

Курта С.А. Будова речовини. Лекція № 9.
Тема 9. Квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку.
Валентність елементів за теорією Гейтлера і Лондона.

Мета: розглянути та освоїти квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку, розв'язання рівняння Шредінгера. Розглянути та вивчити валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона, метод валентних зв'язків. Розглянути пояснення направленості валентності. Розглянути і вивчити явище гібридизації орбіталей.

План:

1. Квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку. Розв'язання рівняння Шредінгера з використанням наближених функцій.
2. Квантово-механічний розгляд молекули водню.
3. Валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона.
4. Метод валентних зв'язків.

Зміст лекції

3.4. Розділ четвертий

Квантово-механічне пояснення ковалентного зв'язку

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

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

3.4.1. Розв'язання рівняння Шредінгера з використанням наближених функцій. Рівняння Шредінгера і його розв'язання для простої уявної моделі – руху частинки у потенціальному ящику – показані вище. У задачі про потенціальний ящик вдалося знайти функцію ψ і вираз для енергії E , які задовільняють рівняння Шредінгера для розглянутого випадку. Розв'язання

виявилось нескладним внаслідок того, що потенціальну енергію частинки U можна взяти рівною нулю. Тоді завдання зводилось до пошуку функції, друга похідна якої виