно більш висока температура, ніж для злиття протона з нейтроном):

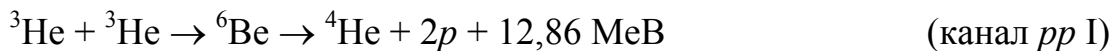


(e^+ – позитрон, античастинка електрона).

Потім Дейтерій захоплює ще один протон і перетворюється на Гелій-3:



Далі можливий перебіг ядерних реакцій переважно двома каналами:



або

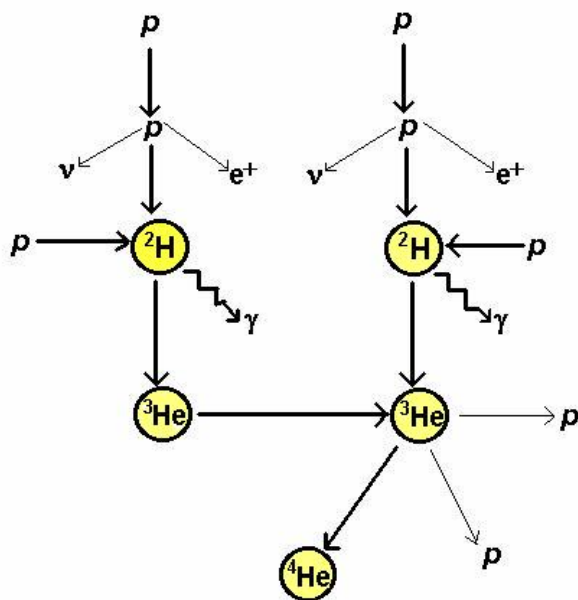
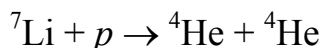
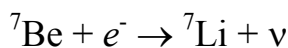
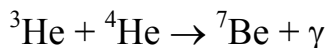
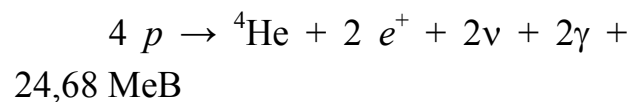
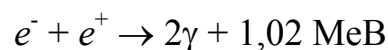


Рис.17. Схема протон-протонного циклу (канал *pp*I)

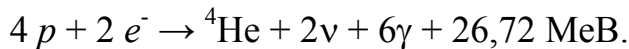
Канал *pp* I домінує при температурах 5-15 млн К, а канал *pp* II – при 18-23 млн К. На Сонці ядерні реакції перебігають за каналом *pp* I із частотою 86%, а за каналом *pp* II – 14%. Підсумком кожного із цих ланцюжків ядерних реакцій є перетворення чотирьох протонів у ядро атома Гелію. Сумарне рівняння реакцій циклу *pp*:



Якщо ж урахувати, що античастинки, що утворюються при зіткненні протонів, – позитрони відразу анігілюють з електронами зоряної речовини:



сумарний енергетичний ефект протон-протонного циклу виявляється ще вищим:



Отже, ми бачимо, що енергетичний ефект реакції синтезу ядер Гелію із протонів (26,7 MeV відповідають 2,58 мільярдів кДж на моль ядер ${}^4\text{He}$) у мільйони разів перевищує теплові ефекти найбільш енергійних хімічних реакцій, таких як, наприклад, горіння вуглеводнів. Енергія, що виділяється, виноситься γ -випромінюванням і нейтрино. На Сонце в pp I і pp II ланцюжках перетворень нейтрино несуть відповідно 2 й 4% загального виділення енергії. Оскільки нейтрино взаємодіють із речовиною вкрай слабо, тільки γ -кванти підтримують високу температуру й тиск у внутрішніх шарах зірки і забезпечують її світність як у вигляді випромінювання з її поверхні, так й у вигляді частинок зоряного (у нас – сонячного) вітру.



Рис.18. Діаграма спектр – світність Герцшпрунга-Рассела

Ядерна реакція перетворення Гідрогену в Гелій є основним джерелом енергії Сонця та інших зірок головної послідовності протягом більшої частини їхнього життя. Головна послідовність займає діагональну смугу на астрофізичній діаграмі спектр-світність, відомої також як діаграма Герцшпрунга-Рассела (рис.18). Світність – повна енергія, що випромінюється в усіх діапазонах за одиницю часу з усієї поверхні зірки. Мірою світності зірок в астрономії є їх абсолютна величина: чим остання менша, тим більша світність. Спектральний клас зірки пов'язаний з температурою її поверхні, що на діаграмі відкладена вздовж нижнього краю. Приблизно 90% зірок посідають місце на головній послідовності. Більш масивні і

яскраві з них лежать ближче до лівого верхнього кута діаграми, а менш масивні – до правого нижнього.

Вище й правіше Сонця на діаграмі знаходяться зірки, відомі як червоні гіганти, а ще вище – надгіганти, зірки з дуже великою світністю, але відносно невисокою температурою поверхні. Нарешті, біло-голубі компактні зірки лежать далеко внизу під головною послідовністю. На заключних стадіях свого життя зірки із головної послідовності можуть переходити як до червоних гігантів, або навіть надгігантів, так і до білих карликів.

Важливо, що зоряні «термоядерні реактори» мають здатність саморегулювання. Якщо енергії виділяється занадто багато, тиск випромінювання переборює сили гравітаційного тяжіння, і зірка починає розширюватись. Температура знижується й швидкість ядерної реакції, що дуже сильно залежить від температури, падає. У результаті гравітація знову врівноважує тиск випромінювання. Якщо ж енергії виділяється замало, відбувається зворотний процес. У результаті зірка підтримує температуру своїх внутрішніх шарів на рівні, що і є необхідним для стабільного й не занадто швидкого перебігу ядерних реакцій.

Перша стадія в ланцюжку ядерних реакцій *pp*-циклу є лімітуючою. Вона перебігає надзвичайно повільно тому, що включає сильно ендотермічний позитронний розпад протона. Час напіврозпаду протона до нейтрона становить один мільярд років. Тому ядерні реакції протон-протонного циклу перебігають

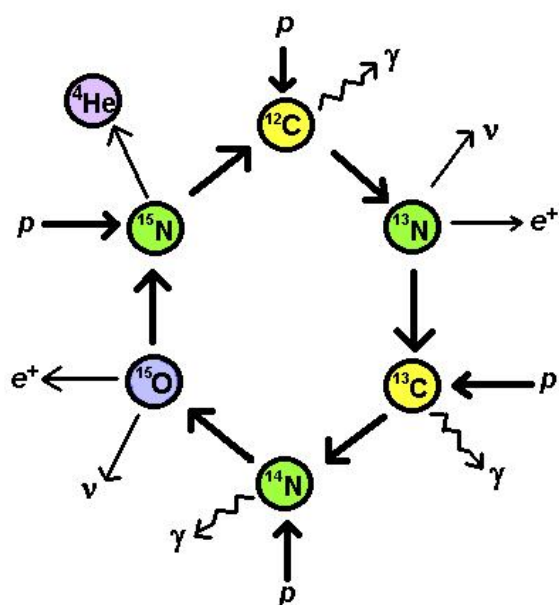


Рис.19. Схема CNO-циклу

досить повільно. Коли б не ця обставина, наше Сонце за 4,5 млрд років свого існування могло б уже давно розтратити свої запаси ядерного пального і згаснути. Розміреність перетворень у *pp*-циклі при наявних запасах водню залишає Сонцю ще принаймні 5 млрд років цілком стійкого існування.

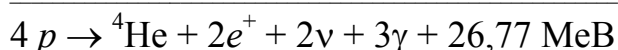
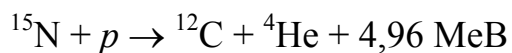
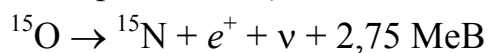
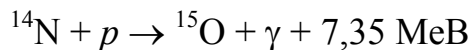
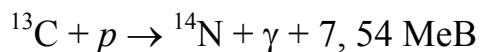
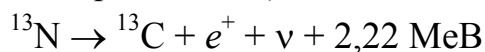
Крім наведених вище ядерних реакцій протон-протонного циклу, ядерне перетворення Гідрогену в Гелій може перебігати при більш високих температурах за іншим, значно швидшим шляхом, в якому в ролі каталізатора

реакцій ядерного «горіння» Гідрогену виступають ядра Карбону. Це так званий CNO або Карбон-Нітроген-Оксигеновий цикл, відомий також по імені авторів

як цикл Бьоте-Вейцекера (рис.19). CNO-цикл – домінуюче джерело енергії в зірках, що важчі за Сонце. Відмінність полягає, насамперед, у температурній залежності швидкостей ядерних реакцій у цих двох циклах. Ланцюжки перетворень у *pp*-циклі починаються при ~ 4 млн К, а CNO – при ~ 13 млн К і при 17 млн К стають домінуючими. У надрах Сонця $T = 15,7$ млн К і тільки 1,7% ядер ${}^4\text{He}$ народжуються в CNO-циклі.

Для реалізації CNO-циклу необхідна наявність ядер Карбону. Останні найчастіше утворюються в результаті «потрійної реакції»: $3{}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C}$. Для інтенсивного перебігу потрійної реакції ядер Гелію потрібні температури порядку 150 млн К, однак невелика кількість ядер Карбону, що все-таки достатня для запуску реакцій CNO-циклу, може утворитися й при значно менших температурах. У зірки другого й наступного покоління ядра Карбону можуть потрапити із газопилових туманностей, гравітаційне згущення яких дає початок новій зірці.

Послідовність основних реакцій CNO-циклу виглядає так:



Нукліди Карбону, Нітрогену й Оксигену фактично являють собою одне ядро, що постійно перетворюється в циклах, що безперечно повторюються (рис.19). Число таких ядер зберігається в CNO-циклах і, таким чином, вони відіграють роль каталізатора ядерної реакції $4p \rightarrow {}^4\text{He}$. Прискорення ядерних реакцій в CNO-циклі призводить до того, що зірки важчі за Сонце проходять свій життєвий шлях значно швидше.

Контрольне завдання. На карті ізотопів нанесіть треки (маршрути) реакцій CNO-циклу.

У всіх зірок головної послідовності джерелом енергії протягом більшої частини їхнього життя є термоядерний синтез ядер Гелію із протонів. Однак швидкість цього процесу сильно залежить від температури. Чим масивніша зірка, тим вона гарячіша. Червоним і жовтим карликам запасів ядерного пального вистачає на багато мільярдів років. Гарячим блакитним гігантам –

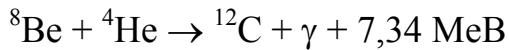
тільки на одну або кілька сотень мільйонів років. Хоча реакція термоядерного синтезу Гелію є основним джерелом енергії зірок, розрахунки показують, що за весь час існування Всесвіту в їхніх надрах могло утворитися не більше 2% гелію (у порівнянні з відомою його поширенністю ~25%). Основна частина гелію у Всесвіті все ж утворилася в процесі первинного нуклеосинтезу під час Великого Вибуху.

2.5. СИНТЕЗ ВАЖКИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДО ФЕРУМУ

Рано або пізно запаси водню в зірці вичерпуються. Подальша доля зірки залежить від її маси. Для зірок з масою, рівній масі Сонця, усе закінчується на етапі синтезу гелію. Після виснаження запасів водню в надрах зірки він продовжує горіти в шарі, що оточує утворене гелієве ядро. Гравітація починає стискати ядро, підвищуючи його густину й температуру. Однак коли електрони зоряної речовини сильно зближаються в просторі, у силу принципу заборони Паулі вони не можуть виявитися в тому самому квантовому стані, а це означає, що їхні швидкості повинні все більше розрізнятися. Це створює тиск, що перешкоджає подальшому гравітаційному стиску. Щоб перебороти такий тиск маса зірки повинна бути більше деякої граничної величини, відомої в астрофізиці як границя Чандрасекара. Вона дорівнює приблизно 1,4 сонячним масам. Зірки з масою меншою за границю Чандрасекара сходять з основної послідовності, перетворюючись на білі карлики. Білий карлик має кілька тисяч кілометрів у радіусі (як у невеликої планети, радіус Сонця – близько 750 тисяч км) і втримуються в рівновазі в силу відштовхування «вироджених» електронів у їхній речовині – відштовхування, що виникає через принцип Паулі. На небі видно чимало білих карликів. Одним з перших було відкрито білого карлика, що обертається навколо Сиріуса – самої яскравої зірки північного неба.

У зірках з масою, що перевищують межу Чандрасекара, гравітаційний колапс (стискання) гелієвого ядра приводить до таких тисків і температур, що стає можливим перебіг інших реакцій нуклеосинтезу. Саме в них відбувається утворення атомних ядер хімічних елементів від Карбону до Феруму в результаті подальших ядерних реакцій «горіння» Карбону, Оксигену, Неону й Силіцію.

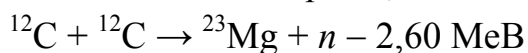
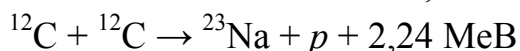
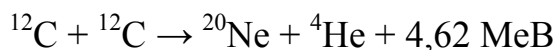
Коли температура ядра, що стискається, досягає 150 млн К, а густина 50 кг/см^3 , починається потрійна реакція: $3^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C}$. При зіткненні двох альфа-частинок утворюється вкрай нестійке ядро ^8Be , однак короткий час його існування (10^{-16} с) може виявитися достатнім для влучення в нього ще однієї α -частинки, що й приводить до утворення ядра Карбону-12:



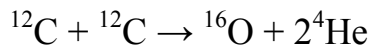
Для самої можливості перебігу такої потрібної реакції α -частинок принципово важливо, що вона є резонансною: енергія другого збудженого стану ядра ${}^{12}\text{C}^{**}$ (7,65 MeV) близька до граничної енергії його розпаду на ${}^8\text{Be}$ і ${}^4\text{He}$ (7,34 MeV). Цікаво, що астрофізик Фред Хойл із чисто астрофізичних міркувань наполягав, що ядро Карбону повинне мати ще невідомий збуджений стан поблизу порога його розпаду на нукліди ${}^8\text{Be}$ і ${}^4\text{He}$. На той час наявність такого стану ядра ${}^{12}\text{C}$ була «недоглянута» в експериментальних вимірах, тому можливість подолання бар'єра масового числа 8 у процесах нуклеосинтезу не здавалась очевидною. Пророкування Хойла можна розглядати як зразок застосування так званого антропного принципу у філософії науки. Відповідно до цього принципу, раз ми існуємо, то в нашому світі неминуче повинні діяти закони, що забезпечують всі необхідні умови для нашого життя, у тому числі наявність атомів Карбону.

По вичерпанні гелію рівновага зірки з масою більше за границю Чандрасекара знову порушується, відбувається подальше згущення зоряного ядра й підвищення температури. У той же час «горіння» гелію триває в шарі, що оточує ядро. Випромінювання із цього шару сильно розширює оболонку зірки, так що температура поверхні навіть знижується. Зірка залишає основну послідовність на діаграмі спектр – світність і перетворюється на червоного гіганта. Розширення охолоджує гелієвий шар, реакція його горіння сповільнюється й оболонка зірки знову стискується. Ці процеси повторюються циклічно, зірка стає змінною і, щоб прийти до нової рівноваги, скидає зовнішні шари, які розсіюються в навколишньому міжзоряному просторі.

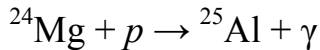
При досягненні температури 600 млн К і густини 200 кг/см³ (що можливо, якщо маса зірки перевищує сонячну щонайменше в 4 рази) починається злиття ядер Карбону за наступними основними реакціями:



Важливо, що ці реакції створюють помітні кількості протонів і нейтронів при більш високих температурах у порівнянні з попередніми стадіями нуклеосинтезу, тому вони створюють умови для значного розширення можливих каналів перебігу ядерних реакцій. Паралельно, один з ендотермічних каналів злиття ядер Карбону веде до утворення стабільних ядер Оксигену:

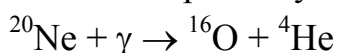


Поряд із цими реакціями утворюються Алюміній, Силіцій і деякі інші сусідні нукліди в результаті захоплення протонів, нейтронів й α -частинок. Наприклад:

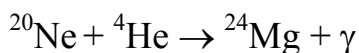


З горінням Карбону утворюється нове інертне зоряне ядро, що містить O, Mg, Ne. Горіння Карбону відбувається при більш високих температурах і зі значно більшою швидкістю, ніж попередні ядерні перетворення. Тому запасів його вистачає тільки на час порядку тисячі років. Після зниження концентрації ядер Карбону нижче рівня, що необхідний для підтримки горіння ^{12}C , ядро починає знову стискуватися, а горіння Карбону триває в шарі навколо Оксиген-Магній-Неонового ядра. До цього часу зірка на стадії червоного гіганта вже здобуває «цибулинну» структуру: вище перебуває шар, де горить Гелій, ще вище – шар, де продовжує горіти Гідроген. Зірки з масами в межах від 4 до 8 сонячних можуть втратити стійкість і скидають зовнішні оболонки, які під дією інтенсивного зоряного вітру розсіюються в космічному просторі. Ядро перетворюється в Оксиген-Магній-Неоновий білий карлик.

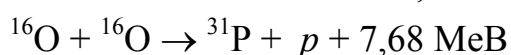
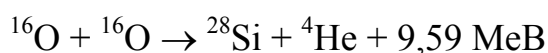
Зірки з ще більшими масами переходять у стадію горіння Неону, і еволюція тепер розвивається настільки швидко, що оболонки зірок уже не встигають приходити до нової рівноваги. Неон «загоряється» за температурах вище 1,2 млрд К і густині 4000 кг/см³. При таких високих температурах стають можливими процеси фотодисоціації: особливо енергійні гамма-кванти вибивають із ядер Неону ядра Оксигену і α -частинки:

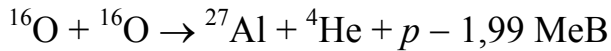
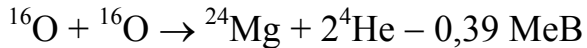
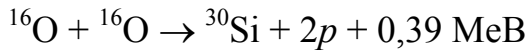
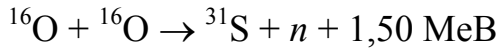


Отримані α -частинки, зіштовхуючись з іншими ядрами Неону, дають Магній:

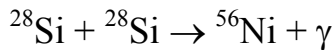


У підсумку на два ядра Неону виникають одне Оксигену й одне Магнію. Потрібно всього кілька років для виснаження запасів Неону, і ядро зірки стає Оксиген-Магнієвим. Воно знову починає стискуватися й тепер на черзі горіння Оксигену, що при 1,5 млрд К і густині 10 т/см³ йде декількома каналами. Ядра Оксигену, попарно зливаючись, перетворюються в Силіцій, Фосфор або Сульфур. У меншій кількості з'являються ядра Аргону, Кальцію, Хлору й інших елементів:

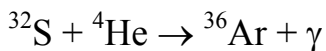
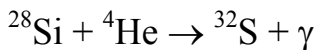




Горіння Оксигену завершується за півроку-рік, залишаючи зоряне ядро, що збагачене Силіцієм. Горіння Силіцію – наступна й завершальна стадія термоядерного синтезу нуклідів у масивних зірках. Пряме злиття двох ядер Силіцію:



малоймовірно через великий кулонівський бар'єр – електричне відштовхування між ядрами. Тепер багато атомних ядер здатні піддаватися фотодисоціації, а частинки, що утворюються – α , p і n – взаємодіють далі з ядрами, що ще не встигли продисоціювати, і дають більш важкі нукліди аж до елементів сімейства Феруму. Термін «горіння Силіцію» досить умовний, оскільки нараховують більше за сотню каналів перебігу відповідних ядерних реакцій. Наприклад:



Ферум має найбільшу енергію зв'язку в ядрі, розраховуючи на один нуклон (рис.16). Нуклони не можна впакувати більш ефективно: і на те, щоб розщепити ядро ^{56}Fe , і на те, щоб утворити з нього більш важкі ядра, потрібно затратити енергію. Тому подальший термоядерний синтез у результаті злиття ядер атомів Феруму з іншими ядрами в надрах зірок не відбувається, для цього потрібні інші процеси. Такі процеси можуть перебігати тільки з поглинанням енергії й, отже, більше не можуть служити джерелом енергії зірки. Зірка наближається до завершення свого життєвого циклу, у надрах її термоядерні реакції згасають. Такий стан масивної зірки називається переднадною, він передує вибуху зірки внаслідок порушення в ній рівноваги між гравітаційним стиском і тиском випромінювання, що виділяється.

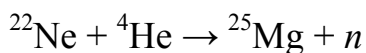
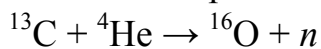
2.6. СИНТЕЗ ЕЛЕМЕНТІВ, ВАЖЧИХ ЗА ФЕРУМ

Синтез нуклідів з атомною масою більше, ніж у Феруму, відбувається за значно коротчі відрізки часу в результаті трьох основних процесів: s , r і p (від англійських слів slow – повільний, rapid – швидкий і proton – протон). s -Процес проходить на певній стадії еволюції досить масивних зірок. Він триває багато тисяч і навіть мільйони років, на відміну від r -процесу, що перебігає при

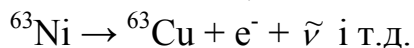
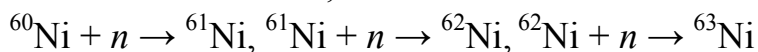
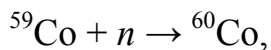
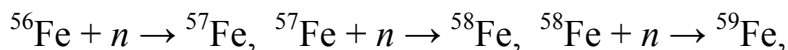
вибухах наднових зірок за секунди. В обох цих процесах синтез важких елементів відбувається за рахунок захоплення атомними ядрами нейтронів.

В *s-процесі* нейтрони захоплюються повільніше в порівнянні зі швидкістю радіоактивного β -розпаду. Він іде наприкінці життя зірок з масою від 1 до 3 сонячних, коли вони досягають стадії червоного гіганта. Процес відбувається не в гарячому ядрі зірки, а у вище лежачих її шарах при помірній температурі і густині нейтронних потоків (10^5 - 10^{11} на см^2 за секунду). У Всесвіті приблизно половина ізотопів елементів, важчих за Ферум, зобов'язана своїм походженням цьому процесу.

В зірках на цій стадії розвитку йде кілька видів реакцій, у яких утворюються нейтрони. Основними з них є наступні:



Захоплення нейтронів ядром даного атомного номера триває доти, поки не утвориться нестабільний через надлишок нейтронів ізотоп. Наступний β -розпад приводить до одержання ядра з порядковим номером на одиницю більшим. Наприклад:



Оскільки радіоактивні ізотопи встигають розпастися до захоплення ядром наступного нейтрона, *s*-процес створює стабільні ізотопи уздовж долини β -стабільності на карті ізотопів число протонів – число нейтронів (рис.20). На карті ізотопів долина стабільності від Гідрогену до Кальцію відповідає приблизно рівному числу протонів і нейтронів. У більш важких ядрах для подолання кулонівського відштовхування на кожен протон доводиться більше одного нейтрона.

Завершуються ланцюжки перетворень *s*-процесу на ізотопах свинцю і вісмуту ^{209}Bi , тому що наступні нукліди ^{210}Po й ^{211}Po піддаються α -розпаду з періодом напіврозпаду 138 днів й 0,5 с відповідно. Коли життя такого червоного гіганта підходить до кінця, його ядро перетворюється в густого білого карлика, а оболонка розсіюється в навколишньому просторі завдяки зоряному вітру або різкому скиданню верхніх шарів, що приводить до

утворення планетарних туманностей. У такий спосіб міжзоряне середовище поповнюється напрацьованими під час життя зірки важкими елементами, і поступово хімічний склад Всесвіту еволюціонує за рахунок зоряного

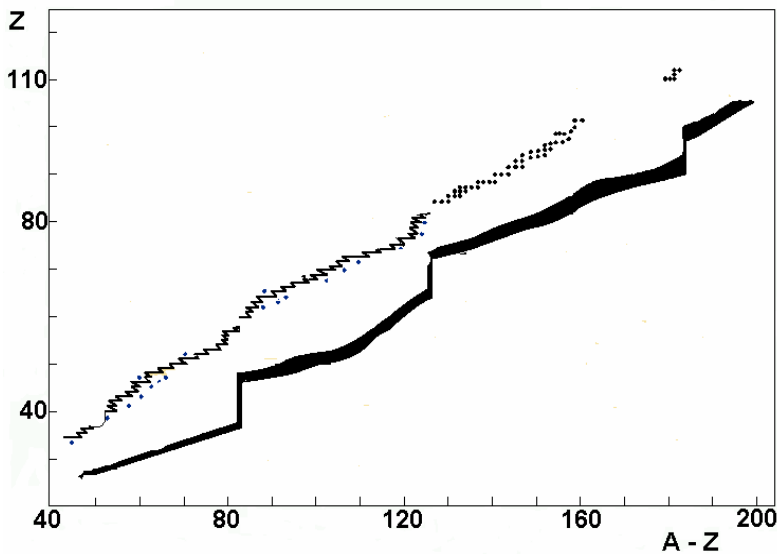


Рис.20. Треки *s*- і *r*-процесів на карті ізотопів.

нуклеосинтезу. На момент утворення Сонячної системи цей процес ішов уже більше дев'яти мільярдів років, і близько 1% речовини Всесвіту встигло перетворитися на важкі елементи.

Важкі елементи, що знаходяться в таблиці Д. І. Менделєєва за Ві, утворюються в результаті *r*-процесу. У цьому процесі ядро захоплює

багато нейтронів, перш ніж відбувається його β -розпад. *r*-Процес перебігає на протязі дуже обмежених проміжків часу при вибухах наднових зірок в умовах колосальної густини нейтронних потоків (10^{22} на см^2 за секунду й вище) і температур порядку 2-3 мільярдів кельвінів. На карті ізотопів трек ядер, що створюються в *r*-процесі, лежить приблизно на 10 а.о.м. нижче долини стабільності (рис.20). Після спаду нейтронних потоків ці вкрай нестабільні ядра поступово розпадаються з утворенням стійких ядер, що багаті на нейтрони. Приблизно половина багатих нейтронами ядер у Всесвіті, у тому числі значна частка радіоактивних атомів, створена в результаті перебігу *r*-процесів. Ланцюжки перетворень *r*-процесу перериваються на ядрах із масовим числом 270 через їхню нестабільність стосовно реакцій спонтанного поділу. Швидке захоплення нейтронів, що нагадує *r*-процес було частково реалізоване в штучних умовах при вибухах ядерних бомб, начинених ураном-238.

Розрахунки показали, що деякі важкі ядра, такі як ^{190}Pt або ^{168}Yb , не можуть утворитися в результаті *s*- або *r*-процесів. Процес, що може приводити до створення таких багатих протонами ядер, одержав назву *p*-процесу. Назва ця зовсім не передбачає захоплення протонів. Підвищення частки протонів може бути досягнуто другим шляхом – вибиванням з ядра «зайвих» нейтронів у результаті зіткнення з енергійними фотонами (фотодисоціація). Відомі два типи

таких реакцій: нейтронна і α -фотодисоціація. У першому випадку γ -випромінювання вибиває з ядра нейтрон, у другому – α -частинку.

Реакції p -процеса відповідальні за синтез деяких ядер з масовим числом вище 100. Вони перебігають при вибухах наднових протягом обмежених інтервалів часу й тому ядра, що створені в p -процесі, не такі численні.

2.7. ЗОРЯНИЙ ВІТЕР, ЗОРЯНИЙ ПИЛ І ВИБУХИ НАДНОВИХ

Здається це дивним чи ні, але практично всі атоми нашого тіла у свій час народились у надрах зірок. Як казкова птиця-фенікс, ми з'явилися із попелу – із попелу інших далеких світил. Утворення хімічних елементів у процесах термоядерного «горіння» є наслідком, і водночас важливим чинником нових етапів зіркової еволюції.

Життєвий шлях зірки залежить в першу чергу від її маси (табл.11). Чим більша маса, тим коротчий зоряний вік. Зірки з масою помітно меншою, ніж у Сонця (група 1 у табл.11), можуть спокійно існувати на головній послідовності діаграми Герцшпрунга-Рассела (рис.18) на протязі дуже значного часу, що може перевершувати 10 мільярдів років. Температура в них ніколи не досягає рівня, що потрібен для «запалювання» гелієвого ядра. Коли витрачаються запаси водню, вони поступово згасають, перетворюючись на чорних карликів.

Таблиця 11. Життєвий шлях зірок із різною початковою масою

№ групи	Маса (в одиницях маси Сонця)	Час життя зірки, млрд. років	Чим закінчується життя зірки
1	0,05 – 0,5	10 - 20	Чорний карлик
2	0,5 – 1,5	~10	Червоний гігант – білий карлик
3	3 – 7	1 – 5	Наднова – нейтронна зірка (пульсар)
4	7 – 15	< 1	Наднова – чорна діра

У романі відомого письменника-фантаста Артура Кларка «Одисея 2001» астронавти зустрічають коричневий карлик. То була протозірка, маса якої недостатня для того, щоб почалась термоядерна реакція синтезу гелію. Вона розжарюється до відносно високих температур лише дією сил гравітаційного стиску. Хоча коричневі карлики швидко (за сотні тисяч років) охолоджуються, їх реальне існування тепер підтверджено астрономічними спостереженнями.

Зірки з масою як у Сонця (група 2) витрачають 10-50 мільйонів років на те, щоб із протозірки, що згустилася із газопилової туманності, перетворитись на «нормальну» зірку головної послідовності – жовтого карлика. Запасів термоядерного палива вистачає на 10 і навіть

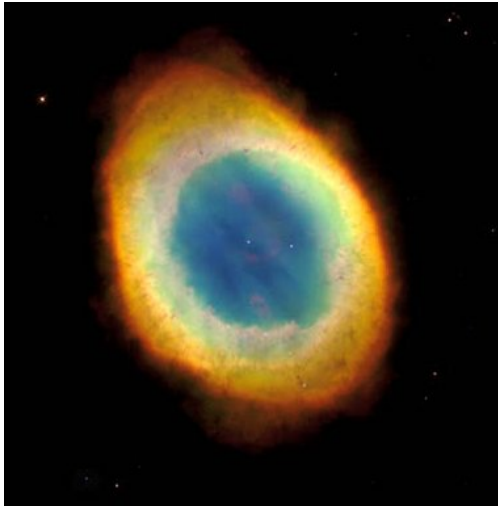


Рис.21. Планетарна туманність
Кільце

більше мільярдів років стабільного існування на головній послідовності. Але коли вони закінчуються, гелієве ядро зірки не підтримується у рівновазі тиском внутрішнього радіаційного випромінювання й стискається під дією гравітації. Енергія, яка виділяється при цьому, підвищує температуру тонкого шару, що оточує ядро. Як результат тут спалахує і швидко прискорюється термоядерне «горіння» Гідрогену, що призводить до розширення зовнішніх шарів зірки – вона залишає головну послідовність і перетворюється на червоного гіганта. Такими зірками є, наприклад, Бетельгейзе – найяскравіша зірка в сузір'ї Оріона або Антарес – альфа Скорпіона. Вони наблизились до кінцевої стадії свого зоряного життя. Якщо наше Сонце колись роздується до таких розмірів, воно поглине не тільки Меркурій і Венеру, але й Землю.

Спалахи горіння водню можуть повторюватись протягом десятків і сотен тисяч років, і на цей час зірка за своїм блиском часто стає змінною. Остаточне вичерпання водню в ядрі веде до його колапсу й перетворенню на білого карлика, а зовнішня оболонка поступово відокремлюється у вигляді планетарною туманності (рис.21), що з часом розсіюється в міжзоряному просторі. Типовий білий карлик має масу як у Сонця, але розміри – як у нашої планети Земля, його середня густина складає 10^3 г/см³. Інколи скид зовнішньої оболонки супроводжується коротким, але потужним підвищенням світності – зірка спалахує як нова.

Зірки груп 3 і 4 (табл.11) з масою 3-15 сонячних грають провідну роль у Всесвіті в нуклеосинтезі елементів до Fe, а також і більш важких елементів. Їх маса виявляється достатньою для того, щоб по витраті спочатку водню, а потім інших видів ядерного палива гравітаційне стиснення ядра підвищувало температуру настільки, щоб далі «запалювати» гелій, а потім послідовно вуглець, неон, кисень, кремній. Зірка придбає «цибулинну» структуру (рис.22).

На стадії надгіганта зірки з масами в межах від 3 до 8 сонячних можуть втратити стійкість і скинути зовнішні оболонки, які під дією інтенсивного зоряного вітру «видуваються» в космічний простір. Тоді їх ядра перетворюються на киснево-магнієво-неонові білі карлики. Але можливий і інший сценарій: майже миттєвий скид зовнішньої оболонки у вибуху наднової із колапсом зоряного ядра у нейтронну зірку. Нейтронна зірка масою не дуже поступається звичайній зірці, але при цьому має розміри кулі діаметром лише в кілька кілометрів. Страшним тиском електрони атомів удавлюються в протони ядер (насамперед Гідрогену), створюючи нейтронну речовину густиною, що сягає немислимої величини в 10^{14} г/см³.

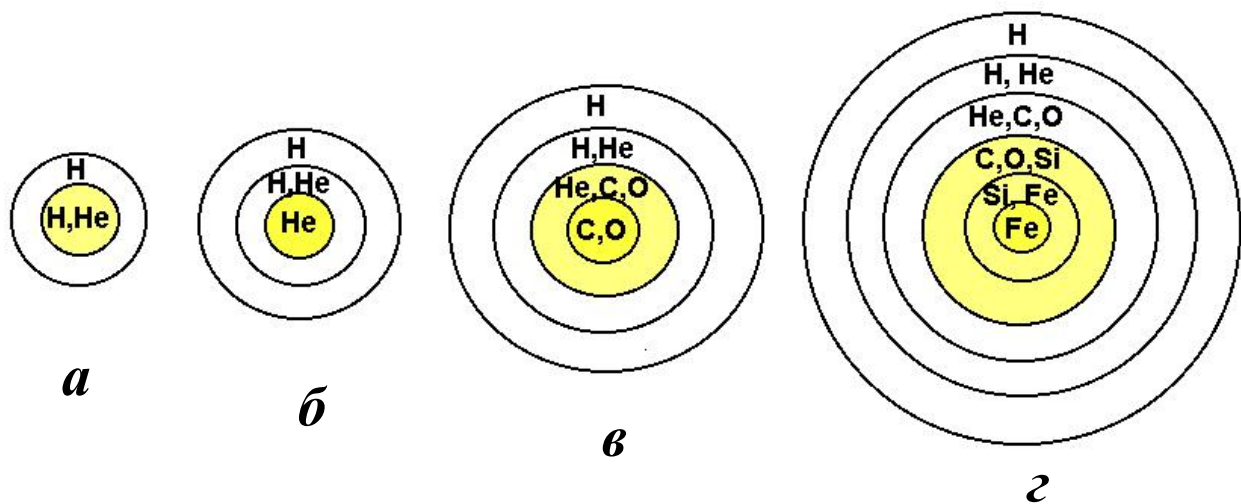


Рис.22. Еволюція шарової структури масивних зірок: *a* – зірка головної послідовності; *б* – червоний гігант; *в* – надгігант; *г* – переднаднова

У зірок групи 4 з масами 7-15 сонячних ядра колапсують у чорну діру. Зірки ще більшої маси можуть сколапсувати у чорну діру ще раніше – до утворення залізо-кремнієвих ядер, навіть на стадії формування гелієвого ядра.

Вибухи наднових важливі вже тому, що вони є ефективним способом розповсюдження в космічному просторі синтезованих у зірках хімічних елементів. Ударна хвиля викидає газові й пилові залишки наднової із швидкістю, що може досягати 30 тисяч км/с – однієї десятої від швидкості світла. Наприклад, при початковій масі зірки в 5 сонячних у нейтронну зірку перетвориться не більше 7 % усієї речовини, решта вимітається вибухом в глибини міжзоряного простору і постачає матеріал для майбутнього формування нових генерацій світил. Ударна хвиля вибуху наднової швидко поширюється й «підмітає» навколишнє міжзоряне середовище. Така стадія вільного адіабатичного розширення може тривати до двох століть. Вона

змінюється стадією поступового охолодження й змищення з міжзоряним середовищем на протязі кількох тисячоліть (рис.23).

Роль наднових не вичерпується підтриманням цього космічного кругообігу. На короткий час свого вибуху наднова стає фабрикою, що виробляє ядра важких хімічних елементів. Коли ядро зірки починає катастрофічно

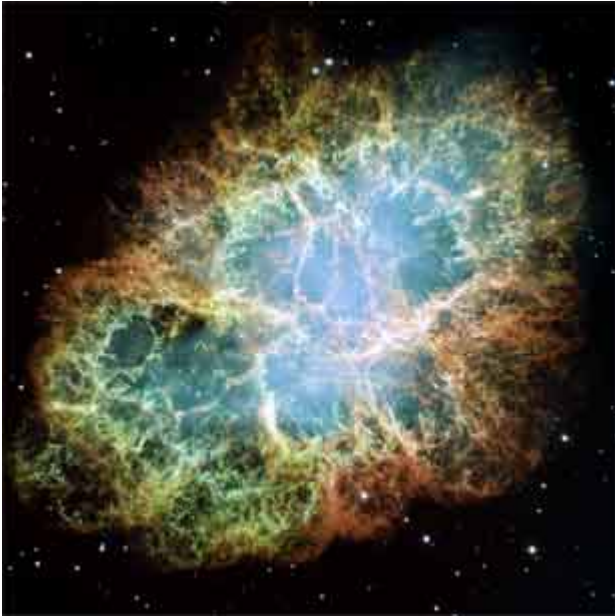


Рис.23. Крабова туманність – залишки наднової, що спалахнула в 1054 р.

стискуватись, перетворюючись на нейтронну зірку або чорну діру, по шарам, що лежать вище, із середини зовні перебігає хвиля вибухового ядерного горіння, що створює нейтронні потоки достатні для запуску r і p -процесів. Внаслідок хімічний склад зоряної речовини сильно зміщується в сторону важких елементів.

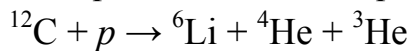
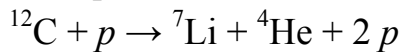
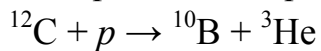
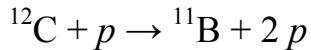
Значні кількості речовини зірки викидають у космічний простір й на значно більш спокійних етапах своєї еволюції. Постійною складовою космічного проміння є зоряний вітер – потік нейтральних або заряджених частинок, що випромінюється з поверхні зірок. Наприклад, за рахунок сонячного вітру наше світило кожну годину втрачає 6,7 мільярдів тон речовини, хоча це й означає лише, що за весь час існування воно втратило за рахунок цього чинника тільки біля 0,01% загальної маси. Сонячний вітер на 90 % складається із протонів, на 9 % із ядер Гелію, на 1 % із електронів, тобто він відповідає хімічному складу Сонця. Потоки зоряного вітру можуть нести також і ядра атомів більш тяжких елементів, що потрапляють у космос, наприклад, при викидах зовнішніх шарів червоних гігантів і надгігантів, а також і частинки зоряного пилу – зерна тугоплавких твердих речовин, що зконденсувались на периферії зірок із відносно низькою температурою поверхні: карбиду кремнію, графіту, оксиду алюмінію, алюмінату магнію, деяких силікатів та інших.

Космічне проміння, основним джерелом більш енергійної складової якого є вибухи наднових, також грає помітну роль в процесах нуклеосинтезу. Через «провал мас» – відсутність стійких ізотопів з атомними масами 5 і 8 – та кількість нуклідів Li, Be і B, що спостерігається, не могла виникнути ані в первинному нуклеосинтезі, ані в зірках. Спостереження показують, що в

стискуватись, перетворюючись на нейтронну зірку або чорну діру, по шарам, що лежать вище, із середини зовні перебігає хвиля вибухового ядерного горіння, що створює нейтронні потоки достатні для запуску r і p -процесів. Внаслідок хімічний склад зоряної речовини сильно зміщується в сторону важких елементів.

Значні кількості речовини зірки викидають у космічний простір й на значно більш спокійних етапах своєї еволюції. Постійною складовою космічного проміння є

космічних променях вміст вказаних легких нуклідів перевищує їх кількість у зірках на п'ять порядків величини – у сто тисяч разів. Загально визнаною гіпотезою космічного походження ізотопів Li, Be і B є так звані реакції сколювання (фрагментації). Це реакції поділу ядер C, N і O при енергійних зіткненнях із протонами й α -частинками. Наприклад, ядро ^{12}C під дією протонів може фрагментуватись за такими реакціями:



Деякий вклад в нуклеосинтез Li, Be і B можуть вносити реакції сколювання і в зовнішніх шарах наднових і червоних гігантів.

Швидкісний зоряний вітер виносить гарячий газ і створює так звані бульби зоряного вітру навколо гарячих масивних зірок спектральних класів O і B. Вони досягають кількох світових років у діаметрі. Такі ж «бульбові» структури фактично виникають і навколо менш гарячих зірок, але там їх звичайно називають астросферами. Геліосфера, у межах якої знаходяться всі планети нашої системи, теж може розглядатися як бульба, яку надув сонячний вітер.

2.8. УТВОРЕННЯ НОВИХ ЗОРЯНИХ СИСТЕМ

Потоки зоряного вітру, ударні хвилі після вибухів наднових збагачують міжзоряний простір новими хімічними елементами. Вони накопичуються в газопилових туманностях – величезних хмарах розрідженого газу й плазми, що можуть простягатись на сотні світлових років (тобто на відстань, яку світло долає за сотні років). Під дією сил гравітації в газопилових туманностях утворюються згущення, з яких і починають формуватись нові зоряні системи. Такі зони астрономи позначають H II, вони містять багато іонізованих атомів Гідрогену. Позначка H I зберігається за туманностями переважно атомарного Гідрогену, де нові світи ще не виникають, або виникають дуже рідко. Сотні, якщо не тисячі молодих, гарячих, яскраво-блакитних зірок народжуються в зонах H II на протязі астрономічно короткого часу в кілька мільйонів років (рис.24). Їх потужне ультрафіолетове випромінювання іонізує атоми в навколишній зоні H II і поступово розсіює газу й пил материнської туманності. Залишається кластер молодих яскравих зірок, такий як, наприклад, відоме зоряне скупчення Плеяди.

На відміну від зірок першої генерації, які формувались із речовини, що виникла у первинному нуклеосинтезі Великого Вибуху й складалася практично тільки з Гідрогену й Гелію, в первинних туманностях зоряних систем наступних генерацій вже був увесь спектр хімічних елементів (рис.25), у тому



Рис.24. «Стовпи творіння» у туманності Орла – місце народження нових молодих зірок

числі й тих, що необхідні для формування кам'яних планет земного типу, а за необхідних умов і життя. У спектрі Сонця виявлені лінії більше ніж 70 хімічних елементів, хоча нуклеосинтез у надрах самого нашого світила «виробляє» лише ядра Гелію. Усі інші елементи, з яких сформована Сонячна система, були створені в зірках попередньої генерації. Вважають, що то були досить масивні й гарячі зірки спектральних класів O і B, які встигли пройти весь свій життєвий шлях аж до вибуху у вигляді наднових. Саме з їх залишків 4,6 мільярдів років тому почала

згущуватись газопилова туманність, що породила Сонячну систему.

Хімічний склад Всесвіту продовжує еволюціонувати й зараз. Зусиллями трильйонів зірок частка елементів, що важчі за Гелій, постійно зростає. І все ж, слід пам'ятати, що таку переробку зазнає лише мала частка речовини Всесвіту. Хоча б тому, що далеко не вся речовина потрапляє в зірки. Гідроген, створений під час Великого Вибуху, залишається домінуючим хімічним елементом Всесвіту.

Сучасні дані про розповсюдженість хімічних елементів у Сонячній системі наведені на рис.25. Графік залежності вмісту нуклідів від їх масового числа завершується стійкими ізотопами Pb і Bi. Він відбиває основні закономірності нуклеосинтезу. Помітні на графіку часті коливання пов'язані з більшою поширеністю нуклідів із парним масовим числом порівнянно з непарним, що у свою чергу пояснюється особливою стійкістю α -частинок та їх роллю в нуклеосинтезі. Серед інших особливостей графіку виділяється пік в районі елементів сімейства Феруму, який очевидно пояснюється максимумом енергії зв'язку в ядрах Fe і Ni (рис.16), а також невеликі подвійні піки поблизу масових чисел 90, 135 і 200. Останні відповідають відомому ряду так званих

магічних чисел нейтронів 50, 82 і 126, що визначають особливо стабільні ядра, в яких повністю заповнюються нуклонні оболонки ядер. Різкий мінімум при масових числах 5-8 пояснюється відомим «провалом мас» – відсутністю в природі стабільних ізотопів з масовими числами 5 і 8.

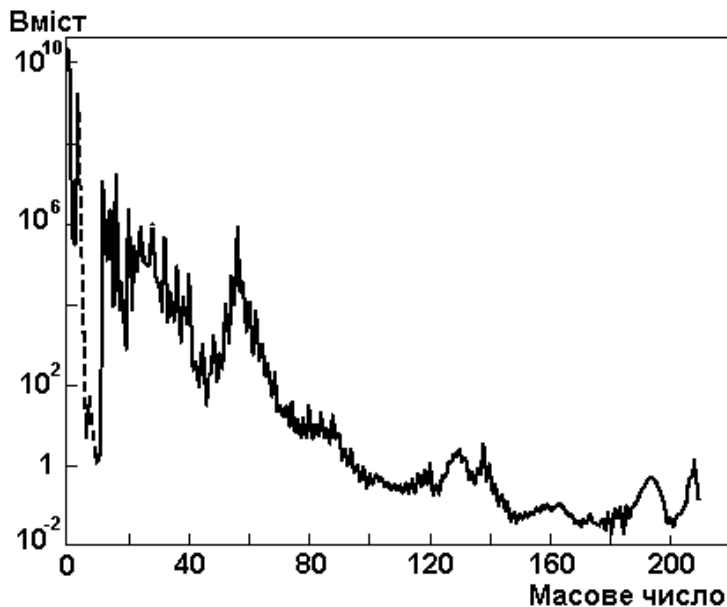


Рис.25. Розповсюдженість хімічних елементів у Сонячній системі (вміст Силіцію прийнято за 10^6)

На перший погляд хімічний склад зірок радикально відрізняється від складу таких планет, як Земля. Більше 98 % маси Сонця припадає на Гідроген і Гелій – елементи створені переважно в перші хвилини після Великого Вибуху. У той же час, на Землі вміст Н і Не відносно низький. Водень і гелій, найбільш леткі гази, були значною мірою втрачені внутрішніми планетами (Меркурієм, Венерою, Землею та Марсом) ще на ранній стадії їх формування із первісної газопилової туманності, коли там утворювались планетезималії – перші скупчення твердої речовини розміром до кількох кілометрів. Помітною відмінністю хімічного складу Землі й метеоритів порівнянно із Сонцем є також значно більший вміст легких нелетких елементів Li, Be і B. Що ж стосується більш тяжких елементів, то їх відносні кількості на Землі й Сонці досить близькі. Це підтверджує їх спільне походження з єдиної газопилової туманності.

Таким чином, більшість атомів хімічних елементів на нашій планеті, як і у всій Сонячній системі виникла в результаті різноманітних дискретних ядерних процесів, що перебігали у надрах зірок попередніх поколінь. Кругообіг речовини в життєвому циклі зірок є найважливішим чинником у хімічній еволюції Всесвіту.

На перший погляд хімічний склад зірок радикально відрізняється від складу таких планет, як Земля. Більше 98 % маси Сонця припадає на Гідроген і Гелій – елементи створені переважно в перші хвилини після Великого Вибуху. У той же час, на Землі вміст Н і Не відносно низький. Водень і гелій, найбільш леткі гази, були значною мірою втрачені внутрішніми

3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. КЛАСИЧНІ УЯВЛЕННЯ

Хімічний зв'язок є центральною проблемою хімії. Хімічні перетворення супроводжуються розривом одних і утворенням інших зв'язків між атомами. *Під хімічним зв'язком розуміють сукупність взаємодій, що призводять до об'єднання атомів у стійкі складні частинки (молекули, йони, радикали) й агрегати (кластери, кристали, скло та інші).* Ці взаємодії мають електромагнітну природу і виникають при перерозподілі електронної густини валентних орбіталей атомів, що сполучаються хімічним зв'язком. При цьому відбувається також зміна конфігурації (взаємного положення) ядер атомів. Хімічний зв'язок обумовлює стабільність молекули чи кристала як цілого.

Перерозподіл хімічних зв'язків і зміна ядерної конфігурації супроводжують не тільки хімічні процеси. Наприклад, механічне дроблення або сублимація кристалів також пов'язані з розривами зв'язків, а при конденсації кристала з одноатомної пари хімічні зв'язки утворюються. Проте, ці процеси звичайно не відносять до хімічних. Це ж відноситься й до непружних видів деформації твердих тіл, дифузії в однокомпонентних конденсованих фазах і т.д.

Специфічною особливістю саме хімічних перетворень слід вважати *утворення нових хімічних індивідів.* Під хімічним індивідом розуміють *найменшу кількість речовини, повторенням якої одним або різними порядками можна відтворити всю дану речовину.* Хімічними індивідами є, для прикладу, атоми в атомній ґратці простої кристалічної речовини, молекули в речовині молекулярної будови (H_2O у воді, льоду чи водяній парі), сполучення атомів чи йонів, що відповідають «формульним одиницям» відповідно в ковалентних (SiC у карбіді кремнію) або йонних (NaCl у кухонній солі) кристалах сполук. При такому визначенні зміна агрегатного стану, поліморфний перехід, механічне подрібнювання, утворення газових сумішей не підпадають до класу хімічних явищ.

В рамках натурфілософських атомістичних поглядів, що виникли ще в стародавності, об'єднанню атомів у більш складні частинки можна було дати хіба що умоглядні механістичні пояснення – атоми мають гачочки або петельки, за допомогою яких зчіплюються. Зрозуміло, такі уявлення не зіграли значної конструктивної ролі в розвитку хімії.

На початку XIX століття виникли уявлення про електричну природу хімічного зв'язку. Англієць Гемфрі Деві пояснював хімічну спорідненість електричним станом реагуючих речовин. Він вважав, що взаємодіючі частинки при контакті здобувають протилежні електричні заряди, що й обумовлює їх зв'язок. Електрохімічну теорію Деві розвив видатний хімічний авторитет першої половини XIX століття швед Йенс Якоб Берцеліус. Він вважав електрику загальною властивістю матерії. Усі атоми електрично заряджені і полярні навіть у вільному стані. В одних із них переважає позитивний заряд, а в інших – негативний, тому кожен атом поводить себе як «уніполярний». Усі атоми можуть бути поставлені в ряд – від лужних металів до Оксигену – за знаком і величиною заряду. Електричні заряди мають не тільки окремі атоми, але і їхні комбінації, наприклад, кислотні (–) і основні (+) оксиди в складі кисневмісних солей. На такій підставі Берцеліус розвинув дуалістичну теорію, що досить послідовно пояснювала багато хімічних явищ, зокрема, кислотно-основні властивості.

Теорія Берцеліуса вже до середини XIX століття зустрілася з численними труднощами. Її заперечували, зокрема, французькі хіміки Шарль Жерар і Огюст Лоран, автори висунутої в протиположності Берцеліусу унітарної системи класифікації хімічних явищ. Спроби з'ясувати природу хімічного зв'язку на якийсь час довелося залишити – усю другу половину століття йшло набування експериментальних фактів. Однак, і цей час приніс важливі узагальнення. До них варто віднести, насамперед, уявлення про валентність (Едуард Франкланд, Август Кекуле), а також теорію хімічної будови, у найбільш цільному і послідовному виді сформульовану Олександром Михайловичем Бутлеровим у 1861 р. Книга Бутлерова «Вступ до повного вивчення органічної хімії» (1866) стала справжнім кредо теорії хімічної будови. Вже через рік з'явилося її видання німецькою мовою, що було першим випадком перекладу східнослов'янського підручника з хімії на іноземну мову.

Термін «валентність» для позначення *здатності атома приєднувати або заміщати певне число інших атомів або атомних груп* був запропонований у 1868 р. Віхельгаузом (сам Франкланд використовував поняття «атомність», «ємність насичення»). Він походить від латинського слова «valentia» – «сила». «Vale» – «Будь сильним» – говорили один одному римляни на прощання.

Сучасний етап у розвитку уявлень про хімічний зв'язок почався після розробки планетарної моделі атома Резерфорда-Бора. У 1916 р. у двох незалежних роботах Дж.Н.Льюїса і В.Косселя були сформульовані основи

теорії хімічного зв'язку, що утворюється шляхом перерозподілу валентних електронів між атомами.

Звернувши увагу на положення в періодичній системі інертних газів (між активними неметалами – галогенами й активними лужними металами), Вальтер Коссель прийшов до висновку про особливу стійкість їхньої восьмиелектронної (у гелія – двоелектронної) зовнішньої оболонки. При взаємодії атоми прагнуть придбати саме таку стійку електронну конфігурацію. Атоми металів віддають, а неметалів приєднують недостатнє до октету число електронів. Тим самим утворюються позитивно і негативно заряджені йони, взаємне притягання яких й обумовлює йонний зв'язок.

Американец Джильберт Ньютон Льюїс також виходив із особливої *стійкості електронного октету* на валентній оболонці атома. Спочатку він зв'язував таку стійкість із симетричним розташуванням електронів по вершинах куба. Заповнення всіх вершин здійснюється або передачею електронів від одного атома до іншого, що збігається з механізмом утворення йонного зв'язку по Косселю, або утворенням усупільнених електронних пар. У 1919 р. Ірвінг Ленгмюр відкинув уявлення про кубічні конфігурації нерухомих електронів і ввів термін *ковалентний зв'язок* для механізму зв'язування за рахунок усупільнення електронних пар.

3.1. ОСНОВНІ ТИПИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

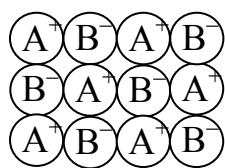
Особливості хімічного зв'язку цілком визначаються розподілом густини хмар валентних електронів між атомами. У залежності від характеру переважної локалізації валентних електронів відносно остовів атомів, що сполучаються, розрізняють такі три основні типи зв'язку.

Ковалентний зв'язок – валентні електрони локалізовані (знаходяться) переважно між ядрами атомів А і В, що зв'язуються: $(A)\uparrow\downarrow(B)$. За Льюїсом, одиницею ковалентного зв'язку є *усупільнена пара* електронів.

Йонний зв'язок – валентні електрони цілком зміщені до більш електронегативного атома (В), тобто локалізовані на ньому. Утворені протилежно заряджені йони утримуються разом силами електростатичного притягання: $(A)^+ (B\uparrow\downarrow)^-$.

Металічний зв'язок – валентні електрони цілком делокалізовані і вільно рухаються по всьому об'єму речовини. Вони створюють розподілений негативний заряд, що утримує разом позитивно заряджені атомні остови (рис.26):

Йонний зв'язок



Металічний зв'язок

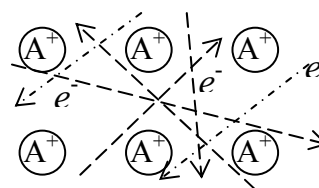


Рис.26. Зіставлення структур йонного і металічного кристалів

Як і всяка, така класифікація має свої обмеження. Для прикладу, зустрічаються не тільки двоелектронні ковалентні зв'язки. В молекулі C_6H_6 є електронні пари, що не зосереджені між двома атомами вуглецю, а делокалізовані по всьому бензольному кільцю, обумовлюючи особливий, «ароматичний» характер сполук бензолу. Між різними основними типами зв'язку немає різких меж, у багатьох випадках говорять про певну частку йонності в переважно ковалентному зв'язку або навпаки.

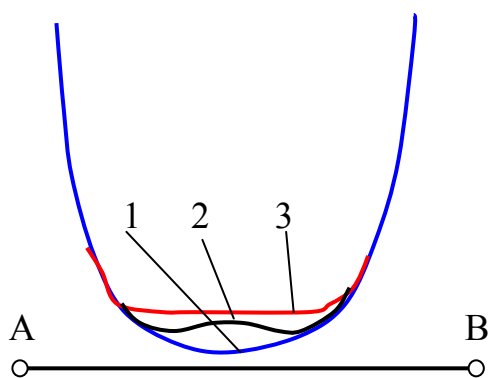


Рис.27. Розподілення електронної густини вздовж осі зв'язку: 1 – йонного; 2 – ковалентного; 3 – металічного

хімічного зв'язування.

Сучасні дифракційні методи дослідження (рентгенографія, електроннографія, нейтронографія) дозволяють одержати експериментальні картини розподілу електронної густини в речовині. На рис.27 зіставлені характерні криві електронної густини уздовж лінії зв'язку для трьох його основних типів. Здавалося б невеликі (порівняно з густиною на атомних остовах) варіації електронної густини між ядрами атомів А і В визначають суттєву різницю в характері

3.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Найважливішою властивістю хімічного зв'язку є його *енергія утворення* (*міцність*). Основною умовою утворення стійкого хімічного зв'язку є зменшення енергії складної частинки або агрегату порівняно з енергією ізольованих атомів. *Енергія (міцність) хімічного зв'язку E_{AB} – це кількість енергії, що виділяється в розрахунку на даний зв'язок (між атомами А і В) при утворенні частинки або агрегату з вільних атомів.*

На рис.28 показана залежність потенційної енергії від відстані між ядрами при утворенні двоатомної молекули. Графік такої залежності

називається *кривою Морзе*. При зближенні вільних атомів енергія системи спочатку знижується за рахунок зростаючих при перекриванні валентних орбіталей сил притягнення, а потім швидко збільшується за рахунок сил відштовхування при “наповзанні” атомних остовів один на одного. Мінімум енергії відповідає рівності сил притягання і відштовхування. Енергія зв'язку дорівнює різниці енергії ізольованих атомів і енергії молекули в її найбільш стійкому стані. Графічно вона визначається глибиною потенційної ями на кривій Морзе (рис.28).

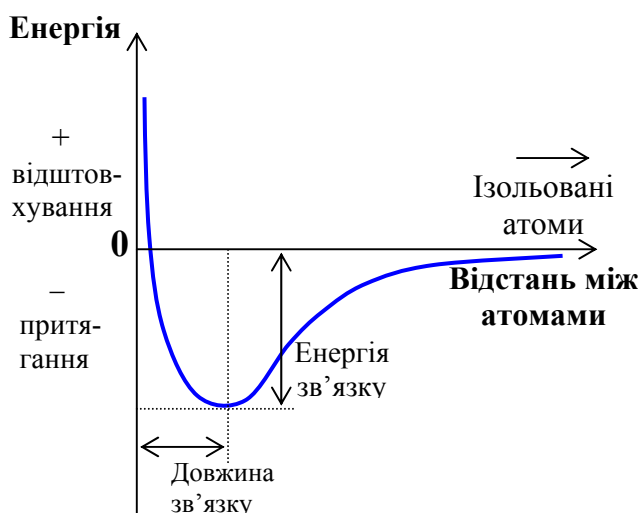


Рис.28. Крива Морзе потенційної енергії для двох хімічно зв'язаних атомів

Енергію зв'язку на одну пару атомів (або один зв'язок) виражають в електронвольтах ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), а в розрахунку на моль зв'язків – у кДж/моль (1 eV відповідає $96,5 \text{ кДж/моль}$).

Для двоатомних молекул енергія зв'язку $E_{\text{зв}}$ по абсолютній величині дорівнює енергії їхньої дисоціації $E_{\text{атом}}$ (табл.12).

Для багатоатомних молекул співвідношення між енергіями зв'язку і дисоціації виявляється

більш складним. Наприклад, при повній дисоціації молекул метану на атоми



виділяється 1648 кДж/моль тепла. Енергія розриву першого зв'язку С–Н відрізняється від тієї, що необхідна для розриву наступних зв'язків, тобто для видалення атома водню з радикалів CH_3 , CH_2 і CH . Розподіл енергії атомізації порівно між чотирма зв'язками дає величину 412 кДж/моль , що називається *середньою енергією зв'язку С–Н* (табл.13). Для молекул AB_n із центральним атомом А середня енергія зв'язку $E_{\text{АВ}}$ дорівнює $(1/n)E_{\text{атом}}$.

Приклад 3.1. Визначте середню енергію зв'язку атомів Гідрогену й Оксигену за експериментальним значенням енергії атомізації молекул води



Розв'язання. У молекулі Н–О–Н два рівноцінні зв'язки О–Н. Середня енергія цих зв'язків дорівнює $E_{\text{ОН}} = 926 : 2 = 463 \text{ кДж/моль}$.

Таблиця 12. Енергії дисоціації двоатомних молекул, кДж/моль

H ₂	436	N ₂	944	HI	299	Li ₂	105
F ₂	158	NO	623	LiH	243	Na ₂	71
Cl ₂	242	CO	1074	NaH	197	K ₂	50
Br ₂	193	HF	565	KH	180	Rb ₂	46
I ₂	151	HCl	431	RbH	163	Cs ₂	43,5
O ₂	496	HBr	366	CsH	176		

Середня енергія, звичайно, дещо відрізняється від енергії конкретного зв'язку в конкретній молекулі. Однак ця відмінність звичайно не перевищує декількох кДж/моль. Це дозволяє користуватися відомими значеннями середніх енергій зв'язку для розрахунків теплових ефектів реакцій або оцінки можливості їхнього протікання.

Таблиця 13. Середні енергії деяких зв'язків, кДж/моль

C – H	412	C – Br	276	C – C	348	C – O	360
C – F	484	C – I	238	C = C	612	C = O	743
C – Cl	338	C – N	305	C ≡ C	835	O – H	463

Приклад 3.2. Енергія зв'язку $E_{\text{HI}} = 299$ кДж/моль. Чи можна викликати фотохімічну дисоціацію пари йодоводню ультрафіолетовим світлом із довжиною хвилі $\lambda = 2000$ Å?

Розв'язання. Для фотохімічного розкладання двоатомної молекули HI необхідно, щоб енергія фотона світла перевищувала енергію зв'язку:

$$h\nu \geq E_{\text{зв}}$$

Знайдемо енергію зв'язку в розрахунку на одну молекулу:

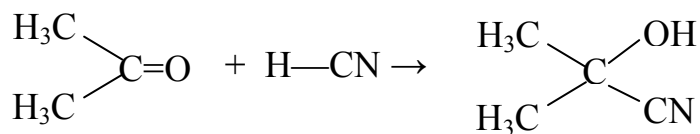
$$E_{\text{зв}} = 299/96,5 = 3,10 \text{ еВ} \quad \text{або} \quad 3,10 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} = 4,96 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

З іншого боку, енергія кванта УФ світла дорівнює

$$h\nu = hc/\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8 / 2000 \cdot 10^{-10} = 9,94 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

(Були підставлені значення констант $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с і $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с і враховано, що $1 \text{ Å} = 10^{-10}$ м). Таким чином, оскільки розрахована величина кванта перевищує енергію зв'язку, опромінення УФ світлом із зазначеною довжиною хвилі може викликати дисоціацію молекул йодоводню на атоми.

Приклад 3.3. Обчисліть тепловий ефект реакції



Розв'язання. У розрахунку приймаємо такі значення середніх енергій зв'язку (у кДж/моль): С-Н 412; С-С 348; С-О 360; С=О 743; О-Н 463 (табл.13). Протягом реакції енергія витрачається на розрив зв'язків у молекулах реагентів і виділяється при утворенні зв'язків у продуктах. Тепловий ефект реакції Q є різниця між сумами середніх енергій зв'язку в молекулах продуктів і реагентів.

Звідси наступний план розв'язання задачі: підрахуємо кількість енергії, що поглинається при розриві зв'язків у молекулах реагентів (за винятком тих зв'язків, що зберігаються в продукті) і віднімемо її із сумарної енергії, що виділяється при утворенні нових зв'язків у продукті.

Розрив зв'язків:

С=О	743 кДж/моль
С-Н (у молекулі синильної кислоти)	412 кДж/моль
Усього поглинається енергія	1155 кДж/моль.

Утворення зв'язків:

С-О	360 кДж/моль
О-Н	463 кДж/моль
С-С	348 кДж/моль
Усього виділяється енергія	1171 кДж/моль.

З балансу енергії, що виділяється і поглинається, знаходимо, що реакція супроводжується виділенням теплової енергії (екзотермічним ефектом) $Q = 1171 - 1155 = 16$ кДж/моль.

Основними геометричними характеристиками хімічного зв'язку є довжина зв'язку і валентний кут.

Довжина зв'язку d_{AB} – це міжядерна відстань між двома сусідніми хімічно сполученими атомами (А і В) у їхніх стійких положеннях.

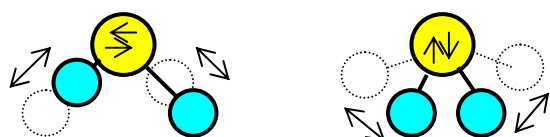
Валентний кут α_{ABC} – це кут між уявленими лініями, що проведені попарно через ядра трьох сусідніх хімічно зв'язаних атомів (А, В, С).

Наприклад, у молекулі води, що має кутову форму, $d_{\text{OH}} = 0,96 \text{ \AA}$ і $\alpha_{\text{HOH}} = 104,5^\circ$. Так само як і енергії, довжини зв'язків визначаються насамперед природою пар атомів, що зв'язуються, і в значно меншому ступені залежать від їхнього оточення іншими атомами або атомними групами (табл.14).

Таблиця 14. Довжини зв'язків О – Н і С – С в різних молекулах

Зв'язок	Молекула	$d, \text{Å}$	Зв'язок	Молекула	$d, \text{Å}$
О – Н	Вода H_2O	0,96	С – С	Алмаз	1,54
	Пероксид H_2O_2	0,97		Етан C_2H_6	1,54
	Метанол CH_3OH	0,96		Пропан C_3H_8	1,54
	Мурашина кислота			Етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,55
	НСООН	0,96		Ізобутан $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	1,54
	Гідроксил OH	0,97			

Валентні кути також є досить стабільною і характерною величиною для атомів, що зв'язуються (табл. 15). У реальних молекулах і кристалах як відстані між сусідніми атомами, так і кути між напрямками до них безупинно змінюються при

Рис.29. Валентне (зліва) і маятникове (справа) коливання кутової молекули A_2B

тепловому русі. Атоми здійснюють коливання щодо їх стійких положень як уздовж ліній зв'язку (валентні коливання), так і в інших напрямках. Наприклад, так зване маятникове коливання в трьохатомній молекулі пов'язано з деформацією валентного кута (рис.29). Амплітуди таких коливань і разом з ними повна енергія молекули зростають з підвищенням температури.

Таблиця 15. Валентні кути при атомі кисню в різних молекулах

Молекула	α_{HOY} (град)
Вода H_2O	104,5
Дифторид кисню F_2O	103,2
Оксид хлору (І) Cl_2O	111
Диметилловий ефір $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	111
Метанол CH_3OH	109

Додаткова енергія, пов'язана з коливаннями молекули, відраховується від мінімуму потенційної енергії – дна кривої Морзе. При не дуже великих амплітудах коливання можна вважати гармонічними. Це означає, що *повертаюча сила*, діюча на атом, що зміщується з рівноважного положення, пропорційна такому зміщенню: $F = -k(\Delta r)$, а самі зміщення Δr описуються синусоїдальною функцією часу. Коефіцієнт k називають *силовою константою*

зв'язку. Енергія гармонічних коливань пропорційна квадрату їх амплітуди. Тому нижня частина кривої Морзе добре апроксимується квадратичною параболою з кривизною, що дорівнює k (рис.30).

Так само як і енергія електрона в атомі, енергія коливань молекул квантується. Вона не може змінюватися безперервно, а тільки певними порціями. Енергія гармонічного *осцилятора* (так називається система, що здійснює коливання – наприклад, два хімічно зв'язаних атоми) виражається такою формулою

$$E = (q + \frac{1}{2})h\nu, \quad q = 0, 1, 2, \dots$$

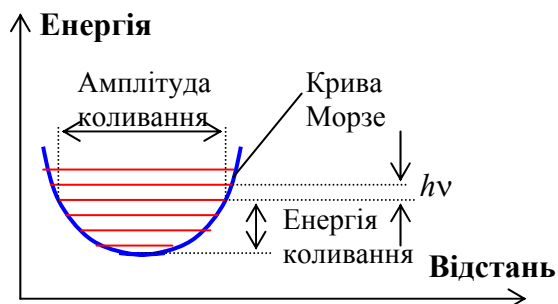


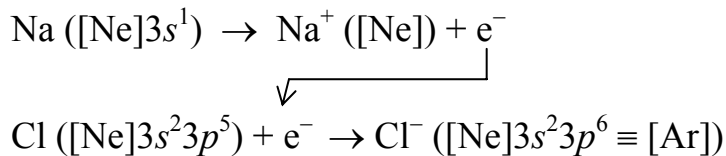
Рис.30. Квантування енергії валентних коливань в двоатомній молекулі

Це означає, що енергія кванта коливань, яка дорівнює відстані між рівнями, постійна: $E_{q+1} - E_q = h\nu$. Кожному типу коливань відповідає певна частота $\nu = (1/2\pi)(k/m^*)^{1/2}$, де k – силова константа, а $m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведена маса осцилятора, m_1 і m_2 – маси двох сполучених атомів.

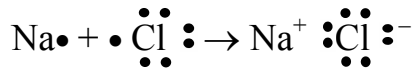
Частоти валентних коливань лежать в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні. Смуги поглинання в ІЧ-спектрах надають пряму інформацію про наявність певних типів коливань і, тим самим, тих чи інших характерних атомних груп. Енергія молекул може змінюватися також за рахунок їх оберտальних рухів. Смуги поглинання, пов'язані з обертальними квантовими переходами, виявляють у мікрохвильовому діапазоні.

3.3. ЙОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Йонний зв'язок здійснюється внаслідок утворення й електростатичного притягання протилежно заряджених йонів. Такий зв'язок виникає при значній різниці в електронегативності елементів. Для нього характерний найбільший можливий перерозподіл електронної густини в порівнянні з вільними атомами: повне перенесення валентних електронів від одного атома до іншого. Наприклад, йонний зв'язок у хлориді натрію виникає в результаті переносу електрона від атома натрію до атома більш електронегативного елемента – хлору. Обидва йони, що утворюються, здобувають стійку конфігурацію електронного октету на своїх зовнішніх оболонках: катіон натрію – оболонку атома інертного газу Неону, а аніон хлору – оболонку Аргону:



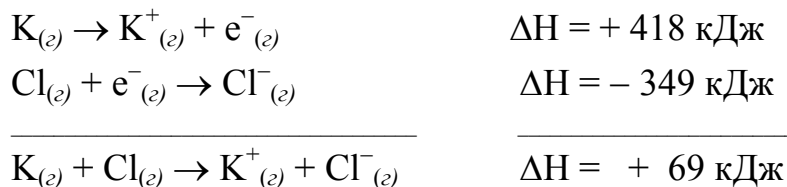
Використовуючи льюїсові позначення валентних електронів крапками, цей же процес можна представити так



Електричні заряди йонів обумовлюють їхнє притягання або відштовхування і визначають стехіометричний склад йонної сполуки. Наприклад: K^+Br^- , $\text{Ba}^{2+}\text{F}_2^-$, $\text{Na}^+_2(\text{SO}_4)^{2-}$, $\text{Li}^+[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $\text{Co}^{3+}_2(\text{SO}_4)^{2-}_3$.

Здатність атомів утворювати йони залежить від їх електронної структури і кількісно оцінюється енергіями іонізації й спорідненості до електрона. Одноатомні катіони досить легко утворюються елементами з малою енергією іонізації – лужними та лужноземельними металами. Прості аніони найлегше утворюються галогенами внаслідок високої спорідненості їх атомів до електрона. Приєднання одного електрона до атомів таких активних неметалів як Оксиген, Сульфур, Карбон супроводжується зниженням енергії, але приєднання другого й наступних електронів виявляється вже енергетично невигідним. Це пояснюється необхідністю витрат енергії на подолання сили відштовхування між однойменно зарядженими частинками: $\text{O}^- + e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$. Тому утворення багатозарядних простих аніонів не відбувається. У результаті сполуки, що складаються з простих йонів, не такі численні.

Основний внесок до енергії йонного зв'язку вносить електростатичне притягання між йонами протилежного знака. Утворення невзаємодіючих вільних йонів (наприклад, у газах) енергетично не вигідно. Розрахуємо, для прикладу, енергію утворення одного моля невзаємодіючих йонних пар Калію K^+ і Хлору Cl^- .



У першому процесі – іонізації атома Калію енергія поглинається, у другому – виділяється енергія спорідненості атома Хлору до електрона. Сумарний тепловий ефект ендотермічний: для утворення в газі одного моля йонних пар K^+ і Cl^- необхідно енергію затратити.

Цей висновок є загальним, якщо врахувати, що мінімальна енергія першої йонізації (3,86 еВ або 372,5 кДж/моль у атома Цезію Cs) все ж перевищує максимальну енергію спорідненості до електрона (3,83 еВ або 369,6 кДж/моль у атома Хлору Cl). Таким чином, утворення з нейтральних атомів йонного газу є енергетично не вигідним. Це пояснює, зокрема, чому бінарні йонні сполуки дисоціюють у парі на атоми, а не йони. (У той же час у полярних розчинниках для йонних сполук характерна саме дисоціація на йони – електролітична дисоціація. У цьому випадку необхідний енергетичний вииграш дає екзотермічний процес утворення сольватів – продуктів взаємодії йонів із молекулами розчинника).

Основний вииграш енергії при утворенні йонних сполук дає електростатичне притягання йонів протилежного знака. Внаслідок того, що електричне поле йона є сферично симетричним, йонний зв'язок *не має* якої-небудь виділеної *спрямованості*. Йон протилежного знака може наблизитися до даного йона з будь-якого напрямку. Їх взаємодія не приводить до повної взаємної компенсації електричних полів, вони зберігають здатність притягати і інші йони. Кожен йон оточується йонами протилежного знака, число яких (*координаційне число КЧ*) визначається співвідношенням розмірів йонів (*йонних радіусів*). Так, при співвідношенні йонних радіусів у межах 0,41 – 0,73 стійкою є октаедрична координація йонів меншого розміру (КЧ = 6), а при співвідношенні 0,73 – 1,37 – кубічна координація (КЧ = 8).

Внаслідок взаємного відштовхування притягнутих йонів одного знака вони розташовуються симетрично щодо центрального атома (рис.31а). Тому тверді сполуки з йонним зв'язком звичайно являють собою кристали (рис.31б,в). Увесь йонний кристал можна розглядати як єдину гігантську молекулу, яка складається з величезного числа йонів.

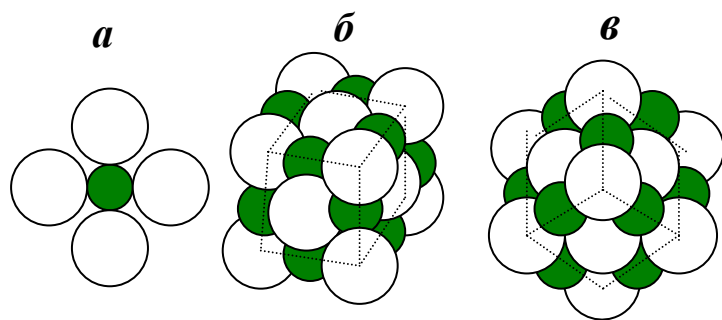
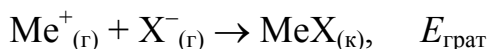


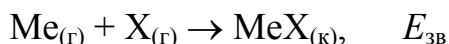
Рис.31. Пакування йонів у кристалі хлориду натрію: *а* – симетричне оточення йона натрію йонами хлору; *б* – фрагмент кристалічної ґратки, що відповідає кубічній елементарній комірці; *в* – вид того ж фрагменту вздовж просторової діагоналі куба.

Більшість йонних сполук найбільш стійкі саме у твердому стані. Неасоційовані йонні молекули, наприклад, NaCl існують поряд з іншими частинками тільки в парах над нагрітими сполуками при високих температурах.

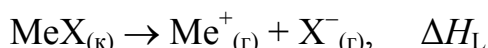
Мірою міцності зв'язування йонів у кристалі є *енергія кристалічної ґратки* $E_{\text{ґрат}}$ – кількість енергії, що виділяється при утворенні одного моля кристалічної сполуки з вільних йонів:



Енергію ґратки не слід ототожнювати з енергією зв'язку:



У хімічній термодинаміці при обговоренні енергетичних ефектів точно визначають умови проведення реакції. В найбільш поширених ізобарно-ізотермічних умовах тепловий ефект характеризується зміною термодинамічної функції H , що називають *ентальпією*. Поглинання енергії в ендотермічному процесі відповідає зростання ентальпії і позитивний знак ΔH , а виділенню енергії в екзотермічному процесі – зниження ентальпії і негативний знак ΔH . У рамках термодинамічного підходу говорять про *ентальпію ґратки* ΔH_{L} – зміну ентальпії в ізобарно-ізотермічному процесі



Визначена в такий спосіб ентальпія ґратки ΔH_{L} позитивна й чисельно дорівнює $E_{\text{ґрат}}$.

Енергію ґратки йонного кристала можна розрахувати теоретично або з експериментальних даних.

Рівняння Борна-Майєра. У теоретичних розрахунках насамперед беруть до уваги енергію кулонівського притягання й відштовхування йонів у ґратці. Для однієї пари йонів А і В ця потенційна енергія визначається із закону Кулона наступною формулою

$$V_{AB} = \frac{(z_A q_e) \cdot (z_B q_e)}{4\pi\epsilon_0 d} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(z_A \cdot z_B)}{d}$$

де z_A і z_B – заряди йонів з урахуванням їх знака в одиницях q_e ; $q_e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл – величина елементарного електричного заряду; d – відстань між центрами йонів А і В; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/(Дж·м) – фізична константа, що називається діелектричною проникністю вакууму. Величина V_{AB} позитивна при однакових знаках зарядів, що відповідає їх відштовхуванню, і негативна для зарядів протилежного знака, що притягаються.

Повна кулонівська потенційна енергія кристала дорівнює сумі потенційних енергій взаємодії всіх пар йонів. Результат підсумовування залежить від геометрії пакування йонів у ґратці, тобто від типу кристалічної структури. Основну ідею таких розрахунків ілюструє обчислення повної енергії

йона в одновірному кристалі – нескінченному ланцюжку катіонів і аніонів із зарядами $+z$ і $-z$, що чергуються на відстані d один від одного (рис.32).

Виберемо один із йонів у такому ланцюжку. Він оточений двома йонами протилежного знака, енергія взаємодії з якими складає:

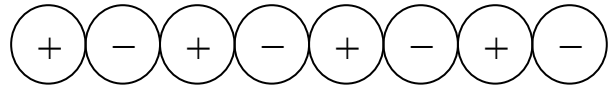


Рис.32. Одновірний ланцюжок йонів

$2V_{AB} = 2(q_e^2/4\pi\epsilon_0)\cdot(-z^2/d)$. На відстані $2d$ ліворуч і праворуч розташовані два однойменно заряджених йони, взаємодія з якими дає внесок $2(q_e^2/4\pi\epsilon_0)\cdot(+z^2/2d)$. Потім враховуємо внесок від пари йонів протилежного заряду на відстані $3d$, потім пари на відстані $4d$ і т.д. Загальна потенційна енергія виділеного йону складає

$$(q_e^2/4\pi\epsilon_0)\cdot 2(-z^2/d + z^2/2d - z^2/3d + z^2/4d - \dots) = \\ = -(q_e^2 z^2/4\pi\epsilon_0 d)\cdot 2(1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - \dots).$$

Нескінченний знакоперемінний ряд у попередньому виразі, складаючи попарно, приведемо до ряду з позитивними членами

$$1/2 + 1/(3\cdot 4) + 1/(5\cdot 6) + 1/(7\cdot 8) + \dots$$

сума якого дорівнює, як показано в курсах математики, $\ln 2$.

Отже, повна кулонівська енергія виділеного йона в одновірному ланцюжку складає

$$-(z^2 q_e^2/4\pi\epsilon_0 d) \times 2 \ln 2$$

тобто, вона дорівнює енергії взаємодії V_{AB} однієї пари йонів на відстані d , помноженої на постійну $A = 2 \ln 2 = 1,386$. Остання величина являє найпростіший приклад *постійної Маделунга* A , що показує у скільки разів повна кулонівська енергія йона в кристалічній ґратці перевищує енергію парної взаємодії V_{AB} .

Таблиця 16. Постійні Маделунга

Структурний тип	A
Хлорид цезію CsCl	1,763
Флюорит CaF ₂	2,519
Кам'яна сіль NaCl	1,748
Рутил TiO ₂	2,408
Сфалерит ZnS	1,638
Вюртцит ZnS	1,641

Постійна Маделунга визначається симетрією розташування й оточення йонів у ґратці. Для бінарних йонних кристалів вона визначається типом кристалічної структури й не залежить від розміру йонів і величини міжйонних відстаней (періоду ґратки). У табл.16 наведені величини констант Маделунга для деяких структурних типів.

У загальному випадку повна кулонівська енергія йонного кристала в розрахунку на один моль формульних одиниць дорівнює

$$V_{\text{кул}} = -N_A \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A z_B}{d} \right) \times A$$

У стабільному стані кристала сили кулонівського притягнення йонів зрівноважуються силами відштовхування електронних оболонок атомних остовів, що зростають при зближенні йонів і «наповзанні» остовів один на одного. Потенційна енергія сил відштовхування атомних остовів, так само як і амплітуди хвильових функцій електронів, з відстанню змінюється експоненційно:

$$V_{\text{ост}} = +N_A C \exp(-d/d^*)$$

де C і d^* – константи. Величина d^* для багатьох йонних сполук близька до $0,345 \text{ \AA}$.

Отже сумарна потенційна енергія кристала дорівнює

$$V = -N_A \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A z_B}{d} \right) \times A + N_A C \exp\left(-\frac{d}{d^*}\right)$$

У стані рівноваги повна потенційна енергія мінімальна. Отже, рівноважна відстань d відповідає умові $dV/dd = 0$ (рівності нулю похідної V по d). Звідси знаходимо:

$$N_A \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A z_B}{d^2} \right) \times A - N_A C \exp\left(-\frac{d}{d^*}\right) \cdot \frac{1}{d^*} = 0$$

Зіставляючи це з попереднім рівнянням, одержуємо *рівняння Борна-Майєра*

$$E_{\text{грат}} = -V = N_A \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A z_B}{d} \right) \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) A$$

яке часто застосовують для розрахунку енергії ґратки йонних кристалів.

Приклад 3.4. Розрахуйте енергію кристалічної ґратки хлориду калію KCl. Для розрахунку використовуйте такі значення йонних радіусів: $r(\text{K}^+) = 1,33 \text{ \AA}$ і $r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$.

Розв'язання. Проведемо розрахунок енергії ґратки по рівнянню Борна-Майєра. Відстань між йонами обчислимо як суму йонних радіусів:

$$d = r(\text{K}^+) + r(\text{Cl}^-) = 1,33 + 1,81 = 3,14 \text{ \AA} = 3,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Йони в нашому завданні однозарядні $z(\text{K}^+) = 1$, $z(\text{Cl}^-) = -1$. Оскільки кристалічна ґратка хлориду калію відноситься до структурного типу NaCl,

константа Маделунга дорівнює 1,748 (табл.16). Величину d^* приймаємо рівною 0,345Å. Підставляючи ці значення, також як і значення фундаментальних констант у рівняння Борна-Майєра, обчислюємо:

$$E_{\text{грат}} = -6,02 \cdot 10^{23} \frac{(1,60 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \left(\frac{1 \cdot (-1)}{3,14 \cdot 10^{-10}} \right) \left(1 - \frac{0,345}{3,14} \right) 1,748 = 687,8 \text{ кДж/моль.}$$

Рівняння Капустинського. Російський хімік О.Ф.Капустинський звернув увагу, що якщо константу Маделунга розділити на число йонів у формулі сполуки n , виходить приблизно постійна величина. Більш того, він також помітив, що ця величина трохи зростає зі збільшенням координаційного числа йонів у структурі сполуки. Оскільки йонні радіуси, що визначають міжйонну відстань d , також збільшуються з ростом КЧ, ступінь сталості величини A/nd повинна бути досить високою. Ці міркування дозволяють стверджувати, що для будь-якої йонної сполуки існує гіпотетична структура простішого типу кам'яної солі, що енергетично їй еквівалентна. Це дозволяє в оцінних розрахунках ентальпії ґратки використовувати одну і ту ж константу Маделунга (для структурного типу NaCl) і йонні радіуси для того самого координаційного числа (КЧ = 6).

Рівняння Капустинського, виведене з цих передумов, після підстановки значень усіх констант виглядає так:

$$E_{\text{грат}} = \frac{nz_A z_B}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) K$$

У цьому рівнянні стала величина K дорівнює $1,21 \cdot 10^6$ Дж·Å/моль. Рівняння Капустинського застосовують для оцінних розрахунків ентальпії ґратки. Його використовують також для розрахунків так званих *термохімічних йонних радіусів*. Останні можуть бути обчислені як деякі ефективні величини і для несферичних багатоатомних йонів.

Цикл Борна–Габера. Енергію ґратки не вдається вимірювати безпосередньо. Однак її можна розрахувати з експериментально визначених ентальпій за допомогою термохімічного циклу, відомого як *цикл Борна–Габера* (рис.33).

Цикл будується таким чином, щоб процес утворення ґратки з йонів або зворотний йому процес був включений як одна із стадій. Інші стадії циклу включають утворення сполуки з простих речовин, сублімацію, дисоціацію молекул на атоми, йонізацію атомів і приєднання до них електронів. Їх енергетичні ефекти в багатьох випадках відомі з експерименту.

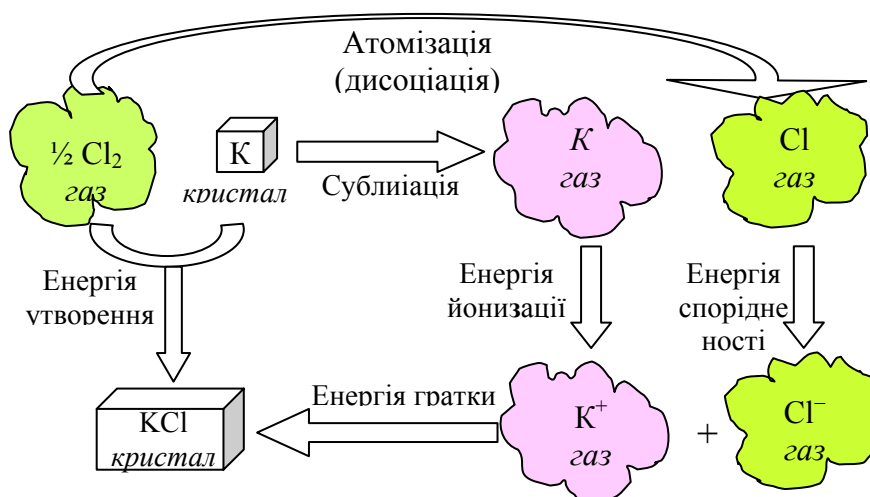


Рис.33. Схема циклу Борна-Габера

Приклад 3.5. Знайдіть ентальпію ґратки хлориду калію.

Розв'язання. Знаходимо з довідників стандартну ентальпію утворення хлориду калію з простих речовин:



Цей же процес можна представити результатом іншого шляху, що складається з п'яти стадій (рис.34):

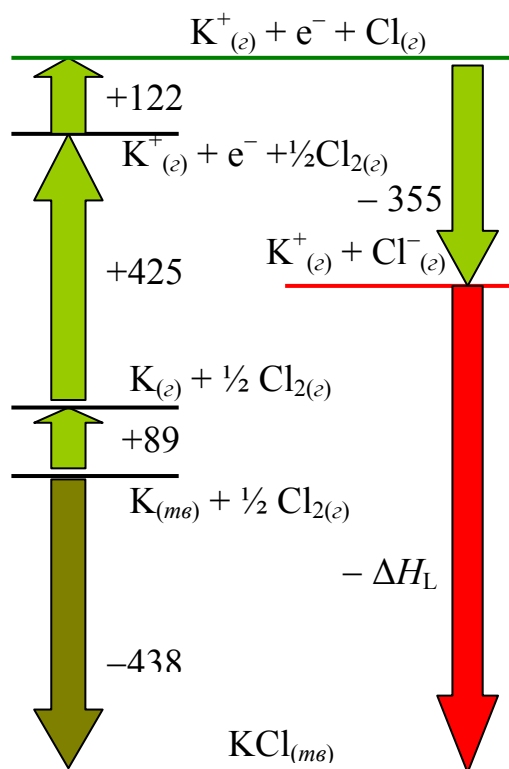
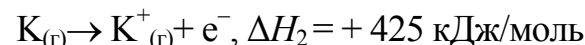


Рис.34. Цикл Борна-Габера для утворення хлориду калію

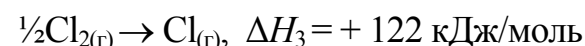
1. Випаровування (сублімація) калію:



2. Йонізація атомів калію:



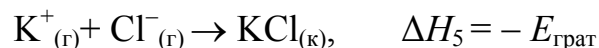
3. Дисоціація молекул хлору на атоми:



4. Йонізація атомів хлору; ентальпія цього процесу – обернена за знаком енергія спорідненості атома хлору до електрона:



5. Утворення ґратки з іонів:



Сумарні енергетичні ефекти за обома шляхами однакові, отже

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$-438 = +89 + 425 + 122 - 355 - E_{\text{ґрат}}$$

звідки енергія ґратки дорівнює:

$$E_{\text{ґрат}} = (89 + 425 + 122 - 355 + 438) = 719 \text{ кДж/моль.}$$

Як бачимо, значення енергії ґратки, знайдене з експериментальних даних за допомогою циклу Борна-Габера, помітно перевищує значення (688 кДж/моль), розраховане в прикладі 3.4 теоретично.

У табл.17 зіставлені знайдені з експериментальних даних і обчислені теоретично значення енергій ґраток ряду галоїдних кристалів.

Величина енергії ґратки збільшується зі зменшенням йонних радіусів як катіонів, так і аніонів. Це пояснюється зростанням абсолютної величини енергії парної взаємодії $V_{AB} = (z_1z_2q_e^2/4\pi\epsilon_0d)$ зі зменшенням міжйонної відстані d . Енергія ґратки відповідно до цієї формули підвищується також при збільшенні зарядів йонів.

Таблиця 17. Теоретичні й експериментальні значення енергії ґратки

Сполука	$E_{\text{ґрат}}$, кДж/моль		Різниця, %
	теорія	експеримент	
LiF	1033	1046	1,2
LiCl	845	861	1,9
LiBr	798	818	2,4
LiI	740	759	2,5
CsF	748	755	0,9
CsCl	652	676	3,6
CsBr	632	654	3,4
CsI	601	622	3,4
AgF	920	969	5,1
AgCl	833	916	9,1
AgBr	816	903	9,6

Відповідність вимірних і обчислених значень можна розглядати як міру застосовності йонної моделі. В усіх випадках обчислені значення виявляються меншими знайдених з експерименту. Це свідчить про додатковий внесок інших типів хімічного зв'язку, насамперед ковалентного.

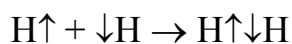
Збільшення різниці експериментальних і обчислених значень енергії ґратки свідчить про зниження ступеня йонності зв'язку. Можна помітити, що остання величина закономірно знижується при зменшенні різниці в електронегативностях $\Delta(\text{ЕН})$ сполучених атомів. Дані табл.17 свідчать, що *йонна модель у чистому виді не реалізується* навіть при максимальній величині $\Delta(\text{ЕН})$ утворюючих сполуку елементів.

3.4. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

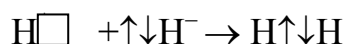
Ковалентний зв'язок здійснюється парою електронів, що усупільнюються сусідніми сполученими атомами. Йому належить ведуча роль у будові багатьох молекул. Крім того, ковалентні зв'язки приводять до утворення радикалів, багатоатомних йонів, внутрішніх сфер комплексних сполук, каркасних кристалічних структур.

Прийнято розрізняти два основних механізми утворення усупільненої електронної пари, що здійснює ковалентний зв'язок:

1) *Обмінний механізм* – кожний із двох сусідніх атомів надає для утворення зв'язку по одному електрону з протилежними спінами. Наприклад, при утворенні молекули H_2 спаровуються валентні електрони $1s$ кожного з двох атомів Гідрогену:



2) *Донорно-акцепторний механізм* – ковалентний зв'язок утворюється шляхом усупільнення електронної пари одного з атомів при наявності енергетично вигідної вільної орбіталі іншого атома. Атом, що надає готову електронну пару, називають *донором*, а той, що надає вільну орбіталь – *акцептором*. Та ж молекула водню може утворитися не тільки з нейтральних атомів, а й по донорно-акцепторному механізму з катіону гідрогену H^+ і гідрид-аніону H^- :



Гідрид-йон H^- ($1s^2$) виступає тут у ролі донора, а йон H^+ ($1s^0$) – акцептора.

Ковалентні зв'язки, утворені за цими двома механізмами, абсолютно однакові, а не відмінні один від одного. Вони відрізняються не своїми властивостями, а тільки походженням усупільненої електронної пари. Ковалентний зв'язок, утворений по донорно-акцепторному механізму, називають також *координаційним*, оскільки він грає центральну роль у формуванні координаційних сполук.

При одночасній наявності у атома неспарених електронів і вільних електронних пар у першу чергу в утворенні хімічного зв'язку беруть участь неспарені електрони.

3.4.1. Льюїсові структури

Льюїсові структури (формули) становлять наочний, відповідний хімічній інтуїції і в той же час досить могутній засіб зображення ковалентних зв'язків у молекулах. Кожен валентний електрон умовно зображують крапкою біля

символу атома, а пари електронів на одній валентній орбіталі – двома крапками. Для запису простого ковалентного зв'язку використовують пару крапок, що розміщують між символами двох атомів, що зв'язуються. Крім пари крапок, ковалентний зв'язок у традиціях теорії хімічної будови зображують також валентним штрихом. Наприклад, молекулу водню зображують так: Н : Н або Н – Н.

Приклад 3.6. Запишіть льюїсові формули наступних атомів і простих йонів: Al, N, F, O²⁻, Ca²⁺.

Розв'язання. Для складання льюїсової формули потрібно знати загальне число валентних електронів, а також їхній розподіл (по одному чи по два) по орбіталях. І те й інше наочно видно з електронних формул і графічних схем валентних оболонок.

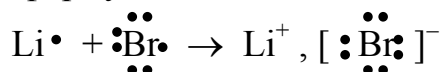


Записуємо льюїсові формули, розташовуючи навколо символу елемента крапки для одноелектронних і пари крапок для двоелектронних валентних орбіталей.

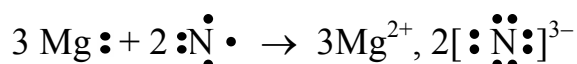


Приклад 3.7. Зобразіть льюїсові діаграми для наступних йонних сполук: LiBr, Mg₃N₂.

Розв'язання. Льюїсові формули йонних сполук записують, розміщаючи поруч формули йонів, що складають сполуку, з урахуванням її стехіометрії:



При утворенні нітриду магнію $3 \times 2 = 6$ електронів, що віддаються трьома атомами Магнію, доповнюють до стійких октетів оболонки двох атомів Нітрогену:



При складанні й аналізі електронних структур важливу роль грає *правило октету*: кожен атом, що утворює хімічні зв'язки, прагне розділяти електронні пари з іншими атомами доти, поки не придбає стійкий електронний октет. Октет відповідає замкнутим *s*- і *p*-підрівням валентної оболонки, які характерні

для інертних газів (крім He), що замикають період. Атом Гідрогену прагне завершити «дублет» – $1s^2$ конфігурацію Гелію.

Складання льюїсових формул частинок із ковалентним зв'язком рекомендується виконувати в наступному порядку.

1. Підсумовуванням чисел валентних електронів усіх атомів визначить загальне число валентних електронів, що входять у молекулу. На кожний негативний заряд йона необхідно додати, а на кожен позитивний заряд – зменшити загальне число на один електрон (одну крапку).

2. Запишіть хімічні символи атомів у тому порядку, в якому вони розташовані в частинці. У багатьох випадках цей порядок відомий із додаткових даних, часто він впливає з деяких розумних допущень. Приміром, менш електронегативний атом звичайно займає центральне положення в таких молекулах як CO_2 , PCl_5 чи SO_4^{2-} .

3. Розмістіть по одній електронній парі між кожними сусідніми атомами, а потім додавайте такі пари навколо атомів, утворюючи неподілені електронні пари, поки що кожен атом не придбає свій октет. Якщо електронних пар не вистачає для цього, розгляньте можливість їхнього розміщення з утворенням кратних зв'язків.

Неподіленою (або *незв'язуючою*) називається неусупільнена пара електронів атома, яка не приймає участі в хімічному зв'язку.

Атоми можуть бути зв'язані не тільки простими (ординарними), але й кратними (подвійними і потрійними) зв'язками. Природа кратних зв'язків вперше одержала пояснення саме в моделі Льюїса. Простий зв'язок створюється однією успільненою парою, подвійний – двома, а потрійний – трьома парами.

Для двоатомних молекул і більш простих молекул бінарних речовин складання льюїсової електронної формули часто спрощується. По кількості неспарених електронів можна безпосередньо визначити число і кратність зв'язків, утворених атомом по обмінному механізму. Неподілені пари атомів при цьому залишаються на своїх місцях.

Приклад 3.8. Складіть льюїсові формули для наступних молекул і йонів: F_2 , H_2O , S_2 , NH_4^+ , $[\text{BeF}_4]^{2-}$, HCN .

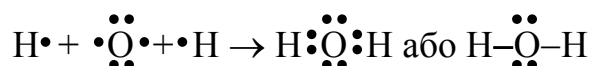
Розв'язання. 1. Молекула фтору складається з двох атомів, кожний із яких на валентній оболонці $2s$ $\uparrow\downarrow$ $2p$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ містить сім електронів: три пари і один неспарений. До октету атомам не вистачає по одному електрону. Простий ковалентний зв'язок $\text{F}:\text{F}$ утворюється успільненням неспарених електронів.

На атомах залишаються їхні неподілені пари. Доповнені зв'язуючою парою, вони утворюють завершені електронні октети навколо кожного з атомів:



Хоча неподілені пари не беруть участі в зв'язуванні, вони впливають на форму молекули і міцність зв'язку. Так, висока хімічна активність газоподібного фтору пояснюється зокрема тим, що взаємне електростатичне відштовхування двох трійок незв'язуючих пар істотно послабляє зв'язок у молекулі. Незв'язуючі пари характерні й для інших молекул. З двоатомних, тільки молекула Н-Н не містить таких пар.

2. Молекула води складається з атома Оксигену, що містить шість валентних електронів $2s \uparrow\downarrow 2p \uparrow\uparrow\uparrow$ і двох атомів Гідрогену, у кожного з яких по одному неспареному електрону $1s \uparrow$. У сумі 8 електронів, що єдиним образом приводить до завершення октету атома Оксигену і дублетів двох атомів Гідрогену:



В утворенні двох простих зв'язків беруть участь неспарені електрони всіх трьох атомів. Звернемо увагу, що правило октету (дублету для Гідрогену) виключає в даному випадку можливість іншого порядку зв'язку атомів, наприклад такого: Н – Н – О.

3. У двоатомній молекулі сірки S_2 кожний із атомів має шість валентних електронів $3s \uparrow\downarrow 3p \uparrow\uparrow\uparrow$, у тому числі два неспарених. Останні і беруть участь в утворенні двох ковалентних зв'язків: $\text{S} :: \text{S}$. Таким чином, між атомами Сульфуру утворюється подвійний зв'язок, а інші вісім електронів залишаються неподіленими парами при своїх атомах:

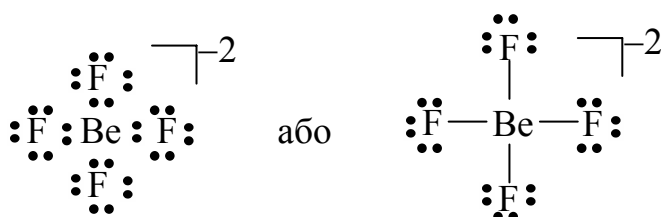


4. В електронній структурі йона амонію NH_4^+ потрібно розмістити вісім валентних електронів: п'ять атома Нітрогену, чотири від чотирьох атомів Гідрогену мінус один на один позитивний заряд йона. Це число автоматично визначає електронну структуру йона – октет навколо центрального атома Нітрогену і чотири дублети кінцевих атомів Гідрогену:



Йон амонію можна утворити з молекули аміаку і йона Гідрогену: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$. У цьому випадку чотири ковалентні зв'язки не однакові за походженням. Три з них можна розглядати як утворені по обмінному механізму за участю трьох неспарених електронів атома Нітрогену $2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$. Четвертий зв'язок утворюється по донорно-акцепторному механізму неподіленою парою Нітрогену й вільною орбіталлю йона H^+ . Центральний атом виступає в ролі донора. Незалежно від відмінностей у механізмі утворення, усі чотири зв'язки абсолютно рівноцінні, що надає симетричну будову йону амонію. Так само позитивний заряд йона розподіляється по всій частинці, а не локалізується на окремих атомах Гідрогену в її складі. Це символізується знаком ---^+ в правому верхньому куті формули.

5. Число валентних електронів у молекулярному йоні $[\text{BeF}_4]^{2-}$ дорівнює: 2 (в атомі Be) + 4×7 (у чотирьох атомів Флуору) + 2 (на два негативних заряди йона в цілому) = 32. Вісім розміщуємо навколо центрального атома для утворення простих зв'язків з чотирма атомами Флуору. Тим самим октет атома Be виявляється замкнутим. Легко бачити, що 24 електрона, що зостаються, – це неподілені пари чотирьох кінцевих атомів Флуору.

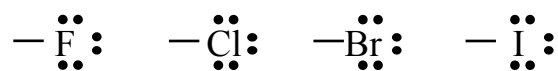


У даному випадку центральний атом виступає в ролі акцептора: в збудженому стані в атомі $\text{Be}^* 2s^1 2p^1$ дві одноелектронні валентні орбіталі, а дві p -орбіталі вільні.

6. Атоми в складі молекули синильної кислоти HCN мають у сумі $1 + 4 + 5 = 10$ або п'ять пар валентних електронів. Порядок розташування атомів відомий із експериментальних даних. Дві пари розміщуємо між символами атомів, утворивши тим самим два прості зв'язки: $\text{H} : \text{C} : \text{N}$. Атом Гідрогену вже має завершений дублет. Залишаються три пари. Спроби розташувати їх як неподілені: $\text{H} : \text{C} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} :$ або $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} : \text{N} :$ не приводять до замикання октетів відразу обох атомів C і N. Щоб завершити октети, перерозподіляємо пари, утворюючи кратний зв'язок між цими атомами. В результаті приходимо до наступної електронної формули:



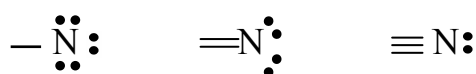
При складанні льюїсових формул корисно пам'ятати, що кінцеві (тобто зв'язані тільки з одним сусіднім) атоми галогенів завжди утворюють тільки один ковалентний зв'язок і мають три неподілені пари:



Кінцеві атоми Оксигену і Сульфуру можуть утворити простий або подвійний зв'язок і відповідно мають три або дві неподілені пари:



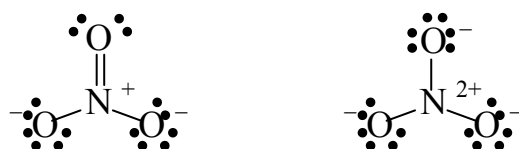
Кінцеві атоми Нітрогену можуть бути зв'язані простим, подвійним і потрійним зв'язками:



Формальний заряд. Хоча заряд багатоатомного йона належить усій частинці, у ряді задач іноді зручно розглядати *формальні заряди* (ФЗ), що виникають на окремих атомах. *Формальний заряд дорівнює числу валентних електронів вільного атома за вирахуванням числа електронів у незв'язуючих парах і половини числа електронів зв'язуючих пар.* ФЗ характеризує умовний електричний заряд атома в наближенні ідеального (неполярного) ковалентного зв'язку в багатоатомній частинці. Для порівняння згадаємо, що ступінь окиснення (СО) являє собою умовний заряд атома в наближенні ідеального йонного зв'язку в частинці.

Сума ФЗ всіх атомів дорівнює фактичному заряду всієї частинки.

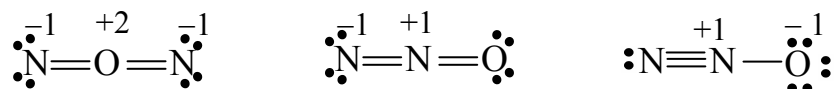
Уявлення про формальний заряд використовують для якісних суджень про порівняльну стійкість різних електронних структур. Такий розгляд заснований на наступному правилі: *найменшу енергію має структура з найменшими ФЗ атомів.* У стійких структурах величина ФЗ по модулю звичайно не перевищує одиницю. Наприклад, із двох наступних електронних структур нітрат-йона NO_3^- більш стійкою є перша



Крім того, нестійкими є структури, у яких більш електронегативному атому приписують позитивний формальний заряд, або навпаки, більш електропозитивному – негативний.

Приклад 3.9. Визначіть порядок розташування атомів у молекулі оксиду нітрогену (I) N_2O . Відомо, що вона має лінійну будову.

Розв'язання. У молекулі $2 \times 5 + 6 = 16$ електронів. Для Нітрогену й Оксигену як елементів II періоду правило октету виконується строго. Цим умовам задовольняють тільки такі електронні структури:



Розрахувавши за приведеним вище правилом формальні заряди атомів, дійдемо до висновку, що стійкому стану відповідає третя з приведених структур – у неї найменші величини ФЗ і немає негативного ФЗ на азоті як більш електропозитивному елементі. Самою нестабільною є структура з Оксигеном у центрі (NON) – у неї найбільші формальні заряди. Отже, стійкий порядок розташування атомів у молекулі N_2O такий: NNO.

Відхилення від правила октету. Особлива стійкість електронного октету зв'язана з повним заповненням s - і p -орбіталей валентної оболонки. Хоча правило октету досить добре виконується для елементів II періоду, елементи наступних періодів виявляють відхилення від нього. Приміром, льюїсові структури молекул PCl_5 або SF_6 можуть бути побудовані тільки за умови оточення атома Фосфору десятьма, а Сульфуру – дванадцятьма електронами. У таких випадках говорять про *розширений октет* або *гіпервалентність*. Гіпервалентність широко поширена серед елементів III – VI періодів. Наприклад, її доводиться враховувати в електронних структурах таких частинок як SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} та ін.

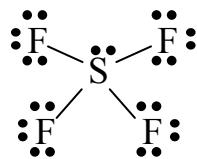
Розширення октету звичайно пояснюють підключенням до хімічного зв'язування d -орбіталей. Оскільки $2d$ -орбіталі не існують, *такі елементи другого періоду як N, O, F не можуть мати розширений октет*. Іншою причиною може бути геометричний фактор – малі розміри атомів другого періоду утруднюють їх координацію більш ніж чотирма іншими атомами.

Здавалося б, що з льюїсового правила октету існує стільки винятків, що воно мало корисне. Але розширення октету (так само як і випадки неповного октету) знаходить просте пояснення і його в більшості випадків легко передбачити.

У табл.18 як характерні приклади наведені льюїсові структури ряду молекул і йонів, що часто зустрічаються.

Приклад 3.10. Складіть льюїсову формулу тетрафториду сульфуру SF₄.

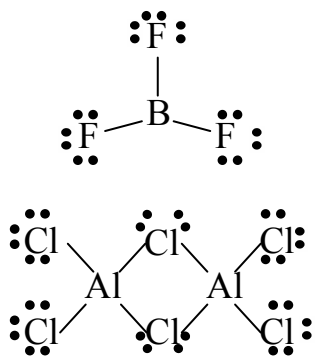
Розв'язання. Кінцеві атоми Флуору утворюють по одному ковалентному зв'язку і мають по три неподілені пари. Чотири таких зв'язки, здавалося б, створюють октет навколо центрального атома Сульфуру. Але кожен атом Флуору надає на утворення зв'язку по одному електрону і разом із шістьма валентними електронами Сульфуру ($3s^2 3p^4$) навколо центрального атома необхідно розмістити десять електронів. Таке розширення октету можливе за рахунок залучення $3d$ орбіталей Сульфуру. В результаті одержуємо електронну структуру, що показана праворуч цього абзацу.



Таблиця 18. Льюїсові структури деяких молекул і йонів

Молекула, йон	Льюїсові структури
H ₂	H—H
N ₂ , CO	:N ≡ N: :C ≡ O:
O ₃ , SO ₂ , NO ₂ ⁻	
NH ₃ , NO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	
PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻	

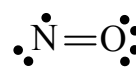
Іншими відхиленнями від правила октету є атоми з неповним октетом і молекули з непарним числом валентних електронів (радикали). Деякі елементи



в лівій частині блоку *p*-елементів, насамперед Бор, утворюють сполуки, в яких їх атоми мають *неповний октет*. Прикладами можуть служити трифторид і трихлорид бору (електронна структура показана ліворуч). Наявність вільної орбіталі в атомі Бору приводить до високої реакційної здатності такої молекули. Мономірна молекула трихлорида алюмінію (аналога бору) не існує, утворюється димер Al_2Cl_6 , що, як видно з його формули

Льюїса, відновлює октетну координацію атома Алюмінію.

Приклади молекул із непарним числом електронів становлять монооксид і діоксид нітрогену. Оксид NO утворюється, зокрема, при окисненні аміаку у виробництві азотної кислоти або азоту в струмені реактивних двигунів. Молекула NO має 11 (шість Оксигену і п'ять Нітрогену) валентних електронів, що приводить до електронної структури, що показана праворуч. Така молекула відноситься до радикалів.



Радикал – це атом, молекула або йон, що містить принаймні один неспарений електрон. Ще одним прикладом радикала є гідроксил $\bullet\text{OH}$ (крапкою тут позначений неспарений електрон). Гідроксил – важлива частинка в ланцюговому механізмі вибуху гримучої суміші водню і кисню. Він же міститься у верхніх шарах стратосфери як продукт дії сонячної радіації на молекули води. У тропосфері значні кількості гідроксилу з'являються при утворенні смогу. Радикали несуть відповідальність за прискорення процесів старіння клітин, псування харчових продуктів, деградацію пластмас. *Антиоксидантами* – речовинами, що швидко реагують із радикалами – можна сповільнити небажаний розвиток таких процесів.

Ще в більшому ступені, ніж для молекул з неповним октетом, для радикалів характерна підвищена реакційна активність. Тому в звичайних умовах час їх існування невеликий. Утім, у навколишньому світі умови надзвичайно різноманітні. Радикали гідроксилу, виявлені в міжзоряних газових туманностях, в умовах космічного вакууму (1–100 атомів на cm^3 простору) можуть зберігатися протягом мільйонів років.

3.4.2. Ковалентність

Поняття ковалентності було введено Ленгмюром (1919) на основі льюїсових уявлень про хімічний зв'язок. Цим терміном він підкреслював відмінність зв'язку за рахунок усупільнення електронних пар від уже введених в науковий побут уявлень про електровалентність, які ще до Косселя

використовував німецький хімік Ріхард Аббег (1904). Стало ясно, що поняття валентності як кількісної міри здатності атома встановлювати хімічні зв'язки необхідно розглядати з урахуванням типу створюваних зв'язків.

Під ковалентністю розуміють число ковалентних зв'язків, утворених атомом даного елемента.

Ленгмюра надихала можливість дати фізично однозначне визначення поняття валентності. Він вважав, що валентні можливості визначаються числом неспарених електронів, які атом може віддати для утворення усупільнених пар.

Насичуваність ковалентного зв'язку називають здатність утворювати визначене, а не довільне число таких зв'язків. Ковалентність атома в першу чергу визначається структурою його валентної оболонки. У цьому відношенні ковалентний зв'язок протилежний йонному, для якого насичуваність не характерна – притягання йоном одного чи кількох йонів протилежного знака зовсім не насичує його здатність притягати й інші йони. Формування оточення (координації) атома в йонній сполуці визначається геометричними факторами, насамперед співвідношенням йонних радіусів, а не електронною структурою.

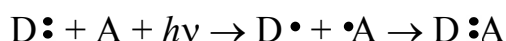
По Льюїсу і Ленгмюру в ковалентному зв'язуванні беруть участь неспарені електрони валентних орбіталей атомів. Число неспарених електронів, а отже і ковалентність, може змінюватися при переході атома в *збуджений валентний стан*. Таке збудження супроводжується розпарюванням неподілених електронних пар і переходом (*промотуванням*) одного з електронів на вільну атомну орбіталь валентного рівня.

Наприклад, атом Карбону С в стаціонарному стані має конфігурацію валентної оболонки $2s \uparrow\downarrow 2p \uparrow\uparrow\uparrow$ із двома неспареними електронами, що забезпечують ковалентність, рівну двом. При поглинанні енергії один із електронів $2s$ -орбіталі може перейти на $2p$ -орбіталь. Утворюється електронна конфігурація $C^* 2s \uparrow 2p \uparrow\uparrow\uparrow$ з чотирма неспареними електронами на чотирьох валентних орбіталях. Ковалентність Карбону в цьому випадку дорівнює чотирьом і така його ковалентність значно більше стійка, ніж два.

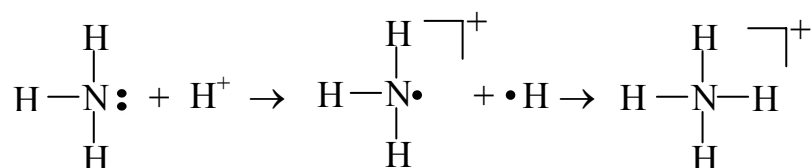
Збудження атомів вимагає енергетичних витрат, які компенсуються енергією, що виділяється при утворенні хімічного зв'язку. Відносно невисокі енергії збудження, які атом може отримати за більш звичайних умов: при не занадто високих температурах і не занадто жорстких випромінюваннях – недостатні для переходу електрона з одного енергетичного рівня на інший. Тому при таких збудженнях перехід електронів можливий тільки на вільні атомні орбіталі іншого підрівня того ж валентного енергетичного рівня.

Контрольне питання. Поясніть, чому галогени Cl, Br, I можуть мати валентні стани 1, 3, 5 і 7. Чому не всі з цих валентностей виявляються у Флуора? Порівняйте також можливі ковалентності аналогів по VI групі: Оксигену і Сульфуру.

Звернемо увагу на те, що утворення ковалентного зв'язку по донорно-акцепторному механізму також можна розглядати як результат енергетичного збудження. Наслідком його є йонізація атома донора D: один із його електронів після розпарювання передається на вільну орбіталь не свого, а іншого атома – акцептора A. Після цього A и D встановлюють (з енергетичним виграшем, що компенсує витрати на йонізацію) хімічний зв'язок по звичайному обмінному механізму



Сказане дозволяє вважати донорно-акцепторний механізм однією з форм реалізації збудженого валентного стану пари атомів. Наприклад, утворення йона амонію можна представити такою схемою:



Приймаючи до уваги можливість утворення ковалентних зв'язків одночасно по обмінному і по донорно-акцепторному механізмам, ковалентність донора можна визначити сумою числа неспарених електронів і числа неподілених електронних пар на валентних орбіталах. Наприклад, Нітроген в йоні амонію виявляє ковалентність, рівну чотирьом: три неспарених електрони і одна електронна пара донора (приклад 8). Ковалентність атома-акцептора аналогічним образом може бути визначена як сума числа неспарених електронів і числа вільних валентних орбіталей. Так, ковалентність Берилію в тетрафтороберилат-йоні дорівнює чотирьом: два неспарених електрони і дві вакантні орбітали в збудженому стані атома Берилію (приклад 3.8).

У переважній більшості комплексних сполук, як і в аніоні $[\text{BeF}_4]^{2-}$, центральні атоми виявляють саме акцепторні властивості. Деякі фахівці наполягають навіть на введенні в саме визначення комплексних сполук акцепторних властивостей центрального атома.

У загальному випадку ковалентність атома визначається числом як неспарених електронів, так і неподілених пар і вільних орбіталей, тобто

загальним числом валентних орбіталей. Для елементів II періоду максимальна ковалентність дорівнює чотирьом. Ковалентність вище чотирьох може здійснюватися при участі *d*- або *f*-орбіталей. Перші з'являються в атомах елементів III періоду, максимальна ковалентність яких може в принципі досягати дев'яти.

Наявність великої кількості валентних орбіталей значно розширює валентні можливості атома. Зокрема, це збільшує можливості промотування електронів при збудженні і прояву максимальної ковалентності, що дорівнює загальному числу валентних електронів. Наприклад, наявність вільних *3d*-орбіталей в атомі Сульфуру, що має в основному стані конфігурацію $3s^23p^4$, забезпечує можливість переходу в збуджені стани з ковалентністю чотири ($3s^23p^33d^1$) і шість ($3s^13p^33d^2$). З іншого боку відсутність *d*-орбіталей позбавляє таких можливостей атом Оксигену – аналога Сульфуру в VI групі.

Особливо широкі можливості для прояву різних валентних станів характерні для *d*-елементів. Хоча найчастіше не всі *d*-орбіталі беруть участь у хімічному зв'язуванні, відомі випадки, коли усі *s*-, *p*- і *d*-орбіталі забезпечують ковалентність дев'ять. Наприклад, атом Рутенію ($5s^14d^7$) при промотуванні двох електронів на вільний підрівень *5p* ($5s^14d^55p^2$) виявляє ковалентність вісім, що дорівнює повному числу його валентних електронів. Така ковалентність спостерігається, зокрема, у тетраоксиді RuO_4 – кристалічній речовині золотаво-жовтого кольору. Але ще одна *5p*-орбіталь Рутенію залишається вільною. Приймаючи на цю орбіталь неподілену пару фосфору, Рутеній виявляє валентність дев'ять у сполуці $\text{RuO}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

3.4.3. Резонанс. Делокалізований зв'язок

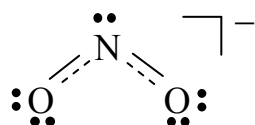
Однією з проблем, що виявляються при складанні льюїсових формул навіть нескладних молекул, є можливість запису декількох альтернативних структур, що розрізняються розташуванням електронів між атомними остовами. Так, для нітрит-йона NO_2^- можна запропонувати такі структури:



Дві структури симетричні: права збігається з лівою після повороту на 180° навколо вертикальної осі. Проблема в тому, що в обох зв'язки Нітрогену з Оксигеном неоднакові: простий і подвійний. А експериментальні дані показують, що обидва

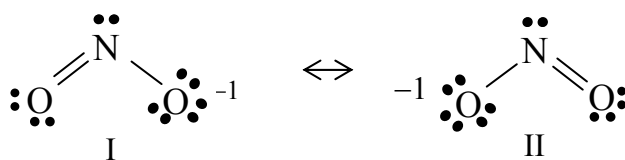
зв'язки абсолютно не розрізняються (наприклад, однакові їхні довжини). Тому жодна з цих формул не дає правильного уявлення про будову йона. Як уперше показав Лайнус Полінг (1928 р.), стан частинки в таких випадках можна описати як *резонанс* альтернативних структур. Реальній структурі відповідає *резонансний гібрид*, у якому як би злиті обидві наведені *резонансні структури* (їх називають також *канонічними формами*). Резонанс не означає, що частинка як би постійно і швидко перестрибує від однієї канонічної структури до іншої. Не тільки розподіл електронів, але й геометрія частинки, усі фізичні й хімічні властивості «накладаються», як би «усереднюються» по всіх альтернативних формах. Резонанс завжди приводить до більш симетричного розподілу зв'язків і зарядів.

Уявлення про будову гібрида можна одержати, наклавши одна на одну дві альтернативні структури (тому метод резонансу називають іноді *методом накладення валентних схем*):



Гібридна структура підкреслює симетрію йона. Вживанням пунктиру вона показує, що кожен зі зв'язків Нітрогену з Оксигеном являється як би проміжним між простим і подвійним. Це означає *делокалізацію зв'язку* – одна електронна пара однаково розподілена по двох зв'язках між трьома, а не двома, атомними ядрами і утворює таким чином *трьохцентровий зв'язок*. Звідси випливає необхідність введення уявлень про дробову кратність зв'язку. У нітрит-йоні три електронних пари розподілені по двох зв'язках, середня кратність яких дорівнює $1\frac{1}{2}$. Симетрія частинки припускає й делокалізацію заряду (вище ми уже відзначали, що електричний заряд відноситься до всієї частинки в цілому).

Часто для умовного представлення резонансних гібридів записують всі альтернативні структури, з'єднуючи їх подвійною стрілкою:



В останньому записі зазначені формальні заряди атомів; у гібриді ФЗ атомів кисню слід вважати однаковими й рівними $-\frac{1}{2}$.

З позицій квантової механіки хвильова функція резонансного гібриду є суперпозицією (накладенням) хвильових функцій окремих резонансних структур:

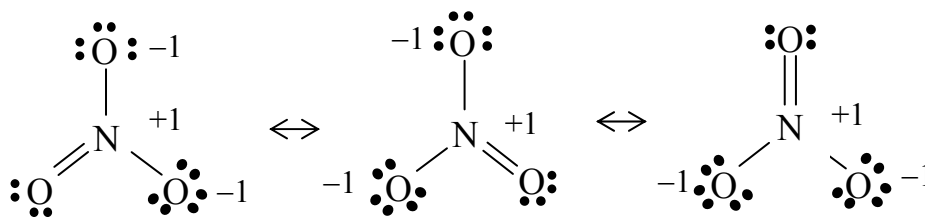
$$\Psi = c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II}$$

Дві зазначені канонічні форми NO_2^- симетричні і слід очікувати їхнього рівного внеску в основний стан. Тому коефіцієнти (вагові множники) у записаній лінійній комбінації рівні: $c_I = c_{II}$.

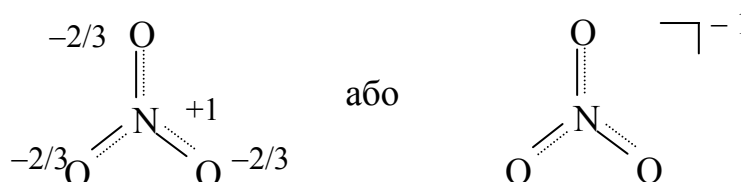
Контрольне питання. Укажіть, які з льюїсових структур у табл.18 слід віднести до резонансних.

Приклад 3.11. Запишіть резонансні структури нітрат-йона NO_3^- . Яка середня кратність зв'язку N – O?

Розв'язання. Усього в частинці $(5 + 3 \times 6 + 1) = 24$ валентних електронів. Для замикання октету навколо Нітрогену (що є обов'язковим для цього елемента другого періоду) один із трьох зв'язків повинен бути подвійним, а 16 електронів, що залишаються, складають неподілені пари при трьох атомах Оксигену. Звідси легко знайти такі три резонансні структури:



Симетрична (накладена) структура резонансного гібриду (без вказівки положень неподілених пар) показана на наступному рисунку.

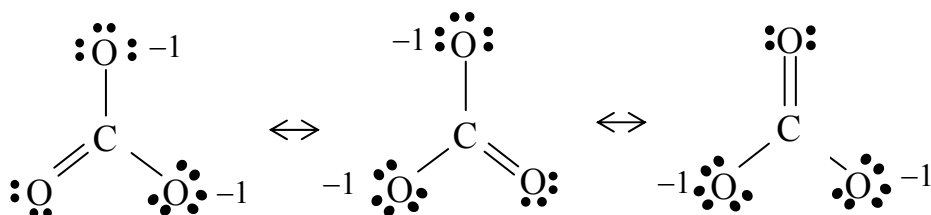


Середня кратність зв'язку Нітроген-Оксиген дорівнює $4/3$, тому що на три симетричні зв'язки приходится чотири зв'язуючі електронні пари. Делокалізований зв'язок охоплює чотири атомних ядра і таким чином служить зразком чотирьохцентрового зв'язку.

Резонанс веде до стабілізації основного стану частинки. Мірою цієї стабілізації є *енергія резонансу* – різниця енергій резонансної форми й основного стану. Енергія резонансу тим вище, чим більше число резонансних структур.

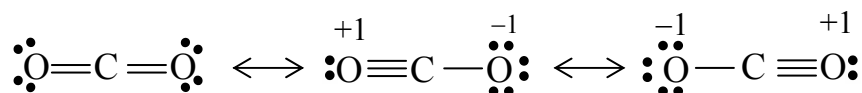
Льюїсові формули *ізоелектронних* (з однаковим числом валентних електронів) частинок з аналогічним порядком з'єднання атомних ядер ідентичні. Це істотно прискорює їх складання й розгляд, у тому числі й для

резонансних структур. Так, карбонат-йон CO_3^{2-} ізоелектронний йону NO_3^- (у кожній із цих частинок по 24 валентних електрона), що дозволяє за аналогією відразу записати його резонансні структури:



Інший приклад у табл.18 становлять озон O_3 і діоксид сірки SO_2 . Вони ізоелектронні нітрит-йону NO_2^- (18 електронів) і, отже, можуть бути представлені аналогічними резонансними схемами.

У сполуках, що включають зв'язки між атомами з істотно різними електронегативностями, може бути помітною також роль резонансних структур йонного типу. Так, будова молекули вуглекислого газу CO_2 описується резонансом таких трьох структур:

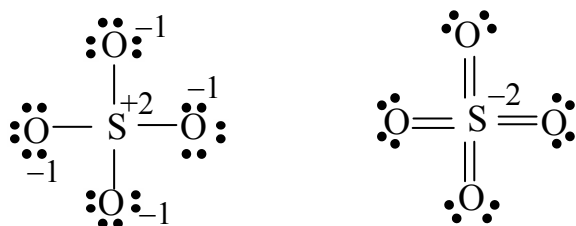


Обґрунтуванням такої схеми служить той факт, що довжина зв'язку між атомами С і О в цій молекулі менше, ніж довжина подвійного зв'язку $\text{C}=\text{O}$. Як уже відзначалося, підвищення формальних зарядів знижує стійкість структури. Тому внески другої і третьої із приведених структур у хвильову функцію гібрида повинні бути рівними між собою, але менше внеску симетричної структури ($c_{\text{II}} = c_{\text{III}} < c_{\text{I}}$).

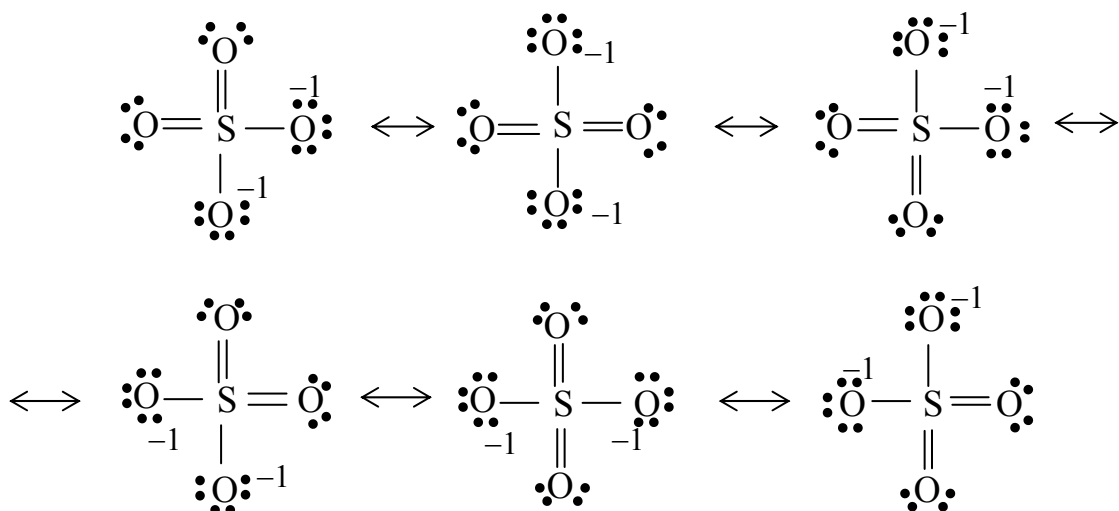
При складанні льюїсових формул, у тому числі і наборів резонансних структур для атомів елементів III і наступних періодів необхідно враховувати не стільки виконання правила октету, скільки вимогу мінімізації формальних зарядів. Структури з величинами ФЗ більше одиниці або з негативними ФЗ на більш електропозитивних атомах настільки енергетично не вигідні, що практично не дають внеску в хвильову функцію гібридного стану.

Приклад 3.12. Укажіть найбільш імовірні резонансні структури сульфат-йона SO_4^{2-} .

Розв'язання. З правилом октету узгоджується симетрична структура з чотирма простими зв'язками навколо центрального атома Сульфуру. Однак великий позитивний формальний заряд на атомі Сульфуру і заряди на всіх чотирьох атомах Оксигену вказують на занадто високу енергію такої структури.



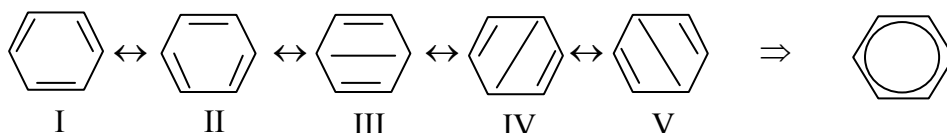
Ще менш імовірною виглядає симетрична структура з чотирма подвійними зв'язками, що приводить до негативного ФЗ (-2) на атомі Сульфуру, не враховуючи оточення його подвійним октетом – шістнадцятьма електронами. Мінімальні ФЗ набувають структури із двома простими і двома подвійними зв'язками центрального атома. Можна вважати, що зв'язок у сульфат-йоні описується резонансом головним чином таких шести структур:



Резонансному гібриду відповідає середня кратність зв'язку, рівна $1\frac{1}{2}$, і середній формальний заряд на атомі кисню – $\frac{1}{2}$, що відповідає відомим рентгеноструктурним і спектроскопічним даним.

Розглянутий приклад показує, що нульовий формальний заряд на центральному атомі відповідає льюїсовій структурі, в якій *ковалентність центрального атома по абсолютній величині дорівнює його ступеню окиснення*. У таких структурах формальні заряди на всіх атомах дорівнюють нулю, якщо частинка нейтральна, або мінімально відрізняються від нульових у зарядженій частинці (йоні). Тому вони відповідають найбільш стійким резонансним структурам. Наприклад, у перхлорат-йона ClO_4^- (як і в інших оксоаніонах EO_4^-) найбільший внесок в основний стан дають чотири резонансні форми з трьома подвійними й одним простим зв'язком центрального атома. Виключенням із цього правила є молекули з центральними атомами елементів II періоду, для яких обов'язковим є виконання правила октету.

Концепції резонансу і делокалізованих зв'язків мають важливе значення в органічній хімії. Класичний приклад становить молекула бензолу C_6H_6 . Як показав Полінг, ця молекула є резонансним гібридом п'яти канонічних форм (нагадаємо, що у скорочених структурних формулах вуглеводнів показують тільки зв'язки між атомами Карбону):



причому хвильова функція основного стану має вид:

$$\Psi = 0,624(\Psi_I + \Psi_{II}) + 0,271(\Psi_{III} + \Psi_{IV} + \Psi_V)$$

Звідси випливає, що основний внесок у гібридний стан вносять *структури Кекуле* I і II і менший внесок – *структури Д'юара* III – V. Усі зв'язки C–C «вирівняні» і носять проміжний, приблизно полуторний, характер. Символом делокалізованого «другого» зв'язку являється кружок у структурній формулі бензолу. Цей делокалізований зв'язок є шестицентровим. Резонанс двох груп еквівалентних структур забезпечує високу симетрію молекули – плоский правильний шестикутник. Саме така електронна структура відповідає за специфічний «ароматичний характер» найважливішого класу органічних сполук.

Приклад 3.13. Розрахуйте енергію резонансу молекули бензолу, якщо середня енергія зв'язку атомів Карбону у C_6H_6 складає 518 кДж/моль.

Розв'язання. Розрахуємо різницю енергій структури Кекуле як визначальної резонансної форми і молекули C_6H_6 як резонансного гібрида. Оскільки шість зв'язків C–H в обох випадках однакові, досить розрахувати різницю енергій зв'язків між атомами кільця.

У структурі Кекуле: $\sum E_{зв} = 3 \cdot E_{зв}(C-C) + 3 \cdot E_{зв}(C=C) = 3 \cdot 348 + 3 \cdot 612 = 2880$ кДж/моль (середні енергії простого і подвійного зв'язків C–C взяті з табл.13).

У резонансному гібриді: $\sum E_{зв} = 6 \cdot E_{зв}(C \approx C) = 6 \cdot 518 = 3108$ кДж/моль.

Оскільки гібрид має більшу суму енергій зв'язку (тобто потрібно затратити більше енергії для його дисоціації на вільні атоми), його енергія нижче енергії структур Кекуле. Ця різниця енергій і дорівнює енергії резонансу: $E_{рез} = 3108 - 2880 = 228$ кДж/моль.

3.5. ГЕОМЕТРІЯ МОЛЕКУЛ. МЕТОД ВІДШТОВХУВАННЯ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ПАР

Відомо, що молекула хлориду берилію BeCl_2 має лінійну будову, а молекула хлориду олова SnCl_2 – вигнута. У молекулі хлориду бору BCl_3 усі чотири атоми лежать в одній площині, а молекула аміаку NH_3 має форму трикутної піраміди. Геометрія молекул відіграє важливу роль у формуванні властивостей речовин. Наприклад, здатність води добре розчиняти йонні сполуки прямо зв'язана з вигнутою формою її молекул. Октанове число бензину залежить від розгалуженості вуглеводневих ланцюгів молекул у його складі. У багатьох органічних молекулах форма визначає їх запах, смак, біологічну і реакційну активність і таке інш. Тут ми зустрічаємося з одним із проявів загального принципу: *властивості речовини залежать не тільки від її хімічного складу, але й будови.*

Дуже багато аспектів геометричної структури молекул можуть бути послідовно пояснені на основі простої теорії, що доповнює льюїсові уявлення про ковалентний зв'язок. Це теорія *відштовхування валентних електронних пар* (ВВЕП), ідеї якої спочатку були висловлені британськими хіміками Невілом Сиджвіком і Гербертом Пауеллом (1940 р.) і в значній мірі розвинуті канадським хіміком Рональдом Гіллеспі (1957 р.).

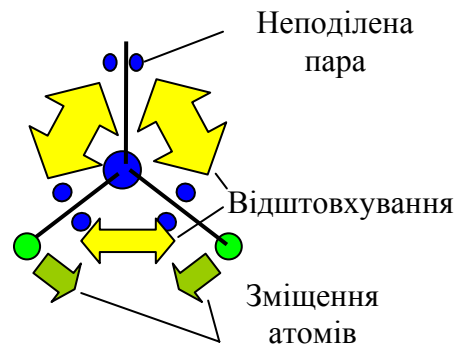


Рис.35. Неподілена пара сильніше відштовхує зв'язуючі пари, що зменшує валентний кут.

Основу методу ВВЕП складає ствердження, що *валентні електронні пари відштовхують одна одну*. Звідси випливає, що *валентні електронні пари, як зв'язуючі, так і неподілені, навколо кожного атома розташовуються на максимальній віддалі одна від одної*, що зводить до мінімуму енергію їх взаємного відштовхування. У такому випадку просторова напрямленість зв'язків полівалентного атома в молекулі диктується положенням його зв'язуючих електронних пар. У свою чергу напрямленість зв'язків атомів визначає валентні кути і геометрію молекули в цілому.

Основні правила методу ВВЕП можна сформулювати в такий спосіб:

1. Електронні пари на валентних орбіталях центрального атома максимально видалені одна від одної в просторі.

2. Сильніше за все відштовхують одна одну неподілені пари, слабкіше – неподілена і зв'язуюча, ще слабкіше – зв'язуючі електронні пари (рис.35).

3. Кратний зв'язок у розрахунках по методу ВВЕРП необхідно трактувати так само як і простий – йому зіставляють лише одну електронну пару. Це зв'язано з тим, що електронні пари подвійного і потрійного зв'язку займають приблизно ту ж частину простору, що й електронна пара простого зв'язку. Однак відштовхування від електронних пар кратного зв'язку сильніше, ніж від простого.

4. З декількох можливих структур з нерівними валентними кутами при центральному атомі (у молекул із формою біпірамід) найбільш стійкою є структура з найменшим числом неподілених пар під кутом 90° до інших пар.

Застосування методу ВВЕРП зручно починати з підрахунку зв'язуючих і неподілених електронних пар центрального атома. Суму зв'язуючих і неподілених електронних пар називають *стеричним числом* (СЧ) атома. Центральний атом будемо позначати А, приєднані атоми – Х, а незв'язуючі електронні пари – Е. Закони стереометрії визначають вид симетричного багатогранника, до вершин якого напрямлені валентні електронні пари при даному стеричному числі (табл.19).

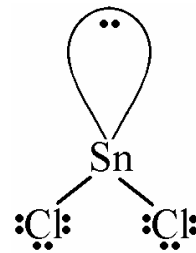
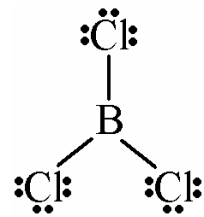
Стеричне число два (AX_2). Таке СЧ для центрального атома можуть складати тільки приєднані атоми, а не неподілені пари. Наприклад, у молекулі хлориду $BeCl_2$ берилій має два валентних електрони і утворює два ковалентні зв'язки з атомами хлору. Максимальне віддалення двох електронних пар один від одного забезпечує лінійне розташування атомів (валентний кут 180°): $Cl - Be - Cl$.

З огляду на трактування кратних зв'язків у теорії ВВЕРП, приходимо до висновку, наприклад, що молекули діоксиду карбону, синильної кислоти і ацетилену теж мають лінійну будову: $O = C = O$, $H - C \equiv N$, $H - C \equiv C - H$.

Стеричне число три. Максимальному взаємному віддаленню трьох електронних пар відповідає плоский правильний трикутник. Валентний кут дорівнює 120° . В залежності від числа неподілених пар центрального атома можливі два випадки.

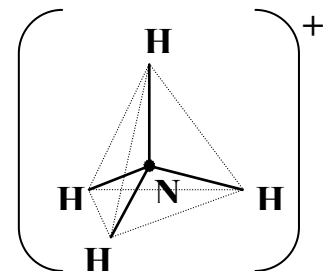
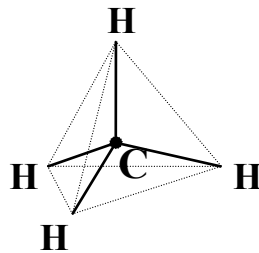
1. У центрального атома немає неподілених пар (AX_3). Прикладом може служити молекула трихлориду бору BCl_3 . Атом Бору має три валентних електрони: $2s \uparrow\downarrow$ $2p \uparrow \square \square$, у збудженому стані $Be^* 2s \uparrow$ $2p \uparrow \uparrow \square$. У цьому випадку СЧ визначається числом приєднаних атомів хлору.

2. *Одна неподілена пара електронів (AX₂E)*. У хлориді стануму (II) SnCl₂ атом Стануму, елемента четвертої групи, має чотири валентних електронів: $5s \uparrow\downarrow 5p \uparrow\uparrow\uparrow$. Неспарені електрони беруть участь в утворенні зв'язків із двома атомами Хлору. Відповідно до правил теорії ВВЕРП дві зв'язуючі і одна неподілена електронна пара спрямовані до вершин правильного трикутника. Молекула має вигнуту кутову будову. Більш сильний відштовхувальний ефект неподіленої пари приводить до того, що валентний кут трохи знижується в порівнянні з правильним кутом у 120°.

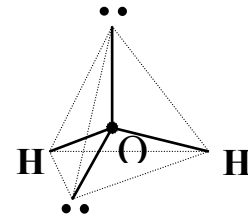
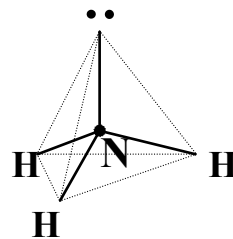


Стеричне число чотири. Прикладами молекул, що мають по чотири електронні пари навколо центрального атома, можуть служити CH₄, NH₄⁺, NH₃ і H₂O. Щоб забезпечити максимальне віддалення між валентними парами, вони розташовуються в напрямках до вершин тетраедра. У залежності від числа неподілених електронних пар навколо центрального атома можливі такі випадки.

1. *Неподілених пар немає (AX₄)*. Саме такими є електронні структури молекули метану CH₄ і йону амонію NH₄⁺. У цих частинках чотири атоми Гідрогену розташовуються у вершинах тетраедра, а центральні атоми Карбону або Нітрогену – в його просторовому центрі. Валентний кут дорівнює правильному тетраедричному – 109,5°.



2. *Одна неподілена пара (AX₃E)*. В молекулі аміаку атом Нітрогену має одну неподілену електронну пару, що займає одну з вершин тетраедра. Молекула має форму



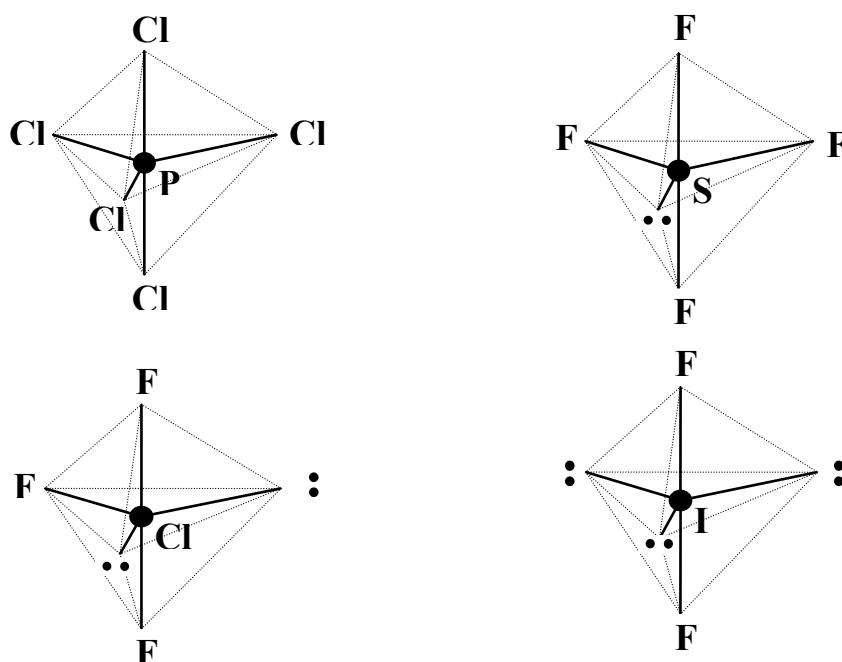
трикутної піраміди, в основі якої знаходяться атоми Гідрогену. Відштовхування між неподіленою і зв'язуючою електронною парою сильніше, ніж між двома зв'язуючими, тому валентні кути менше тетраедричного: $\alpha_{\text{HNN}} = 107,3^\circ$.

3. *Дві неподілені пари (AX₂E₂)*. Атом Оксигену в молекулі води після утворення двох ковалентних зв'язків за рахунок неспарених електронів з

атомами Гідрогену зберігає дві вільні електронні пари. Вони займають дві вершини тетраедра. В двох інших – атоми Гідрогену. Молекула води має кутову будову з валентним кутом ще меншим (порівняно з правильним тетраедричним), ніж у молекулі аміаку, завдяки більш сильному відштовхуванню двох неподілених пар: $\alpha_{\text{HON}} = 104,5^\circ$.

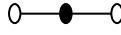
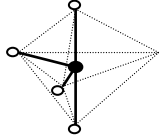
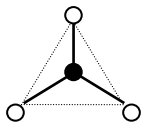
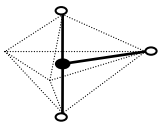

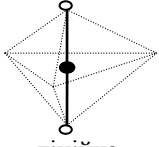
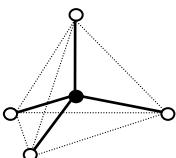
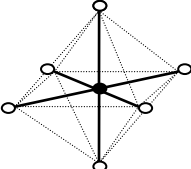

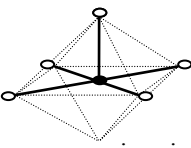
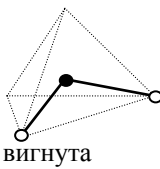

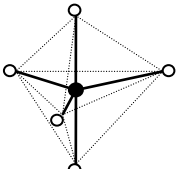
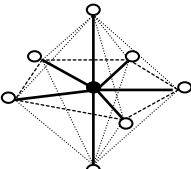
Стеричне число п'ять. Сполуки з числом електронних пар центрального атома більше чотирьох утворюють елементи третього і наступних періодів. П'ять електронних пар розташовуються в напрямках до вершин тригональної біпіраміди (табл.19), а будова самої молекули залежить від числа неподілених електронних пар.

1. *Число неподілених пар дорівнює нулю (AX₅).* Прикладом може служити молекула хлориду фосфору (V) PCl₅. Два атоми Хлору займають так названі аксіальні положення (верхню і нижню вершини біпіраміди) і три – екваторіальні (основу біпіраміди). PCl₅ становить приклад молекули з неоднаковими валентними кутами центрального атома: валентні кути між зв'язками P–Cl в основі біпіраміди дорівнюють 120°, а між вершинами і основою – 90°.



2. *Одна неподілена пара (AX₄E).* Неподілена пара розташовується в екваторіальній площині, оскільки в цьому випадку вона утворює кути в 90° тільки з мінімальним числом – двома парами електронів, а не з трьома, як у випадку її аксіального положення. Відповідно до четвертого правила теорії ВВЕРП це відповідає меншій енергії електронного відштовхування.

Таблиця 19. Основні типи просторової будови молекул

СЧ	Число неподілених пар	Структура молекул	Приклад	СЧ	Число неподілених пар	Структура молекул	Приклад
2	0 (AX ₂)	 лінійна	BeH ₂ , CO ₂	5	1 (AX ₄ E)	 спотворений тетраедр	SF ₄
3	0 (AX ₃)	 плоский трикутник	SO ₃ , BF ₃	5	2 (AX ₃ E ₂)	 Т-подібна	ClF ₃
3	1 (AX ₂ E)	 вигнута	SO ₂ , O ₃	5	3 (AX ₂ E ₃)	 лінійна	I ₃ ⁻ , XeF ₂
4	0 (AX ₄)	 тетраедр	CH ₄ , CF ₄ , SO ₄ ²⁻	6	0 (AX ₆)	 октаедр	SiF ₆ ²⁻ , SF ₆
4	1 (AX ₃ E)	 тригональна піраміда	NH ₃ , PF ₃ , AsCl ₃	6	1 (AX ₅ E)	 квадратна піраміда	IF ₅
4	2 (AX ₂ E ₂)	 вигнута	H ₂ O, H ₂ S, SF ₂	6	2 (AX ₄ E ₂)	 плоский квадрат	XeF ₄
5	0 (AX ₅)	 тригональна біпіраміда	PF ₅ , PCl ₅ , AsF ₅	7	0 (AX ₇)	 пентагональна біпіраміда	IF ₇

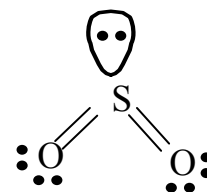
Прикладом є молекула SF_4 (приклад 3.10), в якій центральний атом оточений чотирма зв'язуючими й однією незв'язуючою електронною парою. В результаті молекула приймає форму спотвореного тетраедра.

3. *Дві і три неподілені пари* (AX_3E_2 і AX_2E_3). Як і в попередньому випадку, електронні пари розташовуються в екваторіальній площині. Як наслідок, молекула ClF_3 із двома неподіленими парами центрального атома хлору має спотворену T-подібну будову, а молекула IF_2 із трьома неподіленими парами йоду – лінійна.

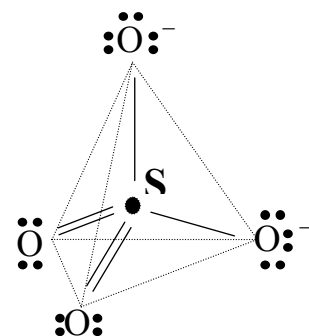
Розглянутих прикладів досить для розуміння ідей теорії ВВЕР. Зі стереометрії ясно, що при $СЧ = 6$ валентні електронні пари розташовуються в напрямках до вершин октаедра, а при $СЧ = 7$ – до вершин п'ятикутової біпіраміди. Узагальнені відомості й приклади просторової будови молекул наведені в табл.19.

Приклад 3.14. Визначіть геометричну будову молекул діоксиду сульфуру, сульфат-, сульфит- і нітрат-йонів, а також етилену.

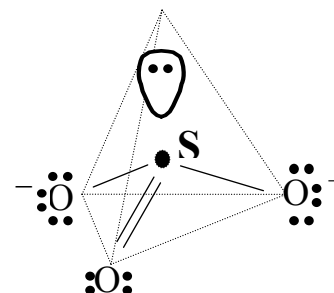
Розв'язання. а) Молекула діоксиду сульфуру SO_2 . В атомі Сульфуру шість валентних електронів. Чотири з них беруть участь в утворенні подвійних зв'язків із двома атомами Оксигену, а одна пара залишається вільною. Стеричне число Сульфуру є три з однією неподіленою парою електронів (AX_2E). Молекула має кутову будову.



б) Сульфат-йон SO_4^{2-} . Усі шість електронів центрального атома беруть участь в утворенні зв'язків з Оксигеном – двох подвійних і двох ординарних (табл.18). $СЧ$ дорівнює 4, неподілених пар у центрального атома немає (AX_4). Сульфат-йон має тетраедричну будову. Оскільки діє правило про облік тільки однієї пари на кратний зв'язок, висновок про форму молекули не залежить від того, яка конкретно резонансна структура розглядається.

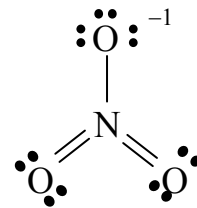


в) Сульфит-йон SO_3^{2-} . В утворенні одного подвійного і двох простих зв'язків центрального атома беруть участь чотири електрони й залишається вільною одна електронна пара (табл.18). $СЧ$ дорівнює 4 (AX_3E) і електронні густини розподіляються по

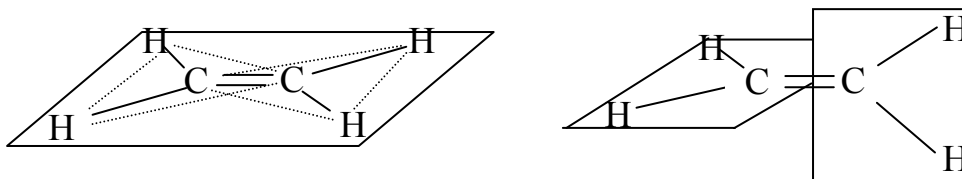


вершинах тетраедра. В одну з вершин спрямована вільна електронна пара й сульфат-йон має форму трикутної піраміди.

г) Нітрат-йон NO_3^- . Усі п'ять валентних електронів Нітрогену беруть участь в утворенні зв'язків із атомами кисню – одного простого і двох подвійних (табл.18). Стеричне і координаційне число азоту дорівнює трьом (AX_3). Тому нітрат-йон має форму плоского трикутника.



д) Молекула етилену C_2H_4 . Кожний із атомів вуглецю має по чотири валентних електрона. По два електрона йде на утворення подвійного зв'язку між атомами Карбону і по одному електрону на утворення ординарних зв'язків із двома атомами Гідрогену. Вільних електронних пар не залишається і стеричне число атомів Карбону дорівнює трьом. Отже, ковалентні зв'язки кожного з атомів Карбону спрямовані до вершин плоского трикутника. Не порушуючи положень теорії ВВЕР, можна представити різні орієнтації цих трикутників друг щодо друга: в одній площині або в різних площинах:



За допомогою тільки принципів методу ВВЕР неможливо зробити вибір на користь однієї зі структур (дійсна будова молекули етилена плоска). У цьому, зокрема, виявляються недоліки методу ВВЕР при його застосуванні до більш складних молекул.

На прикладі молекули етилену розглянемо ще один аспект теорії ВВЕР. Більш сильне відштовхування електронних пар кратного зв'язку виявляється в збільшенні (у порівнянні з 120°) валентного кута $\alpha_{\text{HCC}} = 121,7^\circ$ і зменшенню кута $\alpha_{\text{HCH}} = 116,6^\circ$. З тієї ж причини в молекулі формальдегіду $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ спостерігаються наступні величини валентних кутів: $\alpha_{\text{HCO}} = 122,1^\circ$ і $\alpha_{\text{HCH}} = 115,8^\circ$.

Розглянемо деформації валентних кутів під впливом неподілених пар в екваторіальній площині молекул SF_4 і ClF_3 , структура яких показана в табл.19. Валентний кут α_{FSF} в аксіальній площині зменшується до 173° , а кут α_{FSF} в екваторіальній площині – від ідеального в 120° до $101,5^\circ$. Дві неподілені пари в екваторіальній площині ClF_3 зменшують у порівнянні з ідеальними 90° кут «при вершині T»: $\alpha_{\text{FCl}} = 87,5^\circ$.

Ми бачимо, що для передбачення форми молекул по методу ВВЕП достатньо знати *тільки* число неподілених пар Е і приєднаних атомів Х в формулі AX_pE_q . Кратність зв'язків центрального атома не має вирішального значення. Визначивши стеричне число $СЧ = (p + q)$, можна знайти геометричну форму молекули згідно законам стереометрії (табл.19). На закінчення необхідно врахувати характер спотворень валентних кутів, що викликані неподіленими парами і кратними зв'язками.

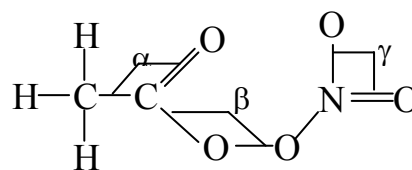
Як і при складанні льюїсових формул, при аналізі форми молекул корисно використовувати такий фактор як ізоелектронність частинок.

Приклад 3.15. Спрогнозуйте форму молекул озону, діоксиду сульфуру й нітрит-йона.

Розв'язання. З льюїсової структури молекули озону (табл.18) випливає така «формула ВВЕП» центрального атома кисню: AX_2E . (У цьому специфічному випадку центральний А і приєднані Х атоми однакові). Отже, два зв'язки і неподілена пара напрямлені до вершин правильного трикутника, а сама молекула O_3 має вигнуту (кутову) форму. Відштовхування неподіленою парою приведе до валентного кута трохи меншому, ніж 120° (експериментальне значення $\alpha_{OOO} = 117^\circ$).

Легко підрахувати, що SO_2 і NO_2^- ізоелектронні молекулі O_3 (у кожній частинці по 18 валентних електронів). Звідси випливає, що вони також мають вигнуту форму з кутом трохи меншим за 120° .

Приклад 3.16. Одним із найбільш шкідливих агентів фотохімічного смогу є пероксоацетилнітрат (ПАН). Оцініть величини валентних кутів, що відзначені грецькими буквами на наведеній структурній схемі ПАН.



Розв'язання. Для атома Карбону при вершині кута α формула ВВЕП має вид AX_3 (у нього три приєднаних атоми і немає неподілених пар). Отже, зв'язки цього атома напрямлені до вершин рівностороннього трикутника. З огляду на більш сильне відштовхування подвійним зв'язком, слід очікувати, що кут α трохи більше 120° .

Атому Оксигену у вершині кута β відповідає формула AX_2E_2 . Дві зв'язуючі й дві незв'язуючі пари напрямлені до вершин тетраедра. Приймаючи до уваги відштовхування двох неподілених пар, робимо висновок, що кут β на

кілька градусів менше правильного тетраедричного ($109,5^\circ$). Він має бути близьким до валентного кута в молекулі води.

З погляду теорії ВВЕРП кут γ , як і кут α , трохи більше 120° . В обох випадках центральний атом має формулу $AХ_3$ і виявляється ефект більш сильного відштовхування подвійним зв'язком.

3.6. ПОЛЯРНІСТЬ ЗВ'ЯЗКУ І ПОЛЯРНІСТЬ МОЛЕКУЛ

Концепції як ковалентного, так і йонного зв'язку, що мають фундаментальне значення для хімічної науки, відповідають (як і всі наукові моделі) лише деяким граничним випадкам в описі реальних явищ. Строго кажучи, жоден хімічний зв'язок не є ні чисто ковалентним, ні чисто йонним. Коли сполуку називають йонною чи ковалентною, мають на увазі, що йонний або ковалентний зв'язок становить для цих сполук добре перше наближення. Переважно йонний або ковалентний характер сполуки залежить від різниці електронегативностей (ЕН) елементів, що входять у його склад (рис.36).

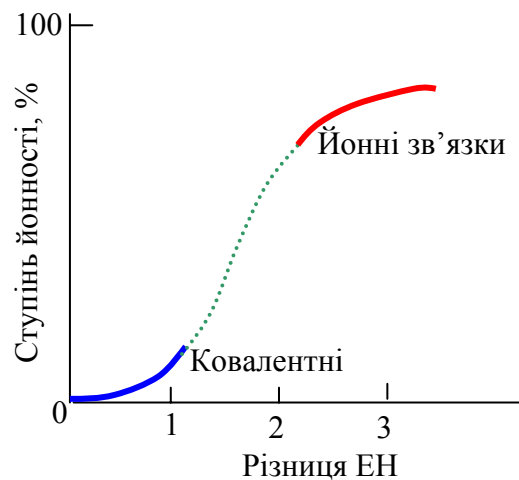


Рис.36. Ступінь йонності хімічного зв'язку зростає з ростом різниці в електронегативності елементів

Розглянемо одноатомний аніон в йонній сполуці. Позитивний заряд катіона, що знаходиться поруч, викликає поляризацію – деформацію сферичної електронної оболонки аніона (рис.37). Як наслідок, якась частина електронної густини втягується в зв'язуючу область між йонами, що рівноцінно зростанню частки ковалентного зв'язування.

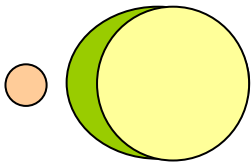


Рис.37. Поляризація аніона

Здатність деформуватися в зовнішнім електричному полі – *поляризованість* – збільшується з ростом розміру йона, тому що зовнішня електронна оболонка на більшій відстані від ядра притягається й утримується ним слабкіше. Навпаки, *поляризуюча дія* йона пропорційна

створюваному їм полю і тому зростає зі збільшенням заряду йона й зменшенням його радіуса. Висока поляризованість характерна для великих аніонів, а сильна поляризуюча дія – для високозарядних катіонів малого радіуса.

У ковалентному зв'язку між атомами з однаковою електронегативністю електронна пара розташовується симетрично щодо обох атомів. Наприклад, $\text{H} : \text{H}$. Центри ваги позитивних і негативних зарядів у молекулі збігаються і такий зв'язок називають *неполярним*. При неоднакових величинах ЕН електрони зв'язуючої пари зміщуються до атома з більшою ЕН. Таке зміщення електронів називають *поляризацією хімічного зв'язку*, а сам зв'язок у такому випадку називають *полярним*. Для прикладу, полярним є зв'язок у молекулі хлороводню: $\text{H}^{\ominus} : \text{Cl}^{\ominus}$. Чим більше різниця ЕН атомів, тим вища полярність зв'язку.

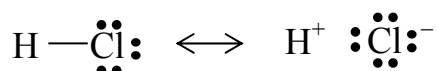
Асиметрія розподілу позитивних і негативних зарядів внаслідок зміщення валентних електронів еквівалентна появі на хімічно зв'язаних атомах деяких ефективних зарядів, що однакові по величині, але протилежні за знаком: $(\text{H}^{+\delta} : \text{Cl}^{-\delta})$. Відстань між зарядами δ дорівнює довжині зв'язку l .

Система з двох однакових зарядів протилежного знака ($\pm q$) на відстані r один від одного у фізиці називається *електричним диполем*. Основною характеристикою диполя, що визначає розподіл електричного поля довкола нього, є *дипольний момент* $\mu = q \cdot r$. Таким чином, ступінь полярності хімічного зв'язку кількісно характеризують величиною його дипольного моменту:

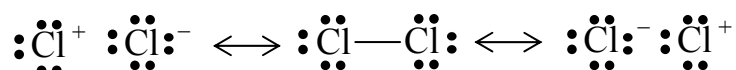
$$\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{l}$$

Дипольний момент – це величина векторна. У хімії часто його приймають напрямленим у бік зміщення електронів – від позитивного заряду до негативного. (У фізиці для вектора μ звичайно вибирають протилежний напрям). З ім'ям датського фізика Петера Дебая зв'язана розповсюджена позасистемна одиниця дипольних моментів мікрочастинок – дебай (D): $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Незвичайна кратність цієї одиниці пояснюється історичними причинами – під час її введення в теоретичній фізиці домінувала система одиниць CGSE; прийняли: $1 \text{ D} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ од. CGSE}$.

Полярний ковалентний зв'язок можна розглядати як резонансний гібрид ідеального ковалентного та ідеального йонного зв'язків:



Ваговий коефіцієнт, з яким у хвильову функцію гібрида входить йонна форма, визначає чисельне значення *ступеня йонності* зв'язку. неполярний зв'язок також постає як гібрид ковалентної і йонних резонансних структур:



Оскільки обидві симетричні йонні структури входять у гібрид із однаковою вагою, дипольний момент дорівнює нулю і зв'язок в цілому неполярний.

Дипольні моменти молекул (табл.20) знаходять з експериментальних вимірів діелектричної проникності речовини або по розщепленню ліній обертальних молекулярних спектрів в електричному полі (ефект Штарка). Приміром, для молекули HCl знайдено: $\mu_{\text{експ}} = 1,07 \text{ D}$.

Знаючи дипольний момент, можна розрахувати ступінь йонності хімічного зв'язку. Приміром, розрахунковий дипольний момент для чисто йонної моделі HCl (заряди йонів одиничні, довжина зв'язку $l = 1,27 \text{ \AA}$) дорівнює $\mu_{\text{йон}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10} / (3,34 \cdot 10^{-30}) = 6,10 \text{ D}$. Співвідношення $\mu_{\text{експ}}$ і $\mu_{\text{йон}}$ становить $1,07:6,10 = 0,175$, що дозволяє вважати ступінь йонності зв'язку H-Cl рівним 17,5%. Іншими словами можна сказати що, ефективні заряди на атомах водню і хлору (в одиницях елементарного заряду) по абсолютній величині становлять 0,175. У табл.20 наведені значення ступеня йонності зв'язків, розраховані по дипольних моментах двоатомних молекул.

Таблиця 20. Дипольні моменти деяких молекул

Молекула	μ, D	Ступінь йонності, %	Молекула	μ, D
HF	1,91	43	H ₂ O	1,85
HCl	1,08	17	NH ₃	1,47
HBr	0,80	12	PH ₃	0,58
HI	0,42	5	AsH ₃	0,20
CO	0,12	1	SbH ₃	0,12
ClF	0,88	11	O ₃	0,53
NaCl	9,00	80	CO ₂	0
CsCl	10,42	74	BF ₃	0

Дипольні моменти зв'язків у дебаях можна *приблизно* розрахувати як різницю електронегативностей елементів за Полінгом:

$$\mu(\text{D}) \approx \text{EN}(\text{B}) - \text{EN}(\text{A})$$

де В – більш електронегативний із двох зв'язаних атомів А і В. Приведена залежність являється емпіричною і дає тільки оцінні результати. Наприклад, $\mu(\text{H-Cl}) \approx \text{EN}(\text{Cl}) - \text{EN}(\text{H}) = 3,2 - 2,2 = 1,0 \text{ D}$.

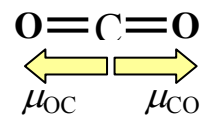
Дипольний момент молекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів усіх її зв'язків. Результат підсумовування залежить від геометрії

молекули. Можливі випадки, коли зв'язки в молекулі полярні, але векторна сума їх дипольних моментів дорівнює нулю і молекула в цілому неполярна.

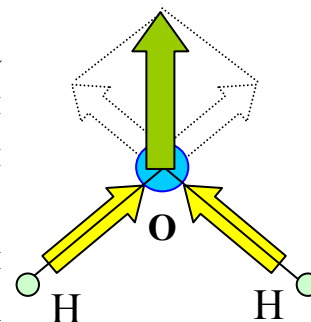
Приклад 3.17. Чи полярні молекули: а) CO_2 ; б) H_2O ?

Розв'язання. а) У молекулі вуглекислого газу зв'язуючі електронні пари зміщені в бік більш електронегативних атомів Оксигену. Молекула є лінійною (клас ВВЕР – AX_2).

Оскільки вектори дипольних моментів однакові за модулем і напрямлені в протилежні сторони, сумарний момент $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\text{OC}} + \vec{\mu}_{\text{CO}} = 0$. Молекула неполярна.



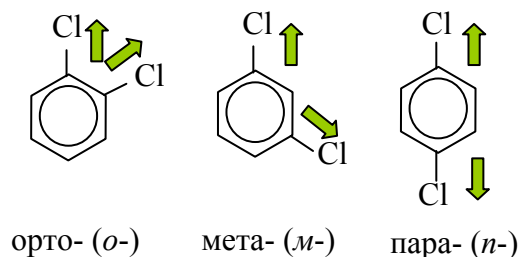
б) Молекула води має кутову будову (AX_2E_2) і, хоча два її зв'язки симетричні, при складанні за правилом паралелограма, вони дають значний сумарний дипольний момент. Таким чином, молекула H_2O є полярною.



У загальному випадку всі молекули з центром симетрії неполярні, тому що дипольні моменти їхніх зв'язків компенсують один одного. Для такої компенсації у молекул із одним центральним атомом наявність центра симетрії не обов'язкова. Так, неполярні молекули класів AX_3 (наприклад, BF_3), AX_4 (CH_4), AX_5 (PCl_5), AX_6 (SF_6) та інш.

Приклад 3.18. Яка з молекул трьох ізомерів дихлорбензолу $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$: орто-, мета- чи пара- неполярна? А яка має найбільший дипольний момент?

Розв'язання. Бензольне кільце центросиметричне і досить розглянути вплив заступників. Заступники в $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ розташовані симетрично і ця молекула неполярна. Молекула $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ має найбільший дипольний момент, тому що два зв'язки $\text{C} - \text{Cl}$ під гострим кутом дають найбільший момент при векторному додаванні.



Контрольне питання. Як спрямований дипольний момент молекули PCl_4F ?

4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Розрахункові методи квантової механіки дають фундаментальне обґрунтування і більш точний опис електронної і геометричної будови молекул порівняно з модельними і наочними уявленнями теорії Льюїса. Щоб описати стан валентних електронів у молекулі, необхідно знайти розв'язок хвильового рівняння Шредінгера для відповідної системи атомних ядер та електронів. Як і для багатоелектронних атомів, такий розв'язок можна знайти лише наближеними методами. Найчастіше в залежності від об'єкту, що розглядають, або поставленої задачі використовують два наближення (що інколи називають теоріями хімічного зв'язку): *метод валентних зв'язків (ВЗ)* і *метод молекулярних орбіталей (МО)*.

Вихідним є положення про те, що при об'єднанні атомів в молекули їх валентні атомні орбіталі перетворюються в молекулярні. У методі МО розглядається утворення багатоцентрових молекулярних орбіталей, що охоплюють будь-яке число, а часто і всі атоми, що входять у молекулу.

У методі ВЗ розглядають утворення двоцентрових молекулярних орбіталей, що охоплюють лише два сусідні атоми; вони відповідають одному простому чи кратному хімічному зв'язку. Теорія валентних зв'язків, або локалізованих електронних пар, базується на положенні, що будь-яка молекула утворюється як система дискретних зв'язків, цілком ізольованих друг від друга. Усі зв'язки розглядаються як повністю локалізовані і їх можна описати як взаємодію пари електронів з двома атомними ядрами.

Метод ВЗ розроблено німецькими фізиками В.Г.Гайтлером і Ф.Лондоном спочатку на прикладі двоатомної молекули водню. Значний вклад в розвиток методу зробив видатний американський вчений Лайнус Полінг.

В основу методу валентних зв'язків покладено такі положення:

1) ковалентний хімічний зв'язок здійснюється двома електронами с протилежно спрямованими (антипаралельними) спінами; такий зв'язок є двоцентровим, оскільки спільна електронна пара належить обом взаємодіючим атомам; електронна структура всієї молекула являє собою сукупність таких двоцентрових зв'язків;

2) ковалентний зв'язок утворюється у напрямку максимального перекривання валентних електронних орбіталей взаємодіючих атомів; зв'язок тим міцніший, чим більшою мірою перекриваються атомні орбіталі.

4.1. Перекривання атомних орбіталей при утворенні валентних зв'язків

Утворення двоцентрових молекулярних орбіталей розглядається як результат перекривання (часткового накладення) атомних орбіталей (АО) при зближенні двох сполучаємих атомів і усупільненні електронної пари як по обмінному, так і по донорно-акцепторному механізмі.

Наприклад, при утворенні молекули водню перекриваються сферичні $1s$ орбіталі двох атомів Гідрогену (рис.38). Підвищена електронна густина в зоні перекривання орбіталей створює силу притягнення двох сусідніх атомних ядер. Ця сила й здійснює хімічний зв'язок.

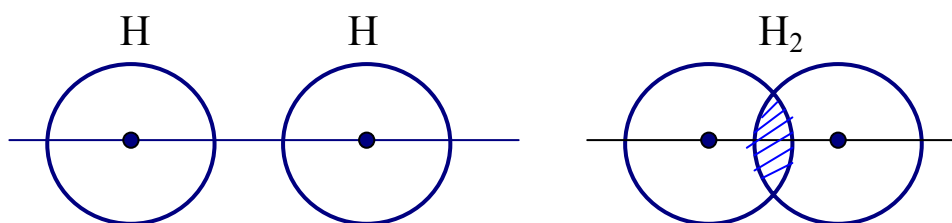


Рис.38. Перекривання атомних орбіталей $1s$ при утворенні молекули водню

На схемі зону перекривання атомних орбіталей заштриховано. При зближенні атомів вона спочатку збільшується, при цьому потенційна енергія взаємодіючих атомів зменшується, а міцність хімічного зв'язку зростає. При подальшому зближенні атомів починають переважати сили відштовхування позитивно заряджених ядер, і потенційна енергія системи підвищується. Оптимальна зона перекривання відповідає максимальній енергії хімічного зв'язку, мінімальній потенційній енергії системи і певній довжині зв'язку.

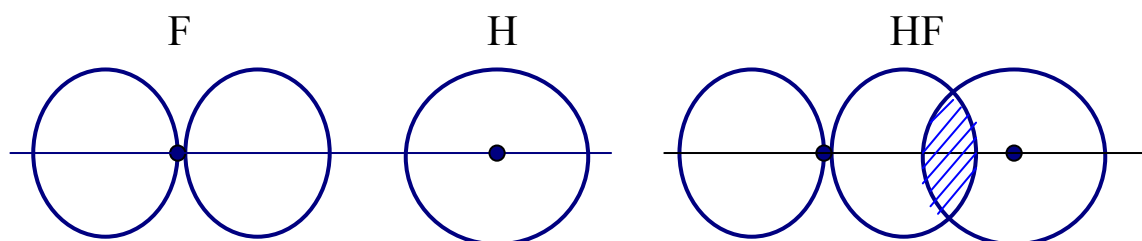


Рис.39. Утворення зв'язку при перекриванні $1s$ і $2p$ орбіталей в молекулі HF

На рис.39 показано перекривання атомних орбіталей $2p_x$ і $1s$, що відбувається, наприклад, при утворенні молекули HF.

Метод валентних зв'язків дозволяє на точній математичній основі обґрунтувати основні властивості ковалентних зв'язків: їх *насиченість*, *напрявленість* та *поляризованість*. Насиченість – здатність атома утворювати строго визначене, а не довільне число ковалентних зв'язків – визначається числом валентних орбіталей, що перекриваються при сполученні атомів, а спрявленість ковалентних зв'язків впливає з орієнтації таких орбіталей. Ковалентний зв'язок стає полярним внаслідок зміщенні зв'язуючої електронної пари у бік більш електронегативного із сполучених атомів.

У наведених прикладах перекривання атомних орбіталей відбувається вздовж ліній зв'язку, що сполучають ядра атомів. Ковалентні зв'язки такого типу є в усіх без винятку молекулах. Вони характеризуються циліндричною симетрією відносно ліній зв'язку і називаються σ -зв'язками (сигма-зв'язок).

За способом перекривання АО і симетрією двоцентрових молекулярних орбіталей, що утворюються, розрізняють також π - і δ -зв'язки (табл.21). У випадку π -зв'язку, зона перекривання лежить у площині, що проходить через вісь зв'язку (лінію, що з'єднує ядра атомів), по обидві сторони від неї. Такий зв'язок може бути встановлений тільки після σ -зв'язування даної пари атомів.

Енергетично π -зв'язок менш вигідний порівнянно з σ -зв'язком, тому що перекривання орбіталей зовні менш ефективно, ніж по осі зв'язку. δ -Зв'язок утворюється при перекриванні всіх чотирьох пелюстків d -орбіталей і зустрічається нечасто (наприклад, при зв'язуванні двох атомів Ренію).

Позначення σ , π і δ походять від позначень атомних орбіталей s , p і d ; вони є грецькими еквівалентами зазначених латинських букв. Якщо дивитися уздовж осі зв'язку, то симетрія молекулярних орбіталей σ , π і δ така ж, як і атомних s , p і d відповідно. Якщо не приймати до уваги знаки хвильової функції, π -зв'язок має вісь симетрії другого порядку, а δ -зв'язок – четвертого.

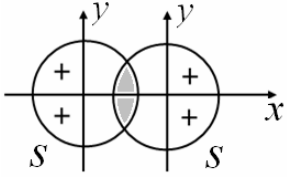
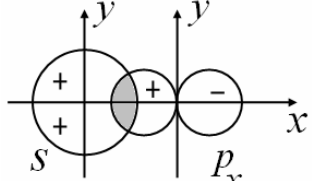
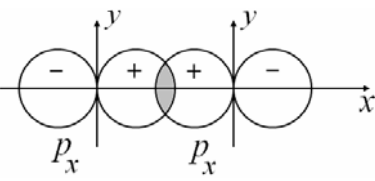
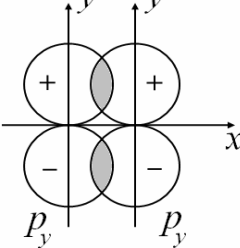
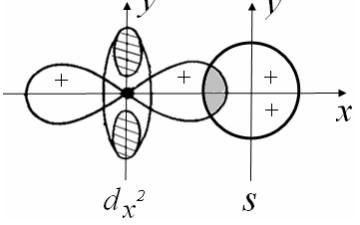
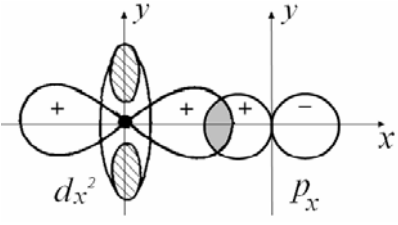
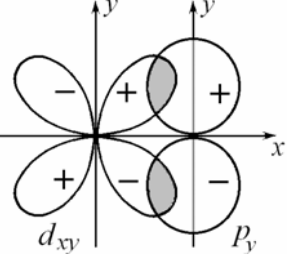
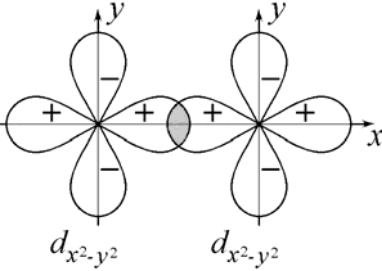
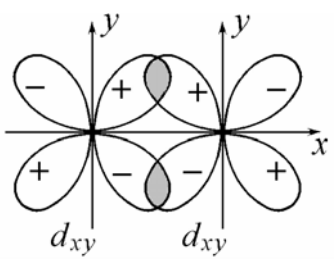
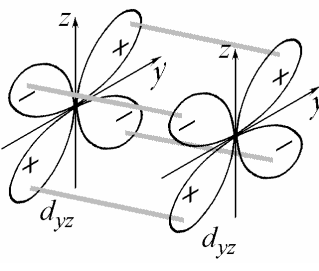
В рамках методу ВЗ аналіз утворення хімічного зв'язку можна проводити в такій послідовності:

а) запишіть короткі електронні формули атомів, що входять до складу молекули;

б) зобразіть графічні схеми валентних орбіталей і визначіть, які з них беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків за обмінним або донорно-акцепторним механізмом;

в) покажіть схему перекривання АО з урахуванням їхньої геометричної форми та орієнтації у просторі;

Таблиця 21. Перекривання атомних орбіталей і типи хімічних зв'язків

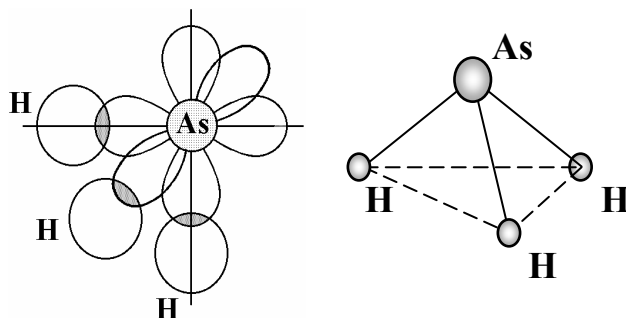
σ-ЗВ'ЯЗОК	π- ЗВ'ЯЗОК	δ- ЗВ'ЯЗОК
		
		
		
		
		
		

в) Як видно з електронної формули і графічної схеми валентної оболонки:

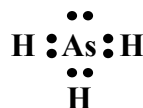
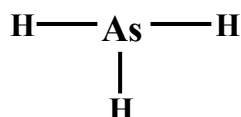


атом Арсену утворює хімічні зв'язки за рахунок перекривання усіх трьох його p -орбіталей з s -орбіталами трьох атомів Гідрогену.

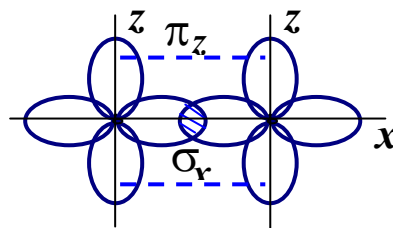
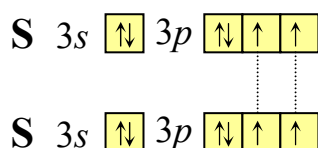
Молекула AsH_3 має форму тригранної піраміди з кутами при вершині $\alpha(\text{H-As-H})$ близькими до 90° . За експериментальними даними цей кут дорівнює 92° , він трохи збільшується через взаємне відштовхування зв'язуючих електронних пар.



Структурна і Льюїсова формули молекули такі:



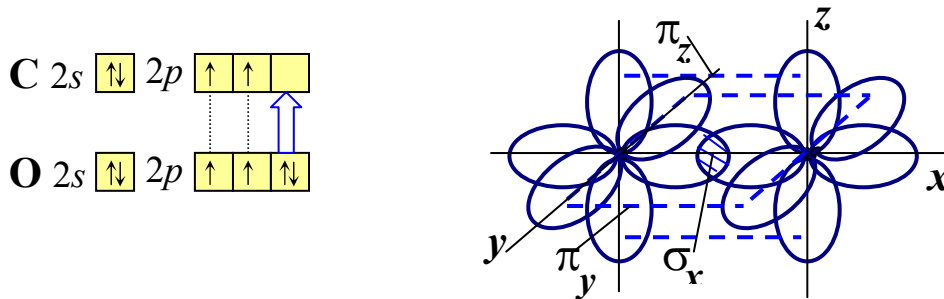
г) У розглянутих досі прикладах усі ковалентні зв'язки були прості (одинарні). Атоми Сульфуру мають по два неспарених електрона на p -орбіталах і в молекулі S_2 між ними встановлюється подвійний зв'язок:



p_x -Орбіталі двох атомів Сульфуру перекриваються по осі молекули і дають σ -зв'язок, а орбіталі p_z , що спрямовані вертикально, перекриваються в двох зонах поза міжцентровою лінією, утворюючи π -зв'язок. π -Зв'язки завжди утворюються після σ -зв'язків при встановленні кратних зв'язків. Структурна і Льюїсова формули молекули: $\text{S} = \text{S}$ або $\cdot\cdot\text{S}::\text{S}::\cdot\cdot$.

д) У стаціонарному стані дві p -орбіталі атома Карбону містять неспарені електрони, третя p -орбіталь вакантна. У атома Оксигену також дві одноелектронні p -орбіталі. Перекриваючись з двома одноелектронними орбіталами Карбону, вони встановлюють два зв'язки, один σ - і другий π -Електронна пара на третій p -орбіталі атома Оксигену і вакантна орбіталь

Карбону утворюють ще один π -зв'язок по донорно-акцепторному механізму. Таким чином, усі три p -орбіталі двох атомів перекриваються, щоб утворити потрійний ковалентний зв'язок: $\text{C} \equiv \text{O}$ або $:\text{C}:::\text{O}:$.



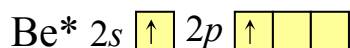
Контрольне питання. Зобразіть графічно схему перекривання атомних орбіталей у молекулі азоту N_2 . Якій із розглянутих ізоелектронна ця молекула?

4.2. Гібридизация атомних орбіталей

Просторову будову багатьох молекул неможливо пояснити перекриванням атомних орбіталей у незмінному виді. Наприклад, існують молекули з розгорненими валентними кутами 180° біля центрального атома (CO_2 , C_2H_2 , BeCl_2 , N_2O), а також з кутами близькими до 120° (O_3 , C_2H_4 , SO_2 , BF_3 , NO_3^-) або 109° (CH_4 , NH_3 , H_2O , NH_4^+). Такі валентні кути ніяк не можна зв'язати з геометрією вихідних АО. Пояснюють ці факти *гібридизацією* – особливим способом збудження орбіталей центрального атома.

Гібридизація полягає у виникненні енергетично рівноцінних і розташованих симетрично у просторі орбіталей при утворенні хімічного зв'язку з початково нееквівалентних атомних орбіталей на різних енергетичних підрівнях і отже неоднакових за формою, симетрією та орієнтацією.

Наприклад, у збудженому стані атом Берилію має дві одноелектронні валентні орбіталі:



З експериментальних спостережень відомо, що обидва зв'язки, утворені атомом Берилію у молекулі BeCl_2 рівноцінні, а валентний кут складає 180° . Це пояснюють тим, що при утворенні молекули електронні густини двох різних за формою і енергією орбіталей s - і p - змішуються і утворюють дві рівноцінні гібридні sp -орбіталі. Їх результуючі хвильові функції виникають внаслідок

лінійної суперпозиції (накладання) вихідних атомних хвильових функції. Математично суперпозиція відповідає додаванню або відніманню вихідних орбіталей:

$$\psi_{sp1} = (\psi_s + \psi_p)/\sqrt{2} \quad \text{і} \quad \psi_{sp2} = (\psi_s - \psi_p)/\sqrt{2}$$

Такі лінійні операції дають дві нові sp -гібридні орбіталі витягнуті під кутом 180° одна до одної (рис.40).

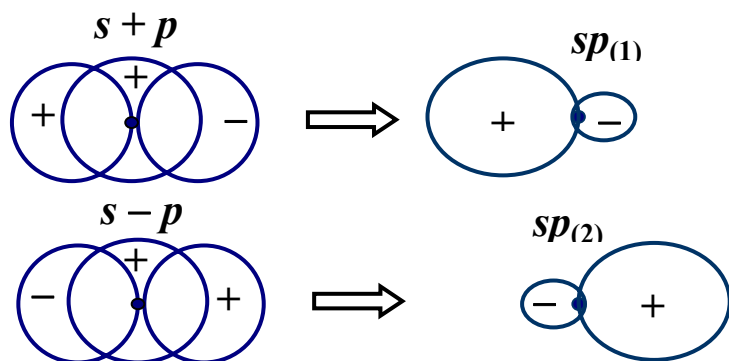


Рис.40. Схема утворення sp -гібридизованих орбіталей

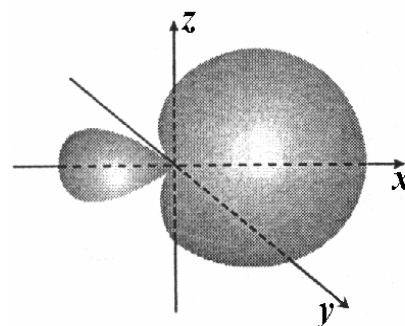


Рис.41. Форма sp -орбіталі

Кутова залежність волнових функцій sp -орбіталей має вид:

$$\Psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} (1 \pm \sqrt{3} \cos \theta)$$

що дає просторову граничну форму наведену на рис.41.

Завдяки своїй витягнутій формі і симетрії гібридні орбіталі здатні до більшого ступеня перекривання з валентними орбіталями інших атомів. Це дає значний енергетичний вииграш при утворенні зв'язків атомів із гібридизованими орбіталями. У молекулі BeCl_2 перекривання sp -орбіталей Be з p -орбіталями атомів Хлору приводить до лінійної форми молекули (рис.42).

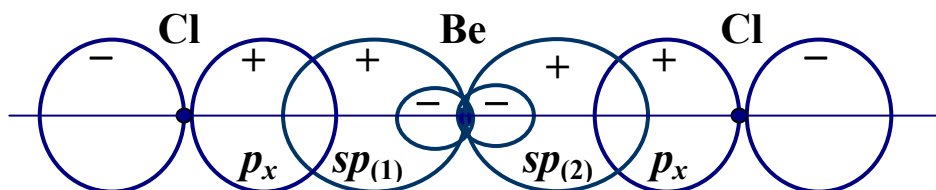




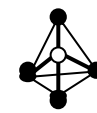





Рис.42. Перекривання гібридизованих sp -орбіталей атома Берилію в молекулі BeCl_2

Гібридизуються валентні атомні орбіталі з неспареними електронами або неподіленими електронними парами, що утворюють прості зв'язки. Типи гібридизації і просторова будова деяких молекул, що утворюються при перекриванні гібридизованих АО наведені в табл.22. Симетрія таких молекул

обумовлюється симетрією гібридизованих орбіталей. Помітимо, що вимога симетричного взаємного розташування гібридизованих орбіталей дає результат, що є еквівалентним висновкам теорії відштовхування валентних електронних пар (ВВЕП).

Таблиця 22. Типи гібридизації і просторова будова молекул

Гібридизація	Конфігурація и валентний кут при центральному атомі	Приклад і форма
sp	Лінійна, 180°	$HgCl_2$ 
sp^2	Плоска тригональна, 120°	BCl_3 
sp^3	Кутова, $\sim 109^\circ$	H_2O 
	Тригональна піраміда, $\sim 109^\circ$	NH_3 
	Тетраедрична, $109^\circ 28'$	CCl_4 
dsp^2	Плоска квадратна, 90°	$[AuCl_4]^-$ 
dsp^3	Тригональна біпіраміда, 90° і 120°	PCl_5 
d^2sp^3	Октаедрична, 90°	$[PtCl_6]^{2-}$ 

Гібридизація атомних орбіталей вимагає енергетичних затрат. На рис.43 показана енергетична схема збудження й гібридизації атома Карбону. На збудження атома до чотиривалентного стану $2s^1 2p^3$ затрачається енергія 405 кДж/моль, а на гібридизацію додатково затрачається 255 кДж/моль. Таким чином, енергія sp^3 гібридизованих орбіталей на 660 кДж/моль вища за енергію незбудженого атома Карбону. Але ці досить значні енергозатрати з надлишком перекриваються екзотермічним ефектом утворення хімічних зв'язків за участю гібридизованих орбіталей, як це показано на рис.43 на прикладі молекули метану CH_4 .

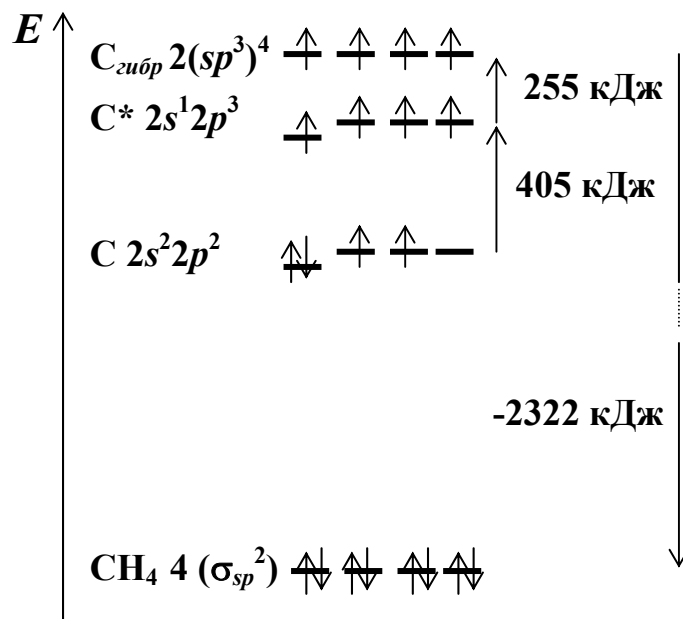
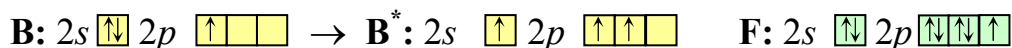


Рис.43. Енергетична схема збудження і гібридизації атома Карбону при утворенні хімічних зв'язків в молекулі метану CH_4

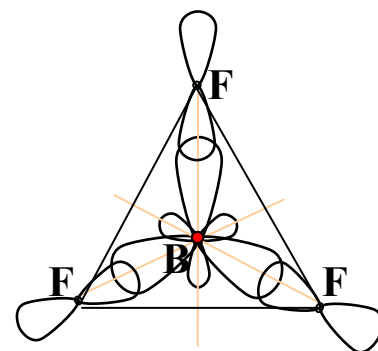
Розглянемо докладніше на прикладах виникнення і перекривання гібридизованих орбіталей при утворенні хімічних зв'язків у молекулах.

Приклад 4.2. Опишіть утворення ковалентних зв'язків і визначіть просторову структуру таких молекул: а) BF_3 ; б) CH_4 ; в) NH_3 ; г) H_2O ; д) $[\text{AuCl}_4]^-$.

Розв'язання. а) Після переходу атома Бору в збуджений валентний стан:



в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь одна s - і дві p -орбіталі, що дають три sp^2 -гібридних АО. Атоми Фтору надають для утворення зв'язків $2p$ -орбіталі з неспареними електронами. Перекривання АО з утворенням σ -зв'язків приводить до виникнення плоскої молекули з осями зв'язків, напрямлених до вершин правильного трикутника.



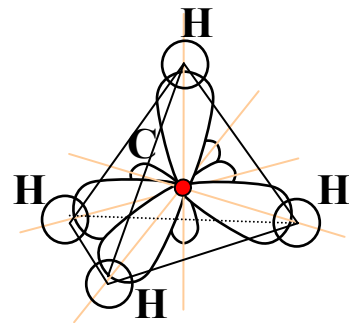
б) Записуємо електронні конфігурації атома Карбону в основному і збудженому стані, а також атома водню:



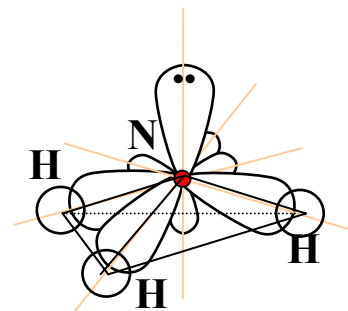
Збуджений атом Карбону утворить чотири ковалентні зв'язки за участю однієї s - і трьох p -орбіталей, що зміщуються в sp^3 -гібридні АО, напрямлені до

вершин тетраедра. З ними перекриваються s -орбітали чотирьох атомів Гідрогену. Валентний кут – неспотворений тетраедричний: $\alpha(\text{H-C-H}) = 109,5^\circ$.

в) В атомі Нітрогену валентна оболонка містить чотири атомних орбіталі: одну s - з неподіленою електронною парою і три p -орбіталі з неспареними електронами.



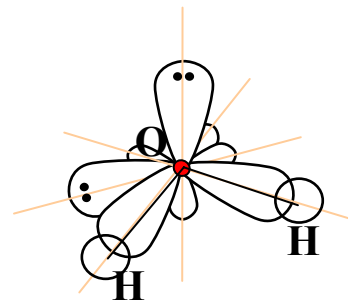
Усі чотири ці орбіталі зазнають гібридизації sp^3 . Одна з чотирьох гібридних АО зайнята неподіленою електронною парою, а три інших перекриваються з s -орбітальми атомів Гідрогену й утворюють три σ -зв'язки. Форма молекули – тригональна піраміда. Валентний кут – тетраедричний, але деформований відштовхуванням неподіленої електронної пари. За експериментальними даними $\alpha(\text{H-N-H}) = 107,5^\circ$.



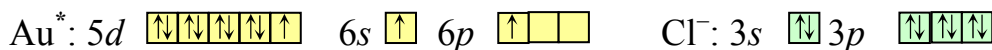
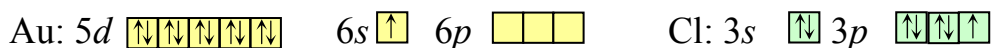
г) Згідно з електронними формулами



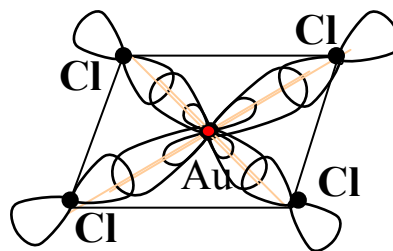
валентна оболонка атома Оксигену містить одну s -, одну p -орбіталь з неподіленими електронними парами й дві p -орбіталі з неспареними електронами. Усі вони гібридизуються і чотири гібридні sp^3 орбіталі спрямовані до вершин тетраедра. Дві з них зайняті неподіленими парами, а дві інші перекриваються з s -орбітальми атомів Гідрогену. Трьохатомна молекула, що утворюється, має кутову будову. Тетраедричний валентний кут спотворюється через відштовхування двома неподіленими електронними парами: $\alpha(\text{H-O-H}) = 104,5^\circ$.



д) Будову іона $[\text{AuCl}_4]^-$ зручно розглядати як утворену зв'язками атома Ауруму з трьома атомами Cl і одним іоном Cl^- :



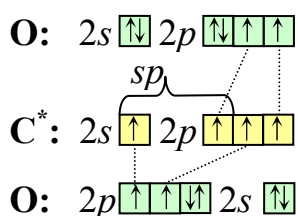
Атоми Хлору утворюють ковалентні зв'язки за рахунок p -орбіталей із неспареними електронами. Для утворення цих зв'язків атом Ауруму повинний мати три неспарених електронів. Цей стан реалізується в збудженому атомі Au^* . Іон Хлору не має неспарених електронів й утворює ковалентний зв'язок як донор за донорно-акцепторним механізмом. Для формування цього зв'язку атом Ауруму (акцептор) надає вільну $6p$ -орбіталь. Отже, в атома Ауруму в утворенні чотирьох ковалентних зв'язків беруть участь одна d -, одна s - і дві p -орбіталі, що відповідає типу гібридизації dsp^2 із квадратною координацією центрального атома.



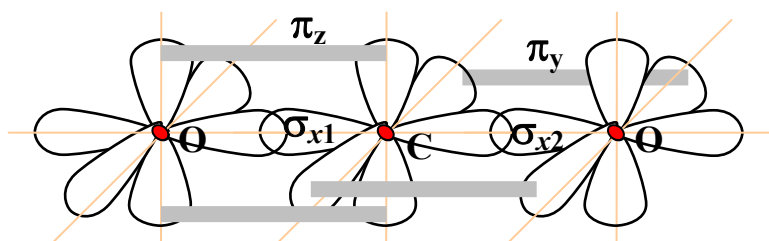
Орбіталі, що перекриваються при утворенні π -, а також δ -зв'язків в молекулах із кратними зв'язками, не зазнають гібридизації. У той же час додаткове перекривання орбіталей в π -зв'язках стабілізує стан гібридизації орбіталей, що утворюють σ -зв'язки.

Приклад 4.3. Розгляньте утворення ковалентних зв'язків і просторову будову молекул: а) CO_2 ; б) C_2H_4 .

Розв'язання. а) Кожний з атомів Оксигену за рахунок своїх одноелектронних орбіталей утворить по два ковалентні зв'язки, а центральний атом Карбону – чотири:

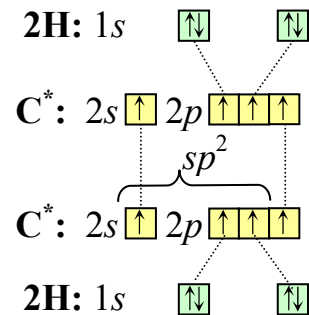


Гібридизації підлягають лише дві орбіталі, що утворюють σ -зв'язки, отже тип гібридизації атома вуглецю – sp . Тим визначається валентний кут у молекулі: $\alpha(O-C-O) = 180^\circ$. Дві p -орбіталі Карбону перекриваються з p -орбіталями двох атомів Оксигену й утворюють два π -зв'язки, максимумами перекривання орбіталей яких знаходяться у двох взаємно перпендикулярних площинах, що проходять через осі z та y . Молекула вуглекислого газу лінійна.

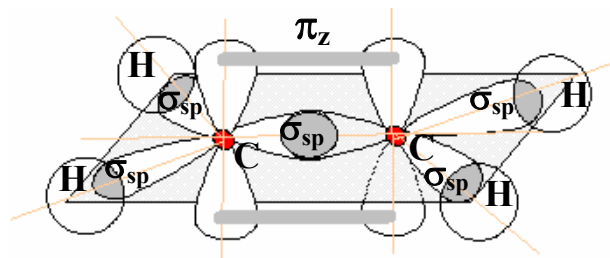


б) У молекулі етилену C_2H_4 кожний із атомів Карбону утворює σ -зв'язки з двома кінцевими атомами Гідрогену. Це залишає по дві орбіталі, s - і p -, на формування подвійного зв'язку (один σ - і один π -) між атомами Карбону.

Гібридизуються орбіталі, що утворюють σ -зв'язки. Отже, тип гібридизації sp^2 . Осі негібридизованих орбіталей p_z перпендикулярні тій площині, у якій лежать орбіталі гібридизовані, оскільки три атомні p -орбіталі взаємно перпендикулярні. Це означає, що два координаційні трикутники атомів вуглецю лежать в одній площині і вся молекула етилену плоска.



Помітимо, що цей висновок також не можна одержати методом ВВЕП. Валентний кут $\alpha(H-C-H)$ трошки менший 120° за рахунок більш значного відштовхування зв'язуючих пар від електронної густини подвійного зв'язку.



Контрольне питання. Опишіть з позицій методу ВЗ розташування зв'язків у молекулі C_2H_2 . Яку вона має форму?

Стійкий стан гібридизації виникає за умовою енергетичної близькості та достатньої електронної густини орбіталей, які гібридизуються. Необхідним є також достатній ступінь перекривання з орбіталями атомів, що вступають з даним атомом у хімічний зв'язок.

Різниця між енергіями p - і s -підрівнів у кожному періоді зростає зі збільшенням номера групи, внаслідок чого стабільність гібридизації s - і p -орбіталей зменшується. Саме цим можна пояснити, наприклад, зменшення стійкості тетраедричних молекулярних іонів із sp^3 -гібридизованим центральним атомом у такому ряду: $SiO_4^{4-} - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} - ClO_4^-$.

У групах періодичної системи різниця між енергіями np - і ns -підрівнів атомів зменшується в міру збільшення номера періода n . Однак ще більше значення має зменшення електронної густини орбіталей в міру збільшення атомних радіусів. Внаслідок цього здатність атома до гібридизації s - і p -

орбіталей зменшується. Для ілюстрації у табл.23 наведені дані про властивості водневих сполук елементів V та VI груп.

Таблиця 23. Характеристика зв'язку у молекулах водневих сполук

Сполуки елементів VI групи				
Молекула	H₂O	H₂S	H₂Se	H₂Te
Енергія зв'язку, кДж/моль	463	347	276	238
Довжина зв'язку, Å	0,96	1,33	1,46	1,69
Валентний кут, град	104,5	92,2	91,0	90
Сполуки елементів V групи				
Молекула	NH₃	PH₃	AsH₃	SbH₃
Енергія зв'язку, кДж/моль	380	323	281	256
Довжина зв'язку, Å	1,02	1,44	1,52	1,71
Валентний кут, град	107,5	93,3	92	91

В молекулах води і аміаку – водневих сполук елементів другого періоду – валентний кут близький до тетраедричного, але у всіх інших молекулах він лише трохи перевищує 90°. Отже sp^3 -гібридизація спостерігається лише у атомів елементів другого періоду, атоми елементів усіх інших періодів утворюють водневі сполуки перекриванням негібридизованих p -орбіталей. Наслідком зменшення електронної густини валентних орбіталей пояснюється і зниження енергії зв'язку зі зростанням номера періоду.

Звернемо увагу, що з точки зору теорії відштовхування валентних електронних пар Гіллеспі обидва вказані ряди молекул мають мати однотипну за симетрією структуру, бо в кожному з них стеричне число центрального атома однаково: $AХ_2E_2$ або $AХ_3E$. Цей приклад ілюструє обмеженість методу ВВЕП порівняно з методом ВЗ.

На здатність до гібридизації та її стабільність значною мірою впливає також наявність d -, а іноді й f -орбіталей, що можуть приймати участь в утворенні інших типів гібридизації, або створюють додаткові π -зв'язки, що збільшує стійкість стану гібридизації.

Для елементів другого періоду характерними типами гібридизації є sp , sp^2 , sp^3 ; у третьому і четвертому періодах – sp^3 , dsp^3 , d^2sp^3 ; для атомів елементів п'ятого та шостого періодів характернішим стає гібридизація ще більшого числа орбіталей: шести (sp^3d^2), восьми (sp^2d^5) або навіть дев'яти (sp^3d^5).

5. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Цілий ряд фактів, що стосуються будови молекул, важко або неможливо пояснити тільки на основі методу ВЗ. Вивчення властивостей таких симетричних молекул і йонів як C_6H_6 , NO_3^- , SO_4^{2-} приводить до уявлень про делокалізований зв'язок, що становлять пряму протилежність до основної ідеї методу ВЗ про локалізовану зв'язуючу електронну пару. Прикладом недостатності методу ВЗ є також сполука бору диборан B_2H_6 . Уперше його одержав німецький хімік Альфред Шток (1912) дією кислоти на борид магнію Mg_3B_2 . З позицій методу ВЗ проблема з дибораном полягає у тому, що в молекулі є 12 валентних електронів, але для її утворення потрібно як мінімум 7 зв'язків. Двох електронів не вистачає навіть для цього мінімуму. Диборан являє приклад електрон-дефіцитних сполук, у молекулах яких просто не вистачає електронів, щоб приписати їм яку-небудь валентну структуру у дусі методу ВЗ. Прикладом іншого роду є парамагнетизм двоатомної молекули кисню. Парамагнетизм – властивість речовини підсилювати зовнішнє магнітне поле – зв'язаний з наявністю неспарених електронів. У молекулі кисню $\cdot\ddot{O}::\ddot{O}\cdot$ з погляду методу ВЗ всі електрони спарені, що залишає незрозумілим виникнення в неї парамагнетизму.

Труднощі виникають і при спробі пояснити на основі методу ВЗ зміну енергії зв'язку у випадку іонізації деяких молекул. Наприклад, відривання електрона від молекули F_2 з утворенням молекулярного іона F_2^+ не зменшує, а подвоює енергію зв'язку зі 159 до 318 кДж/моль. При іонізації молекули кисню енергія зв'язку також зростає з 498,4 до 642,8 кДж/моль. У той же час утворення іона N_2^+ супроводжується зменшенням енергії зв'язку з 945,3 до 842,7 кДж/моль. Ці й інші факти знаходять послідовне пояснення в рамках *методу молекулярних орбіталей* (МО).

5.1. Основи методу МО

Метод МО виглядає природним узагальненням підходу, заснованого на розгляді атомних орбіталей електрона в багатоелектронному атомі. В обох випадках виходять з *орбітального наближення*, у якому приймається, що

хвильова функція N електронів у молекулі розділяється на добуток N співмножників – одноелектронних хвильових функцій:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1) \cdot \psi(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi(\mathbf{r}_N)$$

Цей вираз потрібно розуміти так, що електрон 1 описується хвильовою функцією $\psi(\mathbf{r}_1)$, електрон 2 – $\psi(\mathbf{r}_2)$ і т.д. Ці одноелектронні хвильові функції і являють собою *молекулярні орбіталі* (МО) електронів. Як у полі одного атомного ядра існують різні електронні стани, що називають атомними орбіталями, точно так у рамках такого наближення в полі декількох атомних ядер, що складають молекулу, існують електронні стани, що називаються молекулярними орбіталями. Кожна молекулярна орбіталь характеризується своїм набором квантових чисел, що відбивають властивості електрона в даному енергетичному стані.

Наступне наближення випливає з уявлення про те, що коли електрон знаходиться поблизу ядра одного з атомів у молекулі, його хвильова функція повинна бути дуже близької до атомної орбіталі (АО) цього атома. Припускають, що можна одержати наближення МО накладенням (аналогічним інтерференції хвиль) АО кожного атома. Таке наближення називається МО ЛКАО: *молекулярна орбіталь – лінійна комбінація атомних орбіталей*.

У математиці *лінійною комбінацією* називають суму чи різницю величин з постійними коефіцієнтами. Наприклад, лінійна комбінація двох величин ψ_1 і ψ_2 :

$$\psi = c_1 \cdot \psi_1 \pm c_2 \cdot \psi_2$$

Чим більший внесок якої-небудь з величин, тим більший відповідний коефіцієнт c_i (ваговий множник). При побудові МО насамперед необхідно визначити так званий *базисний набір* – набір тих атомних орбіталей ψ_i , що входять у лінійну комбінацію. Природним вибором у багатьох простіших випадках є валентні АО.

Умовами утворення МО із АО у базисного набору є:

- а) близькість енергій АО, що входять до комбінації;
- б) достатня електронна густина АО, що перекриваються;
- в) однакова симетрія АО відносно осі зв'язку.

З базисного набору N атомних орбіталей можна одержати рівно стільки ж, тобто N молекулярних орбіталей. Розподіл їх по енергіях підпорядковується наступній схемі: *одна з МО лежить нижче, ніж енергетичні рівні вихідних АО, а одна – вище; інші МО лежать між першими двома*.

Для найпростішої молекули водню H_2 схема енергетичних рівнів двох МО, що утворюються з $1s$ АО двох атомів Гідрогену (А і В) приведена на

рис.44. У цьому випадку, з огляду на те, що атоми однакові, можна покласти: $c_1 = c_2 = 1$ і молекулярні орбіталі являють собою такі комбінації АО:

$$\psi = \psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)$$

$$\psi^* = \psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B).$$

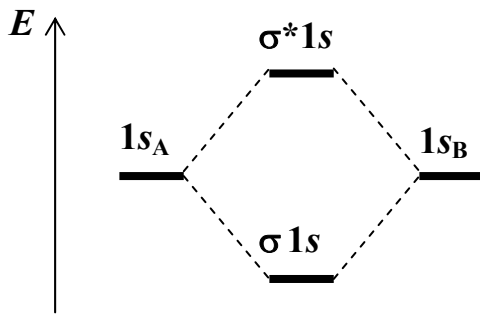


Рис.44. Діаграма енергетичних рівней в H_2 і аналогічних молекулах

Молекулярна орбіталь, що утворена додаванням атомних орбіталей, відповідає посиленню амплітуд хвильової функції в області між атомами. Густина ймовірності перебування електрона, що визначається квадратом модуля амплітуди хвильової функції, у цьому випадку дорівнює:

$$|\psi|^2 = |\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)|^2 = |\psi_{1s}(A)|^2 + 2|\psi_{1s}(A)| \cdot |\psi_{1s}(B)| + |\psi_{1s}(B)|^2$$

Позитивний доданок $2|\psi_{1s}(A)| \cdot |\psi_{1s}(B)|$ збільшує ймовірність перебування електрона там, де обидва співмножники досить великі, тобто між атомами А і В. Підвищена густина негативного електричного заряду, що створюється тут, стягує позитивно заряджені ядра атомів, здійснюючи тим самим їхнє хімічне зв'язування. Енергія електронів на такій молекулярній орбіталі менша, ніж їх енергія на орбіталах несполучених атомів. Молекулярна орбіталь такого типу називається *зв'язуючою*.

У виразі для густини ймовірності електрона на МО, що утворена відніманням АО, з'являється негативний доданок, що відповідає зниженню електронної густини між атомами:

$$|\psi^*|^2 = |\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)|^2 = |\psi_{1s}(A)|^2 - 2|\psi_{1s}(A)| \cdot |\psi_{1s}(B)| + |\psi_{1s}(B)|^2$$

Енергія електронів на такій МО вище, ніж на АО несполучених атомів, вони викликають відштовхування атомів і послаблюють їх зв'язок. Молекулярну орбіталь такого типу називають *розпушуючою*. Будемо позначати її зірочкою: ψ^* .

Зазначені два енергетичних рівня електронів у молекулі H_2 підтверджуються експериментально спостереженнями смуги поглинання з енергією 11,4 еВ в ультрафіолетовому абсорбційному спектрі молекулярного водню. Ця смуга й виникає при переході електронів з орбіталі $\sigma 1s$ на $\sigma^* 1s$.

Ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія (УФ ФЕС) дає детальну інформацію про розподіл молекулярних орбіталей по різних енергетичних рівнях. У цьому експериментальному методі зразок освічується високочастотним УФ випромінюванням (часто використовується

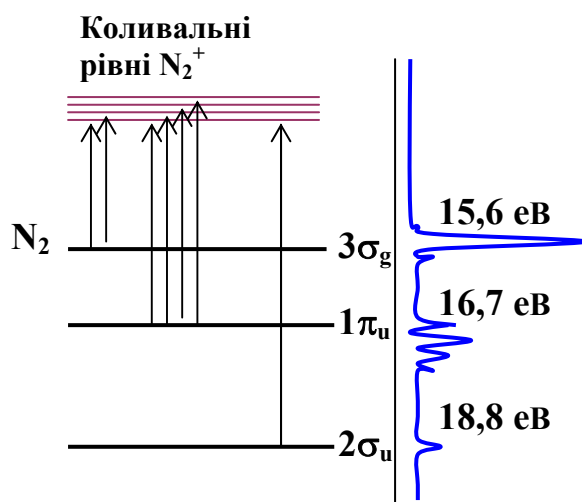


Рис.45. УФ ФЕ спектр і енергетичні рівні в молекулі азоту

випромінювання збуджених атомів He з енергією кванта $h\nu = 21,2$ еВ) і вимірюється кінетична енергія E_k фотоелектронів, що вибиваються при іонізації молекул:

$$E_k = h\nu - E_i$$

де E_i – енергія іонізації рівня. Чим нижче лежить енергетичний рівень, тим більша його енергія іонізації і звідси тим менша кінетична енергія фотоелектронів. Піки в спектрах спостерігають при різних значеннях E_k , що відповідають при даній величині $h\nu$

різним енергетичним рівням орбіталей молекули.

УФ фотоелектронний спектр молекул азоту N_2 (рис.45) наочно демонструє серію піків, що відповідають енергіям іонізації близько 15,6; 16,7 і 18,8 еВ. Порівнявши їх з енергією іонізації атома Нітрогену (14,5 еВ), бачимо, що валентні електрони в молекулі займають рівні з енергією меншою, ніж в ізольованому атомі. Найменша E_i (15,6 еВ) відповідає найвищому по енергії рівню, зайнятому електронами. Стрілками на рис.45 показані електронні переходи, що відбуваються при утворенні молекулярного йону N_2^+ . Тонка структура (розщеплення) ліній спектру виникає в результаті збудження валентних коливань у молекулі після іонізації. Частина енергії падаючого фотона витрачається на збудження таких коливань, знижуючи кінетичну енергію фотоелектронів. Інтенсивна коливальна структура виникає в спектрі при іонізації саме зв'язуючих орбіталей, на яких валентний електрон здійснює значний силовий вплив на атомні ядра.

5.2. Форми МО і молекулярні квантові числа

Уявлення про форму МО можна одержати, користуючись картинами накладення (лінійних комбінацій) АО. На рис.46 зіставлені форми зв'язуючих і розпушуючих МО, що утворюються з двох s , s і p_x , p_z і p_z орбіталей. Унаслідок

віднімання хвильових функцій АО на розпушуючих МО електронна густина між ядрами обертається на нуль. В цьому місці з'являється вузлова площина, що перпендикулярна осі зв'язку. Такі площини показані на рис.46 пунктиром. У багатоатомних молекулах енергія МО тим вище, чим більше вузлів виявляється між ядрами сполучених атомів.

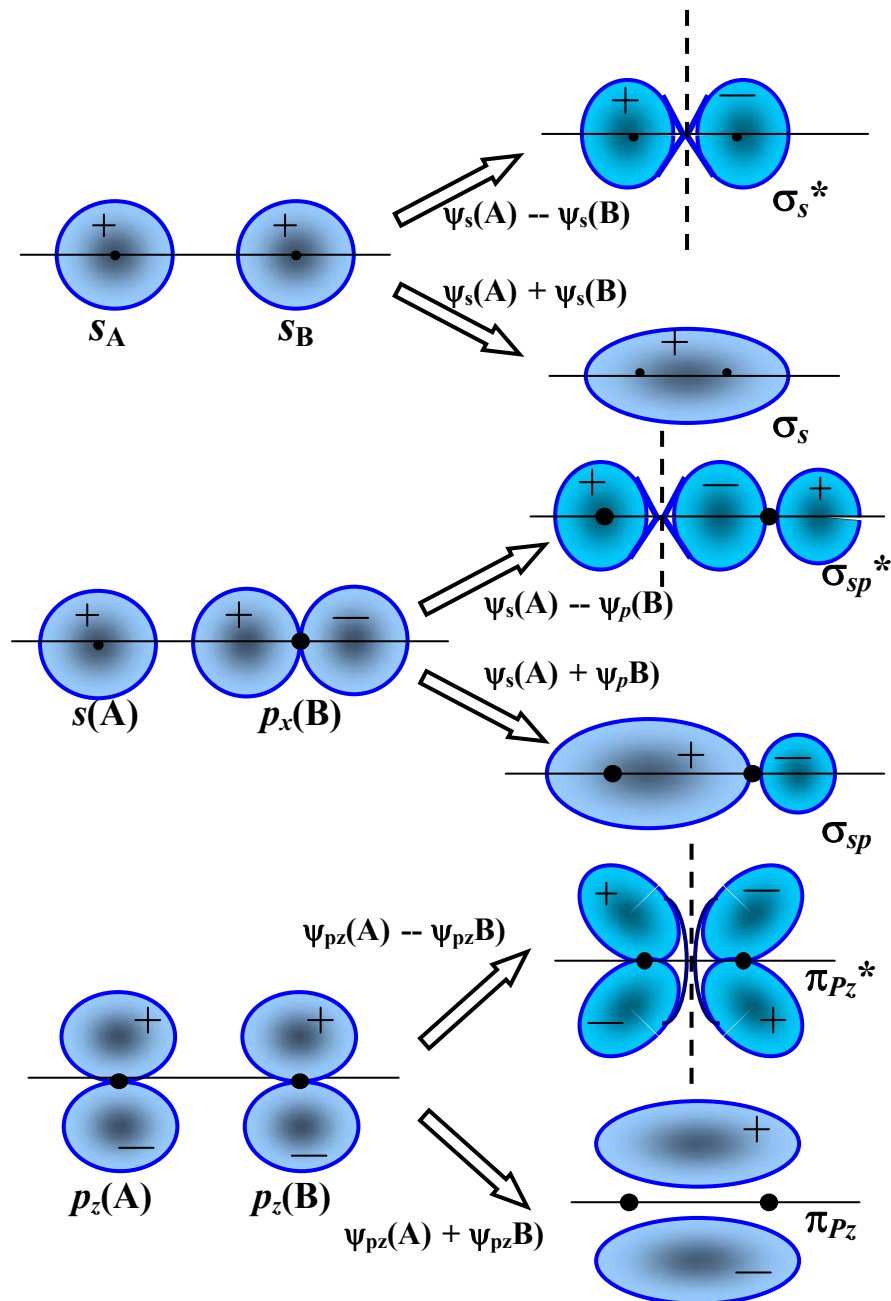


Рис.46. Схема утворення двоатомних зв'язуючих і розпушуючих МО з атомних s - і p -орбіталей

Стан електрона на молекулярній орбіталі визначається чотирма молекулярними квантовими числами: n , l , λ і m_s . Як і у АО, головне квантове число визначає енергію, а побічне квантове число l – орбітальний момент електрона. Квантове число λ може приймати значення: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1)$ і характеризує розміщення орбіталей щодо атомних ядер. Для розміщення МО особливе значення має їх симетрія щодо осі зв'язку. Негативному і позитивному значенням λ відповідають області, симетрично розташовані з обох сторін осі зв'язку. Таким чином, значення $\lambda = 0$ відповідає σ -орбіталі, $\lambda = \pm 1$ – π -орбіталі, $\lambda = \pm 2$ – δ -орбіталі і $\lambda = \pm 3$ – ϕ -орбіталі. Симетрія щодо лінії зв'язку σ -, π -, δ - і ϕ -МО така ж, як відповідно в s -, p -, d - і f -АО.

Приклад 5.1. Побудуйте МО як лінійні комбінації (якщо вони можливі) таких АО: а) $4s$ і $3d_{xz}$; б) $4p_z$ і $3d_{xz}$.

Розв'язання. а) Комбінація $4s$ і $3d_{xz}$ атомних орбіталей не може утворити МО через різну симетрію щодо осі зв'язку x .

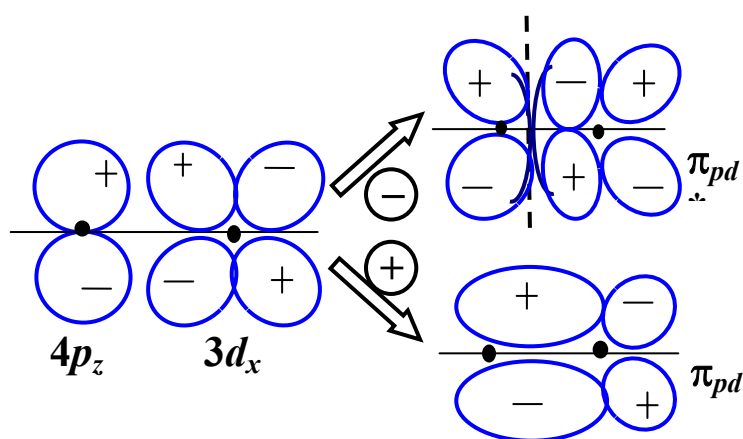


Рис.47. Лінійні комбінації $4p_z$ і $3d_{xz}$ атомних орбіталей

однаковим знаком хвильової функції, будуємо овальні області їхнього посилення при утворенні зв'язуючих орбіталей. При накладенні ділянок із протилежним знаком будуємо перпендикулярну осі зв'язку вузлову площину, з обох сторони якої області розпушуючої орбіталі протилежного знака як би відштовхують одна одну.

б) Атомні орбіталі $4p_z$ і $3d_{xz}$ близькі по енергії (рис.11) і мають однакову симетрію – симетрію π -орбіталі – щодо осі x . З них можуть бути утворені молекулярні орбіталі.

Будуємо графічну картину накладання (суперпозиції) атомних орбіталей (рис.47). Там, де накладаються ділянки з

5.3. Двоатомні гомоядерні молекули

Описати молекулу по методу МО означає визначити її орбітали, їх енергію і розподілити електрони по орбіталям відповідно до принципів побудови (Aufbau): найменшої енергії, Паулі і правила Гунда, тобто вирішити

задачі, що аналогічні тим, що виникають при розгляді електронних структур атомів. Важливе місце у такому описі займають *енергетичні діаграми МО*. На таких діаграмах у центрі розташовують у порядку зростання енергетичні рівні МО, а ліворуч і праворуч від них – рівні АО ізольованих атомів, що входять до базисного набору.

Розгляд складних частинок – молекул або молекулярних іонів – почнемо із двоатомних гомоядерних молекул. Вони складаються з двох однакових атомів. Це означає, що енергії АО їхнього базисного набору однакові або близькі, тому вони легко утворюють МО.

Елементи першого періоду. У атомів елементів першого періоду в базисний набір входить тільки одна валентна орбіталь $1s$.

На рис.48 наведені чотири варіанти послідовного заповнення електронами наявних МО відповідно до принципів найменшої енергії і Паулі. Одноелектронна конфігурація (а) відповідає молекулярному іону H_2^+ або трикратно іонізованому іону He_2^{3+} (імовірність виявлення останнього набагато менше, оскільки для його утворення потрібні дуже значні витрати енергії). Електронну формулу цього іона можна записати так: $(\sigma 1s)^1$.

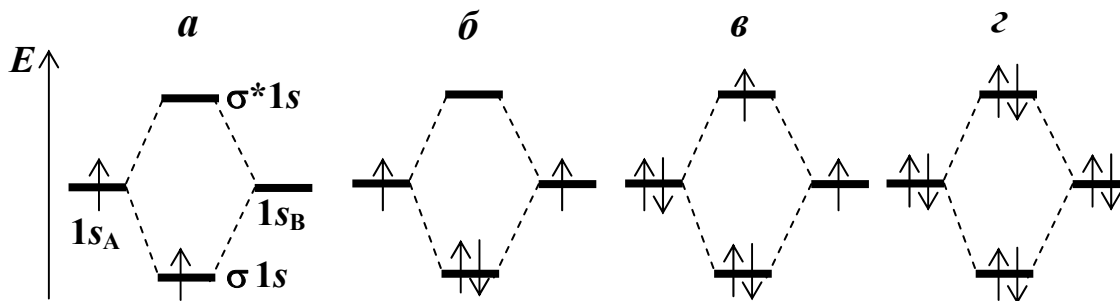


Рис.48. Заповнення електронами МО в двоатомних гомоядерних молекулах першого періоду

Звичайній двоатомній молекулі водню відповідає конфігурація (б): H_2 $(\sigma 1s)^2$. Заповнення електронами зв'язуючої орбіталі приводить до зниження енергії системи і зміцненню хімічного зв'язку.

Наступна електронна конфігурація (в) відповідає молекулярним йонам He_2^+ або H_2^- $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$. У них один електрон попадає на розпушуючу орбіталь $\sigma^* 1s$, що веде до ослаблення зв'язку. Ще більше зв'язок послабляється в молекулі He_2 $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$, де на розпушуючій орбіталі стільки ж електронів, скільки і на зв'язуючій (рис.46г). Така молекула не може існувати як стійка.

Відповідно до теорії молекулярних орбіталей *порядок (кратність) зв'язку* визначається як напіврізниця чисел електронів на зв'язуючих і розпушуючих орбіталях:

$$\text{Порядок зв'язку} = \frac{1}{2} (N_{\text{эл}} \text{ на зв'язуючих МО} - N_{\text{эл}} \text{ на розпушуючих МО})$$

Таким чином, порядок зв'язку дорівнює одиниці в молекулі H_2 і дорівнює половині в молекулярних іонах H_2^+ і He_2^+ . Зі збільшенням числа зв'язуючих електронів на одиницю порядок зв'язку збільшується на 0,5, а зі збільшенням числа розпушуючих чи зниженням числа зв'язуючих електронів на одиницю порядок зменшується на 0,5. Порядок зв'язку дорівнює нулю в молекулі He_2 . Це означає, що хімічний зв'язок у такій частинці не виникає. Чим вище порядок зв'язку між атомами, тим міцніший зв'язок і менша його довжина. Це підтверджується наступними даними для розглянутих молекул.

	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
Порядок зв'язку	0,5	1	0,5	0
Енергія зв'язку, кДж/моль	235,7	435	230	–
Довжина зв'язку, Å	1,06	0,74	1,08	–

Контрольне питання. Який порядок зв'язку в молекулярному іоні H_2^- .

Елементи другого періоду. У базисний набір атомів елементів другого періоду входять одна $2s$ і три $2p$ -орбіталі кожного атома. В двоатомній молекулі вони утворюють 8 МО. З даних фотоелектронної спектроскопії і детальних чисельних рішень рівняння Шредингера впливають енергетичні схеми МО, що показані на рис.49.

Відповідно до загального принципу квантової хімії, хвильові функції АО тим легше перекриваються з утворенням МО, чим ближчі вони по енергії. В міру руху по періоду праворуч різниця енергій АО підрівней $2p$ и $2s$ зростає. З цієї причини більш просто виглядає схема енергетичних рівнів МО для елементів кінця періоду (O, F, Ne). Тут різниця енергій p - і s -АО настільки значна, що їх хвильові функції не перекриваються між собою і зв'язуючі МО являють собою такі лінійні комбінації:

$$\psi(\sigma 2s) = \psi(2s)_A + \psi(2s)_B$$

$$\psi(\sigma 2p) = \psi(2p_x)_A + \psi(2p_x)_B$$

$$\psi(\pi 2p_y) = \psi(2p_y)_A + \psi(2p_y)_B$$

$$\psi(\pi 2p_z) = \psi(2p_z)_A + \psi(2p_z)_B$$

Розпушуючі орбіталі являють собою такі ж комбінації, але зі знаком віднімання, наприклад:

$$\psi(\sigma^*2s) = \psi(2s)_A - \psi(2s)_B$$

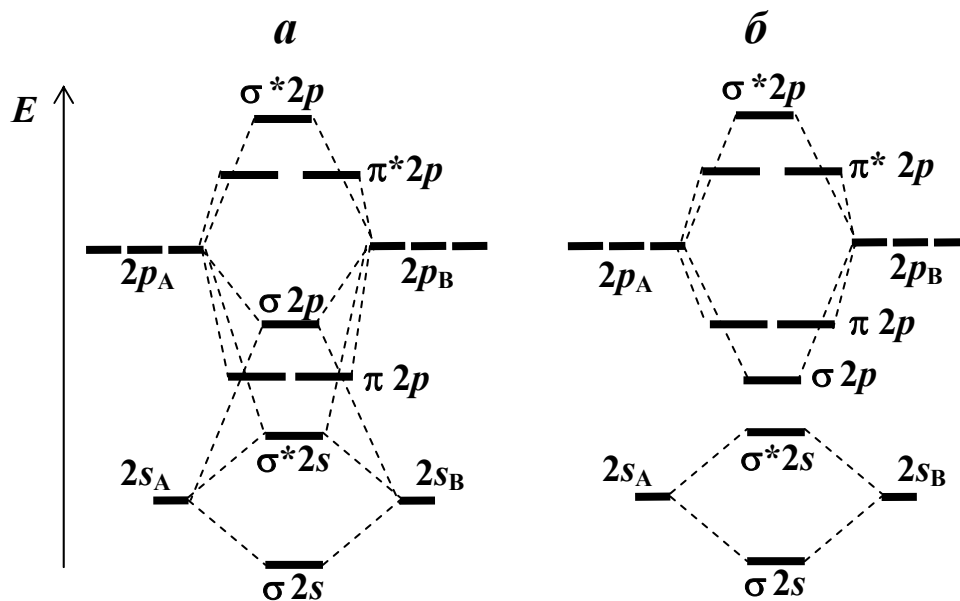


Рис.49. Діаграми енергетичних рівней МО в двоатомних гомоядерних молекулах елементів II періоду при менш (а) і більш (б) значній різниці в енергіях s і p атомних орбіталей

Коли розходження енергій p - і s -АО не настільки значно, їхні хвильові функції можуть перекриватися і це відбивається на складі лінійних комбінацій орбіталей $\sigma^* 2s$ і $\sigma 2p$ (рис.49а):

$$\psi(\sigma^* 2s) = c_1\psi(2s)_A - c_1\psi(2s)_B + c_2\psi(2p_x)_A + c_2\psi(2p_x)_B$$

$$\psi(\sigma 2p) = c_3\psi(2p_x)_A + c_3\psi(2p_x)_B - c_4\psi(2s)_A - c_4\psi(2s)_B$$

де $c_2 < c_1$ и $c_4 < c_3$.

У результаті як розпушуючий характер σ^*2s орбіталі, так і зв'язуючий характер орбіталі $\sigma 2p$ трохи знижуються, одночасно знижується енергія σ^*2s і підвищується енергія $\sigma 2p$ орбіталі. Останнє приводить до зміни порядку в розташуванні рівнів МО: рівень $\sigma 2p$ піднімається вище двічі виродженого рівня $\pi 2p$.

Заповнення електронами МО в двоатомних гомоядерних молекулах елементів другого періоду в строгій відповідності з принципом побудови (Aufbau) показано на рис.50.

Молекула Li₂. Два валентних електрони двох атомів Li ($2s^1$) у стаціонарному стані займають щонайнижчу по енергії МО і електронна

формула молекули має вигляд $(\sigma 2s)^2$. Оскільки на зв'язуючій МО знаходяться два електрони, а на розпушуючій МО електронів немає, то порядок зв'язку в молекулі дорівнює 1. Довжина зв'язку складає 2,67 Å, що істотно більше, ніж у молекулі $H_2 (\sigma 1s)^2$. Це пояснюється відштовхуванням електронних пар, що знаходяться на $1s$ -орбіталах атомів літію. Такі орбіталі, що не приймають участь у хімічному зв'язку, називаються *незв'язуючими*. Наявність внутрішніх $1s$ -електронів обумовлює істотне зниження енергії зв'язку в молекулі Li_2 у порівнянні з молекулою водню.

Молекула Be_2 . Чотири валентних електрони молекул Be_2 попарно займають одну зв'язуючу і одну розпушуючу орбіталі: $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$. Порядок зв'язку дорівнює нулю і молекула Be_2 у незбудженому стані нестійка.

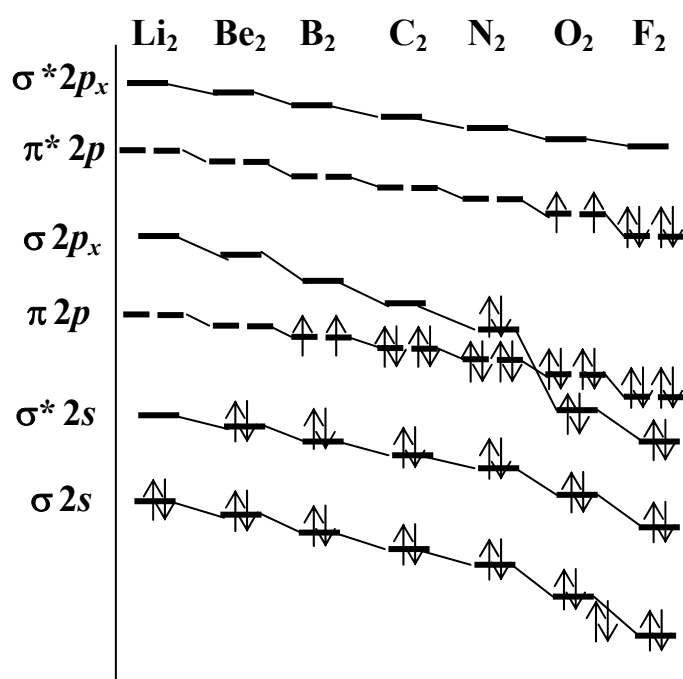


Рис.50. Схема заповнення рівней МО в двохатомних гомоядерних молекулах II періоду

Контрольне питання. Чи існує в стійкому стані молекулярний іон Be_2^+ ?

Молекула B_2 . Електронна формула двоатомної молекули бору: $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^1(\pi 2p_z)^1$. Відповідно до правила Гунда дві верхні вироджені МО $\pi 2p$ заповнюються електронами по одному і з однаковим напрямком спінів. Порядок зв'язку дорівнює: $\frac{1}{2}(4 - 2) = 1$.

Важливим результатом методу МО в застосуванні до цієї молекули є пояснення її парамагнетизму.

Усі речовини реагують на зовнішнє магнітне поле й тому у цьому сенсі можуть бути названі магнетиками. По характері відгуку на зовнішнє поле вони поділяються на *діамагнетики*, *парамагнетики* і *ферромагнетики*. Перші послаблюють зовнішнє магнітне поле, другі його підсилюють, а ферромагнетики підсилюють зовнішнє поле в багато тисяч разів сильніше парамагнетиків (саме їх, наприклад – залізо, називають магнітними у побуті). Діамагнетики відштовхуються, а пара- і ферромагнетики – притягаються магнітом. Парамагнетизм пояснюється наявністю неспарених спінів, у більшості випадків – неспарених електронів у

речовині. Таким чином, парамагнетизм молекул B_2 пояснюється двома неспареними електронами на двох вироджених орбіталях $\pi 2p$. З іншого боку, парамагнетизм двоатомної молекули бора побічно підтверджує, що в ній рівень $\sigma 2p$ лежить нижче рівня $\pi 2p$.

Молекула C_2 . Як показали дослідження, ця молекула має діамагнітні властивості, що вказує на відсутність неспарених електронів. З цим погоджується її електронна конфігурація – тепер орбіталі $\pi 2p$ заповнені не по одному, а по два електрона: $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$. Порядок зв'язку складає: $\frac{1}{2}(6 - 2) = 2$. Наявність між атомами Карбону подвійного хімічного зв'язку приводить до високого значення енергії зв'язку (602 кДж/моль) і зниженню довжини зв'язку до 1,24 Å.

Молекула N_2 . У молекулі азоту ще одна пара електронів (у порівнянні з C_2) заповнює зв'язуючу орбіталь: $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$. У результаті порядок зв'язку зростає до трьох: $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$. Потрійний зв'язок між двома порівняно невеликими атомами Нітрогену приводить до того, що молекула N_2 є однією з найбільш міцних серед двоатомних (941,7 кДж/моль) і має малу довжину зв'язку (1,10 Å).

Молекула O_2 . У цій молекулі два електрони по одному заповнюють розпушуючі орбіталі двічі виродженого рівня $\pi^* 2p$. Наявність двох неспарених електронів обумовлює парамагнітні властивості молекули. Магнітні властивості молекулярного кисню дозволяють застосовувати магнітні датчики для його виявлення і контролю. Електронна формула молекули: $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1$, порядок зв'язку: $\frac{1}{2}(8 - 4) = 2$. Зниження кратності зв'язку супроводжується зниженням енергії і збільшенням довжини зв'язку (рис.51).

Молекула F_2 . Розподіл $2 \times 7 = 14$ електронів на молекулярних орбіталях дає електронну формулу $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^2(\pi^* 2p_z)^2$. Неспарені електрони відсутні і молекула діамагнітна. Порядок зв'язку дорівнює: $\frac{1}{2}(8 - 6) = 1$.

Молекула Ne_2 . У двоатомній молекулі неону $2 \times 8 = 16$ електронів попарно заповнюють усі вісім МО. Оскільки серед останніх рівна кількість зв'язуючих і розпушуючих орбіталей, порядок зв'язку дорівнює нулю і у стаціонарному стані молекула неону нестійка.

У розглянутих прикладах видно взаємозв'язок порядку та інших параметрів зв'язку. На рис.51 показана залежність енергії дисоціації двоатомних молекул, що чисельно відповідає енергії зв'язку, від числа валентних електронів. В міру росту числа електронів на зв'язуючих орбіталях енергія зв'язку росте (а довжина зв'язку знижується) у ряді $B_2 - C_2 - N_2$. Після того як у молекулі азоту заповнюються всі зв'язуючі орбіталі, подальше збільшення числа валентних електронів на розпушуючих орбіталях приводить до зниження порядку і енергії зв'язку (і збільшення його довжини) у ряді молекул $N_2 - O_2 - F_2$.

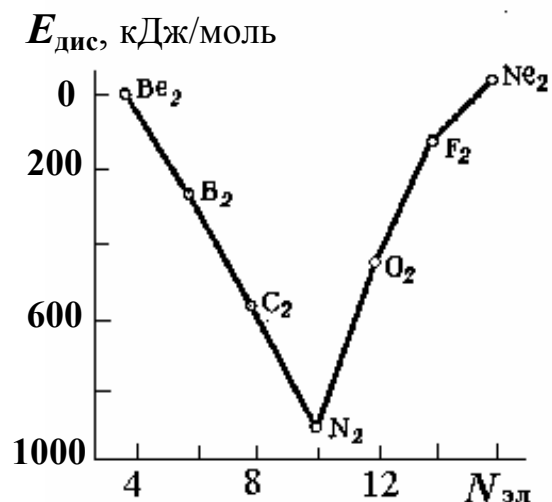


Рис.51. Залежність енергії дисоціації від числа валентних електронів

Приклад 5.2. Складіть електронні формули молекулярних іонів: O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} . Порівняйте їхні енергії і довжини зв'язку.

Розв'язання. Вказані молекулярні аніони O_2^- і O_2^{2-} часто зустрічаються у сполуках: супероксидах і пероксидах відповідно. Відомі сполуки і катіона O_2^+ , наприклад, $O_2^+[PtF_6]$ – гексафтороплатинат діоксигену.

Електронні конфігурації іонів легко одержати з конфігурації 12-електронної молекули O_2 , віднімаючи чи додаючи додаткові електрони для утворення катіонів і аніонів відповідно, як показано нижче на рисунку. Записуємо електронні формули іонів:

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}	O_2^+ $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^1$, порядок зв'язку: $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2,5$.
$\sigma^* 2p_x$	—	—	—	—	O_2^- $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^2(\pi^* 2p_z)^1$, порядок зв'язку: $\frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$.
$\pi^* 2p$	\uparrow —	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	O_2^{2-} $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p_y)^2(\pi^* 2p_z)^2$, порядок зв'язку: $\frac{1}{2}(8 - 6) = 1$. Оскільки у даному
$\pi 2p$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	випадку змінюється кількість електронів на
$\sigma 2p_x$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	розпушуючих орбіталях $\pi^* 2p$, відрив електрона
$\sigma^* 2s$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	при утворенні молекулярного катіона підвищує
$\sigma 2s$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	порядок зв'язку, що збільшує енергію і зменшує довжину зв'язку. Навпаки, при

утворенні двоатомних аніонів зв'язок слабшає і подовжується. Таким чином,

теорія МО пояснює різний характер зміни міцності зв'язку при утворенні молекулярних катіонів й аніонів.

Контрольне питання. Спрогнозуйте, як вплине на міцність зв'язку іонізація молекул F_2 і N_2 з утворенням F_2^+ і N_2^+ .

Елементи інших періодів. Розглядаючи будову двоатомних молекул елементів інших періодів, можна користатися енергетичними діаграмами аналогічними розглянутим для молекул елементів другого періоду.

Молекули галогенів. У стаціонарному стані молекули Cl_2 , Br_2 і I_2 мають електронну формулу аналогічну F_2 :

$$(\sigma ns)^2(\sigma^*ns)^2(\pi np)^4(\sigma np)^2(\pi^*np_y)^2(\pi^*np_z)^2$$

де n – номер періоду, у якому знаходиться елемент. Порядок зв'язку в усіх цих молекулах дорівнює одиниці. Довжина хімічного зв'язку з підвищенням порядкового номера елементів зростає, а енергія – падає. Однак молекула F_2 має аномально низьку енергію хімічного зв'язку. Це зв'язують із сильним міжелектронним відштовхуванням. Фтор має велике число валентних електронів і малий розмір атома. У Хлора при такій же кількості валентних електронів радіус атома значно більше, що зменшує силу міжелектронного відштовхування і збільшує енергію зв'язку.

5.4. Гетероядерні молекули

У гетероядерних (таких, що складаються з різних елементів) молекулах внески АО різних атомів у МО нерівні:

$$\psi = c_A \cdot \psi(A) + c_B \cdot \psi(B) + \dots, \quad c_A \neq c_B$$

Утворення МО в гетероядерних молекулах підпорядковується наступним загальним положенням:

а) *Зниження енергії в результаті перекривання АО в гетероядерних молекулах менше, ніж у гомоядерних. Це зниження енергії виражене тим слабкіше, чим більше розрізняються енергії АО, що перекриваються.*

б) *Більший внесок у зв'язуючу орбіталь дає більш електронегативний атом.*

в) *У розпушуючу орбіталь більший внесок дає менш електронегативний атом.*

Якщо В більш електронегативний елемент, ніж А, то зв'язуюча орбіталь має вид:

$$\psi = c_A \cdot \psi(A) + c_B \cdot \psi(B), \quad c_B^2 > c_A^2$$

Внесок атома В більше, ніж атома А. На такій орбіталі ймовірність перебування електрона в більш енергетично вигідному положенні – поблизу атома В вище. Розпушуюча орбіталь має вид:

$$\psi^* = c_A^* \cdot \psi(A) - c_B^* \cdot \psi(B), \quad c_A^{*2} > c_B^{*2}$$

Більш значний внесок у ψ^* вносить атом А. На такій орбіталі електрон знаходиться переважно в енергетично не вигідному положенні – поблизу більш електропозитивного атома А.

Молекула фториду водню. Базисний набір АО включає 1s-орбіталь водню, одну 2s- і три 2p-орбіталі Фтору. Отже, усього вони утворять 5 МО, на яких необхідно розмістити один електрон Гідрогену і сім Фтору – усього 8 електронів.

За умовами симетрії з даного базисного набору три σ -МО утворюються при перекриванні H1s орбіталей з 2s і 2p орбіталями Фтору:

$$\psi = c_1 \cdot \psi(1s)_H + c_2 \cdot \psi(2s)_F + c_3 \cdot \psi(2p_x)_F$$

З цих трьох орбіталей одна – зв'язуюча ($c_2^2 \gg c_1^2, c_3^2 \gg c_1^2, c_2^2 > c_3^2$), одна – розпушуюча ($c_2^2 < c_1^2, c_3^2 < c_1^2$) і третя займає проміжне положення.

Дві π -МО являють собою незмінні 2p_y і 2p_z орбіталі базисного набору, тому що ці орбітали фтору по своїй симетрії не можуть перекритися з орбіталями Гідрогену. Це *незв'язуючі орбіталі*.

Енергетична діаграма МО показана на рис.52. У позначеннях МО, що утворені більш ніж двома АО, незручно указувати вихідні атомні орбіталі.

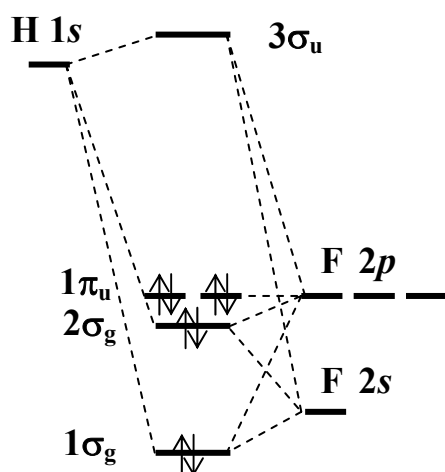


Рис.52. Енергетичні рівні АО і МО в молекулі HF

Тому на рис.52 застосована спектроскопічна система позначень, відповідно до якої всі рівні орбіталей однакової симетрії нумерують цифрами в порядку росту їхньої енергії. Індекс указує парний (g від gerade) або непарний (u – ungerade) характер МО щодо її центра симетрії.

Зв'язуюча орбіталь 1σ_g по характеру переважно 2s-орбіталь Флуору і лежить лише трохи нижче її. Розпушуюча МО 3σ_u по характеру переважно H1s і лежить трохи вище її.

Орбіталь 2σ_g лежить біля рівня F 2p і по своїй ролі близька до незв'язуючої. Електрон на цій орбіталі значну частину часу знаходиться поблизу фтору по іншу сторону від водню і дає невеликий внесок у зв'язування.

Два з восьми електронів займають зв'язуючу $1\sigma_g$ орбіталь. Вони створюють основний внесок у формування хімічного зв'язку. Інші 6 електронів займають $2\sigma_g$ і дві $1\pi_u$ молекулярні орбіталі, з яких перша переважно, а другі повністю зв'язані з фтором і мають незв'язуючий характер. Це дозволяє вважати порядок зв'язку близьким до одиниці. Електронна формула молекули $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4$ підтверджується даними УФ ФЕС.

Молекула оксиду карбону (II). Діаграма енергетичних рівнів МО виглядає складніше, ніж у попередньому випадку, тому що обидва атоми мають як s -, так і p -орбіталі. Молекула CO ізоелектронна до N_2 – на 8 МО розташовуються $4 + 6 = 10$ електронів. Атомні орбіталі Оксигену як більш електронегативного елемента лежать на діаграмі нижче, ніж АО Карбону. Таке розміщення рівнів створює умови для більш широкого змішування різних АО при утворенні σ -МО, ніж у молекулі N_2 (рис.53). Перекриватися з утворенням МО симетрії σ можуть чотири АО: $C2s$, $O2s$, $C2p_x$, $O2p_x$. З ненульовими коефіцієнтами в лінійні комбінації, що відповідають чотирьом МО, входять три (або дві для 4σ) АО найближчих по енергії до даної МО :

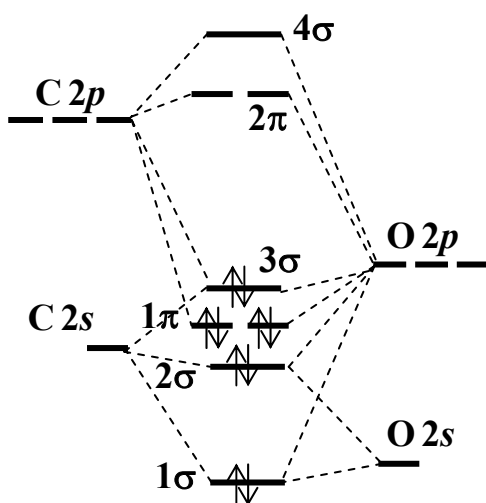


Рис.53. Енергетична діаграма АО і МО в молекулі CO

$$\psi(1\sigma) = c_1\psi(2s)_O + c_2\psi(2p_x)_O + c_3\psi(2s)_C$$

$$\psi(2\sigma) = c_4\psi(2s)_C - c_5\psi(2s)_O + c_6\psi(2p_x)_O$$

$$\psi(3\sigma) = c_7\psi(2p_x)_C + c_8\psi(2p_x)_O - c_9\psi(2s)_C$$

$$\psi^*(4\sigma) = c_{10}\psi(2p_x)_C - c_{11}\psi(2p_x)_O$$

З цих чотирьох σ -МО найнижча по енергії 1σ є чисто зв'язуючою, а найвища 4σ – розпушуючою. Про орбіталі 2σ і 3σ по загальному виду лінійних комбінацій можна сказати тільки, що вони не можуть бути ні чисто зв'язуючими, ні чисто розпушуючими, тому що вони не лежать тільки нижче, або тільки вище АО, що змішуються. У порівнянні з молекулою N_2 орбіталь 2σ утрачає свій переважно зв'язуючий, а орбіталь 3σ – розпушуючий характер.

За умовами симетрії π -МО можуть дати тільки такі парні комбінації:

$$\psi(1\pi_y) = c_{12}\psi(2p_y)_C + c_{13}\psi(2p_y)_O$$

$$\psi(1\pi_z) = c_{14}\psi(2p_z)_C + c_{15}\psi(2p_z)_O$$

$$\psi^*(2\pi_y) = c_{16}\psi(2p_y)_C - c_{17}\psi(2p_y)_O$$

$$\psi^*(2\pi_z) = c_{18}\psi(2p_z)_C - c_{19}\psi(2p_z)_O$$

Перші дві МО в силу їхньої однакової симетрії щодо осі зв'язку однакові по енергії і утворюють двічі вироджений рівень 1π , що лежить нижче рівнів АО, що перекриваються. Це чисто зв'язуючі орбіталі. Їх можна позначити як прийнято для гомоядерних молекул – $\pi 2p$. Останні дві МО на виродженому рівні 2π є чисто розпушуючими і цей рівень може бути позначений як $\pi^* 2p$. Помітимо, що вагові коефіцієнти в цих парних комбінаціях не рівні попарно як у гомоядерних молекулах: енергії орбіталей однакового типу в різних атомах різні.

Електронна формула молекули СО в основному стані: $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$. Енергія зв'язку в молекулі СО (1069 кДж/моль) трохи вище, ніж у молекулі азоту (946 кДж/моль). Це дозволяє вважати порядок зв'язку в СО не меншим, ніж три. На трьох зв'язуючих МО (одна 1σ і дві 1π) знаходяться три пари електронів. Розпушуючі орбіталі рівнів 2π і 4σ незаповнені. Це змушує вважати зайняті парами електронів орбіталі 2σ і 3σ переважно незв'язуючими.

Дані про полярність молекули опосередковано підтверджують такий висновок. Хоча різниця ЕН між С и О досить велика, дипольний момент молекули СО (0,1 D) занадто малий. Більш того негативний полюс диполя знаходиться не на Оксигені, а на Карбоні. Це показує, що незважаючи на зміщення електронів на зв'язуючих орбіталах у бік більш електронегативного Оксигену (іншими словами, зв'язуючі орбіталі по характеру переважно оксигенові), переважає компенсуючий ефект неподіленої пари на переважно незв'язуючій орбіталі Карбону.

Приклад 5.3. Складіть електронну формулу ціанід-йона CN^- .

Розв'язання. Як і при складанні формул Льюїса, часто зручно використовувати факт ізоелектронності частинок. Число валентних електронів у молекулярному іоні CN^- : $4 + 5 + 1 = 10$, тобто таке ж як у молекулах СО або N_2 (при підрахунку один електрон додається на кожен негативний заряд йона). Звідси в йона така ж електронна формула: $\text{CN}^- (1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$. Порядок зв'язку близький до такого в СО чи N_2 , тобто до трьох. Йон не парамагнітний.

5.5. Багатоатомні молекули

У випадку багатоатомних молекул з центральним атомом молекулярні орбіталі по методу МО ЛКАО складаються з АО центрального атома і групових

АО кінцевих атомів (лигандів). Молекулярну орбіталь даної симетрії (наприклад, σ -орбіталь у лінійній молекулі) одержують лінійною комбінацією всіх АО, що можуть перекриватися з утворенням МО цієї симетрії.

Слід зазначити, що в навчальних текстах при розгляді багатоатомних молекул методом МО форму молекули звичайно задають. Це створює іноді невірне враження, що в цьому відношенні метод МО уступає методу ВЗ, у якому геометричну форму молекули можна прогнозувати, розглядаючи, у яких напрямках максимально перекриваються негібризовані або гібризовані АО. У методі МО використовуються для цієї мети більш складні розрахункові методи (які не розглядаються тут), що дозволяють побудувати так звані кореляційні діаграми Уолша, що відбивають залежність енергії МО від величин валентних кутів. Стійку форму молекули вибирають потім по мінімуму енергії на діаграмі Уолша.

Молекула BeH_2 . Триатомна молекула BeH_2 , що існує в газовій фазі, має лінійну форму.

Базисний набір для $BeCl_2$ включає чотири АО Берилію: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ і $1s$ -АО двох атомів Гідрогену, перекриття яких дає шість МО.

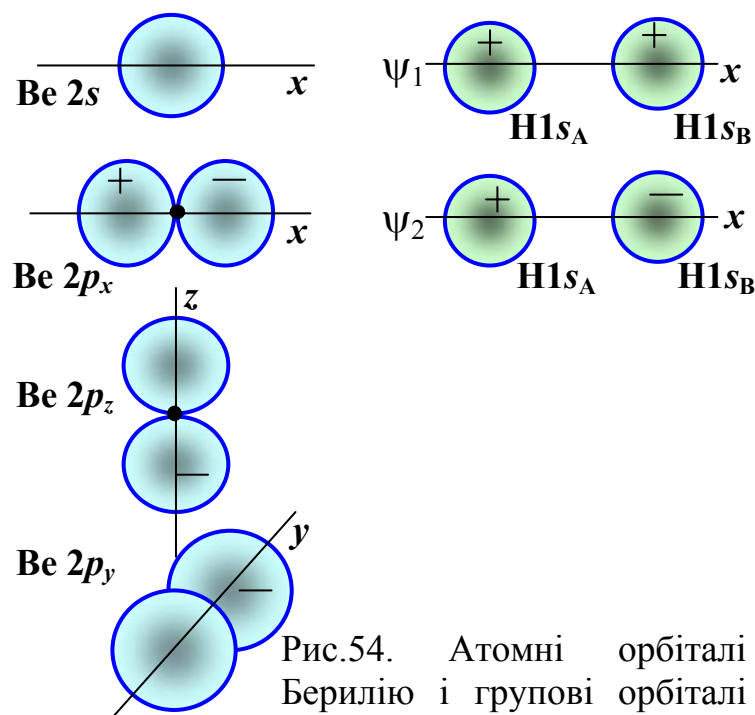


Рис.54. Атомні орбіталі Берилію і групові орбіталі двох атомів Гідрогену в лінійній молекулі BeH_2

кінцевих атомів водню, розділені проміжком, що відповідає діаметру центрального атома Be, поєднуються в дві групові орбіталі:

$$\psi_1 = \psi(H1s)_A + \psi(H1s)_B$$

$$\psi_2 = \psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B$$

Вони являють собою комбінації з однаковими і протилежними знаками хвильової функції (рис.52).

Очевидно, можливі наступні комбінації АО центрального і групових атомів, при яких амплітуди

хвильових функцій складаються при перекриванні:

$$\sigma_s = \psi(Be2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{px} = \psi(\text{Be}2p_x) + \psi_2$$

Ці комбінації дають дві зв'язуючі трицентрові МО. У лінійній багатоатомній молекулі симетрію МО можна відобразити за допомогою тих же позначень (σ , π , δ), що застосовуються для двоатомних молекул.

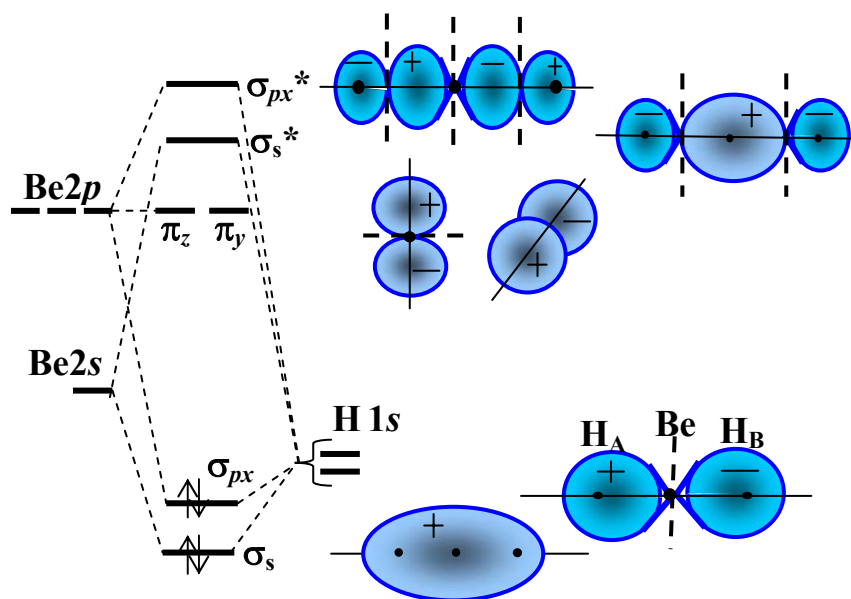
Такі ж комбінації АО, але зі знаком мінус дадуть дві розпушуючі орбіталі:

$$\sigma_s^* = \psi(\text{Be}2s) - \psi_1$$

$$\sigma_{px}^* = \psi(\text{Be}2p_x) - \psi_2$$

За умовами симетрії орбіталі $\text{Be}2p_y$ і $\text{Be}2p_z$ не можуть перекриватися з груповими орбіталями атомів водню. Тому вони переходять у молекулу BeH_2 у незмінному виді в якості незв'язуючих одноцентрових π -МО.

Енергетична діаграма і форми МО в молекулі BeH_2 приведені на рис.55. Фігурна дужка біля двох АО Гідрогену означає, що енергії цих орбіталей однакові. Чотири валентних електрони займають попарно дві нижчих по енергії зв'язуючих МО. Електронна конфігурація молекули: $(\sigma_s)^2(\sigma_{px})^2$. Той факт, що енергії двох зв'язуючих МО розрізняються, не означає, що два зв'язки в



молекулі H-Be-H неоднакові.

Молекулярна орбіталь охоплює всі три атомних ядра і тому не може ототожнюватися з окремим зв'язком між сусідніми атомами. Електронна пара на багатоцентровій зв'язуючій орбіталі здійснює

Рис.55. Енергетична діаграма і геометричні форми МО у молекулі BeH_2

делокалізований зв'язок, що утримує разом усю молекулу, а не пари найближчих атомів.

Кожна з двох електронних пар у молекулі BeH_2 рівною мірою належить обом атомам Гідрогену, що відбивається рівністю вагових множників у виразах для хвильових функцій групових орбіталей. Тому обидва зв'язки в молекулі рівноцінні, вони мають однакову енергію й однакову довжину.

Молекула CH_4 . У базисний набір входять одна $2s$ - і три $2p$ -орбіталі центрального атома вуглецю, а також $1s$ -орбіталі чотирьох атомів Гідрогену. Вони можуть утворити 8 МО.

За умовою симетрії розташування периферійних атомів Гідрогену тетраедричне. На рис.56 показане можливе перекривання орбіталей центрального атома Карбону $2s$ (а) і $2p_z$ (б) з $1s$ -орбіталами чотирьох атомів Гідрогену. Видно, що в перекриванні беруть участь такі групові орбіталі кінцевих атомів:

$$\psi_1 = \psi(H1s)_A + \psi(H1s)_B + \psi(H1s)_C + \psi(H1s)_D$$

$$\psi_2 = \psi(H1s)_A + \psi(H1s)_B - \psi(H1s)_C - \psi(H1s)_D$$

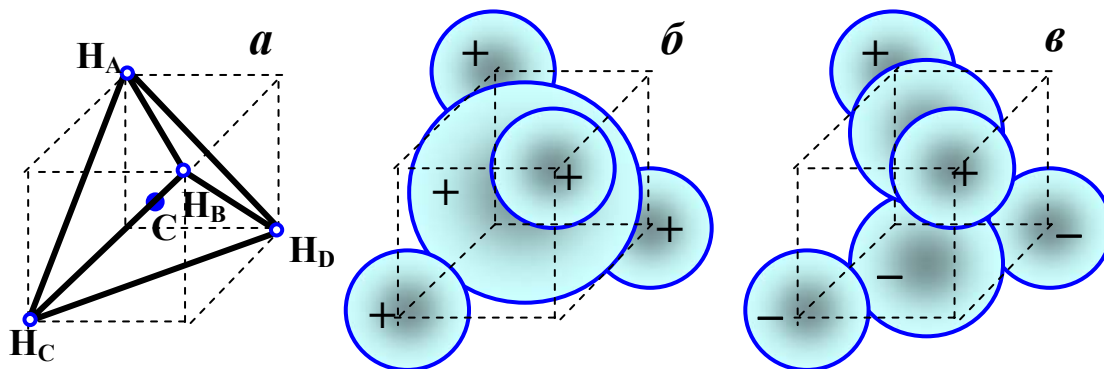


Рис.56. Взаємне розташування атомів (а) і перекривання $2s$ - (б) і $2p_z$ - (в) орбіталей Карбону з $1s$ -орбіталами чотирьох атомів Гідрогену в молекулі

Показаним на рисунку конфігураціям АО, що перекриваються, відповідають дві зв'язуючі МО:

$$\sigma_s = \psi(C2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{pz} = \psi(C2p_z) + \psi_2$$

Віднімання амплітуд хвильових функцій у приведених парних комбінаціях дає дві розпушуючі орбіталі:

$$\sigma_s^* = \psi(C2s) - \psi_1$$

$$\sigma_{pz}^* = \psi(C2p_z) - \psi_2$$

Ці орбіталі п'ятицентрові – вони охоплюють усі п'ять взаємодіючих атомів. Проте, і в цьому випадку зручно зберегти для МО позначення σ (а в інших молекулах і π), оскільки вони відбивають симетрію перекривання АО сусідніх атомів.

Ще дві пари МО виникають у результаті аналогічних комбінацій $C2p_x$ і $C2p_y$ орбіталей з $1s$ -орбіталами чотирьох атомів Гідрогену:

$$\sigma_{px} = \psi(C2p_x) + \psi_3$$

$$\sigma_{px}^* = \psi(C2p_x) - \psi_3$$

$$\sigma_{py} = \psi(C2p_y) + \psi_4$$

$$\sigma_{py}^* = \psi(C2p_y) - \psi_4$$

де:

$$\psi_3 = \psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B + \psi(H1s)_C - \psi(H1s)_D$$

$$\psi_4 = \psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B - \psi(H1s)_C + \psi(H1s)_D$$

Характер перекривання орбіталей $C2p_x$, $C2p_y$ і $C2p_z$ з орбіталями атомів Гідрогену однаковий. Отже виникаючі МО мають однакову енергію і створюють тричі вироджені рівні σ_p і σ_p^* .

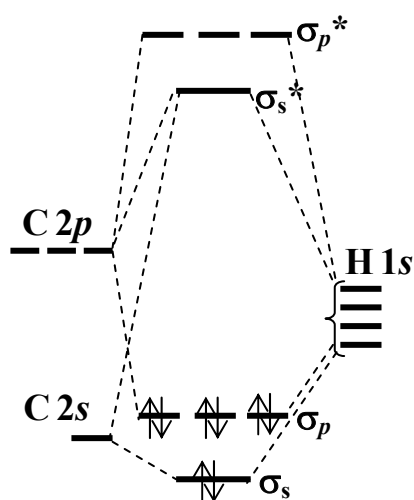


Рис.57. Енергетична діаграма МО у молекулі CH_4

Енергетична діаграма МО молекули метану показана на рис.57. З неї випливає, що на зв'язуючих орбіталях знаходяться чотири електронні пари – одна на невиродженому і три на тричі виродженому рівні. Легко бачити, що в даному випадку опис молекули на основі методу МО у своїй основі еквівалентний до підходу за методом ВЗ, відповідно до якого чотири атоми водню утворюють чотири σ -зв'язки з центральним атомом вуглецю.

Необхідно однак звернути увагу на таку істотну відмінність. Метод ВЗ передбачає чотири *однакових* sp^3 -гібридизованих орбіталі, у той час як за методом МО орбіталі *різні* – вони лежать на різних енергетичних рівнях. Останнє однозначно підтверджується даними ФЕС. Помітимо, що енергетична неоднаковість МО не означає порушення симетрії молекули, оскільки кожна з МО п'ятицентрова і має сама по собі симетрію тетраедра. Як бачимо, поняття окремого зв'язку між парою атомів незастосовне для багатоцентрових МО.

Аналогічну тетраедричну будову з МО на двох енергетичних рівнях мають катіон амонію NH_4^+ і такі аніони як PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Атомні ланцюги. Теорія дає наочний метод побудови МО для молекул у формі багатоатомних ланцюгів. Він заснований на аналогії таких МО зі стоячими хвилями коливань струни. На рис.58 представлені форми МО, що утворюються перекриванням s -АО в шестиатомному лінійному ланцюжку. На цьому рисунку різні знаки амплітуд хвильової функції відбиті контрастом

білого і сірого кольору. Розміри кружків відповідають величині вагових множників s -АО в лінійній комбінації.

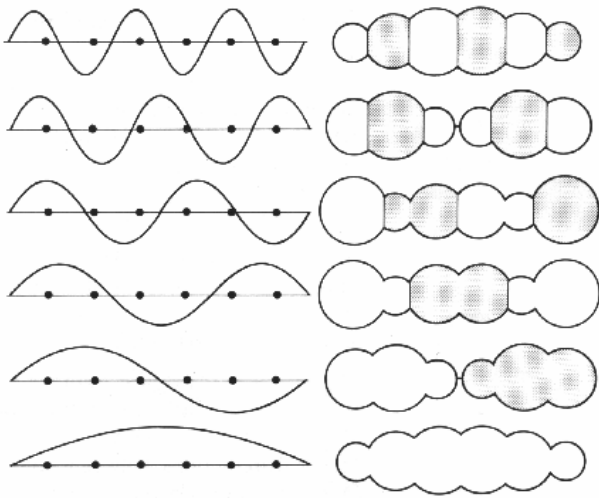


Рис.58. Перші шість гармоник коливань струни і МО ланцюжка з шести атомів

відповідає ядру даного атома. Вузлові площини, перпендикулярні осі, проходять через ті точки, де синусоїда перетинає вісь лінійної молекули.

На рис.58 МО розташовані знизу нагору в порядку зростання їх енергії. Цей порядок збігається з ростом порядкового номера гармоніки. Відповідно до загального правила, чим більше вузлових площин (границь білого і сірого) на МО, тим вище її енергія. Орбіталі з більшою енергією відповідає більше число напівхвиль, тобто вищий порядок гармоніки. Нижча по енергії орбіталі – зв’язуюча, на ній немає вузлів. Вища – розпушуюча, на ній кожен атом відділений від сусіднього вузловою площиною. На проміжних орбіталах у міру росту енергії спочатку знижується зв’язуючий характер МО, що все-таки зберігається, поки число вузлів менше числа атомних груп з однаковим знаком амплітуди. Четверта знизу МО – перша, на якій така умова не виконується, і вона має переважно розпушуючий характер. Усього із шести МО три – зв’язуючі чи переважно зв’язуючі, а три – розпушуючі.

Форми зв’язуючих МО на рис.58 підкреслюють їх делокалізований характер і наочно демонструють їх відмінність від ланцюжка ізольованих зв’язків у трактуванні методу ВЗ.

Атомні цикли. Для побудови МО атомних циклів (кілець) застосовують модифікований метод гармонік коливної струни. Початкове положення струни в цьому випадку – коло, що проходить через центри атомів, а її коливання

З набору шести s -АО утворяться шість МО. Для їхньої побудови розглянемо перші шість гармонік коливань струни, натягненої від лівого до правого кінця атомного ланцюжка. Перша гармоніка являє собою одну синусоїдальну напівхвилю, друга – дві, ... шоста – шість. Знаки амплітуд і розміри сферичних s -АО в лінійній комбінації визначаються напрямком і величиною амплітуди синусоїдальної хвилі в точці, що

відбуваються в площині цього кола. На замкнутій струні виникають стоячі хвилі тільки з парним числом вузлів.

На рис.59 показані перші шість гармонік (одна без вузлів, дві – із двома, дві – з чотирма й одна – із шістьма вузлами) і відповідні їм форми МО для шестиатомного циклу. Перші п'ять виникають як рівноперіодні коливання кільця в двох взаємно перпендикулярних напрямках і являють собою так називані фігури Лисажу. Якщо вузол збігається із центром атома, то така

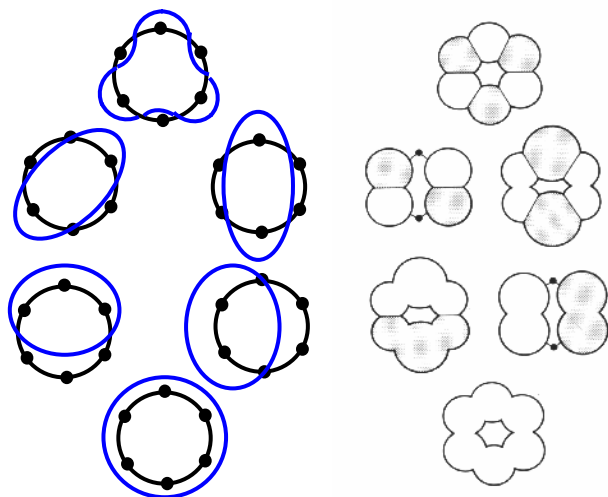
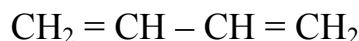


Рис.59. Перші шість гармонік і МО шестиатомного кільця

розпушуючі.

Спряжений зв'язок. Система хімічних зв'язків в атомному ланцюжку або циклі, у якій чергуються прості і кратні зв'язки, називається спряженою. Кратні зв'язки, розділені декількома простими, чи два кратні зв'язки одного й того ж атома не відносять до спряжених. Найпростішим прикладом молекули зі спряженими зв'язками є бутадієн-1,3:



Сполучені зв'язки мають особливі властивості. Сполуки зі спряженими зв'язками відрізняються підвищеною термодинамічною стійкістю. Так ентальпія бутадієну на 15 кДж/моль нижче, ніж розрахована по адитивності для ланцюга з ізольованими подвійними зв'язками. Параметри зв'язків, що спостерігаються експериментально, як і дипольні моменти і поляризованість, діамагнітна сприйнятливність, положення піків поглинання в ІЧ-спектрах та інші властивості не можна представити у виді адитивних функцій властивостей зв'язків. Спряжені зв'язки впливають на реакційну здатність і колір хімічних сполук.

атомна орбіталь не представлена в лінійній комбінації (ваговий множник дорівнює нулю); на рисунку в цьому випадку видна тільки точка центра атома. Дві гармоніки з числом вузлів два або чотири розрізняються тільки напрямками коливань. Тому їм відповідають МО з однаковою енергією, тобто вироджені.

Нижча із шести орбіталей – зв'язуюча, а верхня – розпушуюча. З проміжних МО дві нижчі – переважно зв'язуючі, а дві верхні – переважно

У ланцюзі спряження має місце вирівнювання енергій і довжин зв'язків. Наприклад, у молекулі бутадієну простий зв'язок помітно коротше (0,147 нм), а подвійні – трохи довші (0,135 нм), ніж у молекулах без спряження (відповідно 0,154 і 0,133 нм). Повне вирівнювання зв'язків спостерігають у молекулі бензолу C_6H_6 . Експериментально встановлено, що всі атоми Карбону і Гідрогену лежать в одній площині і усі валентні кути складають 120° . Довжина зв'язку С–С дорівнює 0,139 нм, а її енергія (487 кДж/моль) також має проміжне значення між енергіями простого (348 кДж/моль) і подвійного (635 кДж/моль) зв'язку між атомами Карбону. Повне вирівнювання довжин і енергій зв'язків С–С в молекулі бензолу демонструється рівністю вагових коефіцієнтів як для канонічних структур Кекуле, так і для структур Дьюара в хвильовій функції основного стану C_6H_6 . Делокалізація π -зв'язків у молекулі бензолу характеризується високою стійкістю, про що свідчить значна енергія резонансу (228 кДж/моль). Спряження π -зв'язків у молекулі бензолу відіграє основну роль у формуванні властивостей органічних сполук ароматичного ряду.

У рамках методу ВЗ ефект спряження пояснюють частковою чи повною делокалізацією π -зв'язків, що описують накладенням резонансних структур.

У методі МО делокалізація π -зв'язків виглядає атрибутивною властивістю молекулярних орбіталей. π -МО утворюються в ланцюзі спряження при перекриванні p -АО, осі яких перпендикулярні лінії зв'язку, наприклад, p_z . Порядок перекривання в атомних ланцюгах також визначається розглянутим правилом гармонік. Це означає, що МО на рис.58 і 59 можна розглядати як форми π -МО, що виникають при перекриванні p_z -орбіталей, якщо розглядати їх зверху. Ми бачимо, що нижча по енергії π -МО охоплює при постійній фазі амплітуди хвильової функції всі атоми ланцюжка чи кільця. У шестиатомному циклі конфігурація нижчої π -МО характеризується дуже високою симетрією.

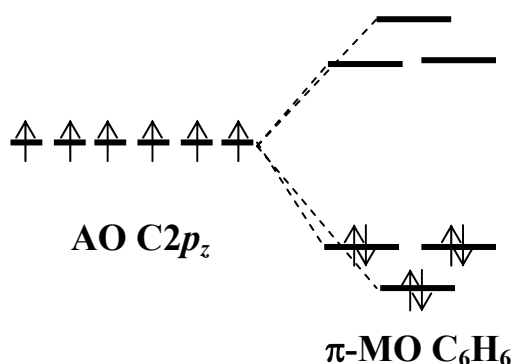


Рис.60. Енергетична діаграма π -МО в молекулі бензолу

Метод МО дозволяє розглядати не тільки молекули цілком, але й окремі молекулярні фрагменти й системи зв'язків. Наприклад, з характеру розташування π -МО по енергії, показаному на рис.59 випливає, що шість електронів на p_z -АО шести атомів Карбону в бензольному кільці розташовуються трьома парами на трьох зв'язуючих π -МО (рис.60). Їх внесок у порядок шести зв'язків С–С складає,

очевидно, $3/6 = 0,5$. Зважаючи на σ -зв'язки у кільці загальний порядок складає 1,5. Саме висока симетрія зв'язуючих π -МО бензолу обумовлює повну симетризацію зв'язків у цій молекулі.

Електрон-дефіцитні молекули і гіпервалентність. Метод ВЗ, як і Льюїсовські уявлення зустрічають нездоланні перешкоди при спробі пояснити існування таких електрон-дефіцитних сполук як диборан C_2H_6 . Концепція багатоцентрової орбіталі, що характерна для методу МО, дозволяє легко обійти такі труднощі. У молекулі B_2H_6 шість атомів надають сумарно $2 \times 4 + 6 \times 1 = 14$ валентних АО, з яких можна побудувати 14 МО. Половина з них буде зв'язуючими або, можливо, частина з цієї половини – незв'язуючими, але не розпушуючими. Цієї кількості МО цілком достатньо для розміщення всіх 12 ($2 \times 3 + 6 \times 1$) валентних електронів, що є в молекулі. Оскільки жоден з них не попадає в стаціонарному стані на розпушуючі орбіталі, хімічне зв'язування в молекулі B_2H_6 зовсім не здається чимось таємничим.

Трохи інше трактування може бути дано при розгляді фрагмента В–Н–В молекули диборана. Комбінуючи три АО, що ці три атоми надають для утворення цього фрагмента, одержуємо три МО, з яких нижча по енергії – зв'язуюча. На цій орбіталі може розміститися одна електронна пара, що і здійснює трицентровий двоелектронний зв'язок. Такий зв'язок позначають ($3c, 2e$) і той факт, що одна електронна пара зв'язує дві пари атомів (ВН і НВ) не представляється чимось винятковим у теорії МО. Помітимо, що друга електронна пара зовсім не привела б до зміцнення зв'язування в розглянутому фрагменті, тому що друга по енергії МО, розташована між нижньою зв'язуючою і верхньою розпушуючою орбіталями, по характеру повинна бути незв'язуючою.

Метод МО дозволяє також істотно уточнити трактування поняття *гіпервалентності* – оточення хімічно зв'язаного атома більш ніж вісьмома електронами. Розширення октету в рамках методу ВЗ звичайно пояснюють підключенням до хімічного зв'язування d -орбіталей. Наприклад, вважають, що центральний атом сірки в молекулі SF_6 утворює шість σ -зв'язків з шістьма периферійними атомами фтору. Ці зв'язки утворюються при перекриванні шести sp^3d^2 -гібридизованих АО центрального атома.

Розрахунки на основі методу МО показують, що гіпервалентність сірки в гексафториді зовсім не зобов'язана участі d -орбіталей. У базисний набір, виходячи з близькості енергій АО, входять одна $3s$ і три $3p$ -орбіталі сірки, і шість $2p$ -орбіталей шести кінцевих атомів фтору. З розрахунків випливає, що з

10 МО, які можна одержати при перекриванні базисних АО, чотири – зв’язуючі, чотири – розпушуючі, інші дві – незв’язуючі. З 12 валентних електронів (6 атома сірки і 6 від шести одноелектронних p -орбіталей шести атомів фтору) вісім розмістяться на зв’язуючих МО і чотири – на незв’язуючих. Цього цілком достатньо для зв’язування в молекулі SF_6 . При зайнятих електронними парами чотирьох зв’язуючих і двох незв’язуючих орбіталях середній порядок зв’язку S–F виявляється рівним $2/3$, що погоджується з експериментальними даними. Таким чином, поява гіпервалентності зовсім не залежить від участі d -орбіталей, хоча і не виключає його. Це пояснює, зокрема, той факт, що відомі сполуки В і С (карборани, карбіди, металеві кластери й інші), в яких ці елементи другого періоду, атоми яких узагалі не мають d -електронів, виявляють проте валентність п’ять і шість.

5.6. Порівняння методів МО і ВЗ

Яскравою рисою методу ВЗ є його відповідність хімічній інтуїції, оскільки він оперує таким наочним для хіміка поняттям як зв’язок двох сусідніх атомів. Концепція локалізованого зв’язку, що існує незалежно від інших зв’язків у молекулі, здається цілком втраченою в методі МО, коли розглядаються делокалізовані орбіталі, що охоплюють всі атоми молекули.

Проте, можна показати, що опис розподілу електронної густини в молекулі на основі уявлень про локалізовані зв’язки математично еквівалентний опису мовою МО.

Слід враховувати, що коли в обчисленнях використовується саме електронна густина, а не якась пропорційна їй величина, необхідно застосовувати так звані *нормовані* хвильові функції. Нормованою називається хвильова функція, що задовольняє такій умові: повна ймовірність виявлення частинки в будь-якій точці простору дорівнює одиниці, тобто

$$\int_V \Psi^2 dV = 1$$

Нормування досягається множенням хвильової функції на *нормувальний множник* N , що знаходять із приведеного вище співвідношення. Наприклад, нормувальний множник для групових орбіталей ψ_1 і ψ_2 двох кінцевих атомів Гідрогену, що розглядалися при описі молекули BeH_2 , дорівнює $N = (1/\sqrt{2})$:

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2}) [\psi(H1s)_A + \psi(H1s)_B]$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2}) [\psi(H1s)_A - \psi(H1s)_B]$$

Для полегшення сприйняття атомних і молекулярних орбіталей нормувальні множники часто випускають: сферична форма АО Гідрогену сприймається легше без множника ($1/\sqrt{2}$) при $\psi(H1s)$. Дотепер ми, як правило, використовували ненормовані хвильові функції.

Звернемося тепер до опису хімічних зв'язків у молекулі BeH_2 . Як показано вище, розгляд по методу МО приводить до двох зв'язуючих орбіталей:

$$\sigma_s = \psi(Be2s) + \psi_1$$

$$\sigma_{px} = \psi(Be2p_x) + \psi_2$$

Утворимо їх суму:

$$\sigma_s + \sigma_{px} = \psi(Be2s) + \psi(Be2p_x) + \psi_1 + \psi_2 = \sqrt{2} [\psi(Be2sp_1) + \psi(H1s)_A]$$

де $\psi(Be2sp_1) = (1/\sqrt{2})[\psi(Be2s) + \psi(Be2p_x)]$ – одна з sp -гібридизованих АО Be. Таким чином, сума двох трицентрових МО молекули BeH_2 дає локалізовану орбіталь, утворену перекриванням s -АО атома водню А і sp -гібридизованої АО Be. Легко бачити, що різниця тих же МО утворює локалізовану орбіталь, що відповідає перекриванню s -АО атома В і іншої sp -гібридизованої АО Be:

$$\sigma_s + \sigma_{px} = \psi(Be2s) - \psi(Be2p_x) + \psi_1 - \psi_2 = \sqrt{2} [\psi(Be2sp_2) + \psi(H1s)_B]$$

де $\psi(Be2sp_2) = (1/\sqrt{2})[\psi(Be2s) - \psi(Be2p_x)]$.

Таким чином, лінійні комбінації делокалізованих МО утворюють локалізовані (і навпаки). Оскільки при таких комбінаціях (за умови нормування) розподіл електронної густини зберігається, *делокалізований (метод МО) і локалізований (метод ВЗ) описи хімічних зв'язків у молекулі еквівалентні*. При цьому самі молекулярні орбіталі, якими оперують у цих двох підходах, можуть бути зовсім не еквівалентні одна одній.

Сказане дозволяє вибрати делокалізований чи локалізований опис молекули в залежності від зручності розв'язання задачі, що розглядається.

Метод ВЗ більш зручний при розгляді властивостей фрагментів молекул. Сюди відносяться довжини й енергії зв'язків, силові константи зв'язків, кислотно-основні властивості речовин.

Опис молекули методом МО звичайно зручніший, коли розглядаються властивості всієї молекули. До таких властивостей відносяться магнетизм, кольоровість, електронні спектри (УФ та у видимому діапазоні), фотоіонізаційні спектри, енергії іонізації і спорідненості до електрона, окисно-відновні потенціали. Концепції методу МО значно більш широко застосовують у сучасних розрахункових методах квантової хімії.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
2. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. В 2 т. – К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1968. – Т.1. – 442 с.
3. Павлов Н.Н. Теоретические основы общей химии. – М.: Высшая школа, 1978. – 304 с.
4. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Общая химия. М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 1989, 639 с.
5. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. У 2 ч. – Ч.1. – Київ: Педагогічна преса, 2002. – 518 с.
6. Atkins P.W., Bevan J.A. General Chemistry, N.Y.: Scientific American Books, 1992, 922 p.
7. Эткинс П. Молекулы. – М.: Мир, 1991. – 215 с.
8. Яцимирський К.Б., Яцимирський В. К. Хімічний зв'язок. – Київ: Вища школа, 1993. – 309 с.
9. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. – М.: Мир, 1991. – Ч.1. – 528 с. – Ч.2. – 622 с.
10. Вселенная. Ред. Мартин Рис. – М.: АСТ, Астрель, 2006. – 512 с.
11. Грин Б. Элегантная Вселенная. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 288 с.
12. Девис П. Суперсила: Поиски единой теории природы. – М.: Мир, 1989. – 271 с.
13. Хокинг С. Краткая история времени. От Большого Взрыва до черных дыр. – С.Петербург: Амфора, 2007. – 230 с.
14. Приседский В.В. Краткая история происхождения атомов. – Донецк: ДонНТУ, 2009. – 48 с.



Приседський Вадим Вікторович

Випускник Донецького політехнічного інституту.
Завідувач кафедри загальної хімії Донецького
національного технічного університету
Доктор хімічних наук, професор.

Член-кореспондент Петрівської Академії наук і
мистецтв (Санкт Петербург, Росія).

Член Американського хімічного товариства.

Член Наукової Ради з хімії твердого тіла АН СРСР
(1987-1992).

Член Національної наукової ради з неорганічної
хімії НАН України.

Відомий спеціаліст і засновник наукової школи в
галузі неорганічної хімії твердого стану.

Підготував 15 кандидатів хімічних наук.

Як автор більше ніж 410 наукових праць, у тому
числі у багатьох провідних світових наукових
виданнях, зробив вагомий внесок у розвиток
вітчизняної хімічної науки.



До 90-річчя
Донецького національного технічного
університету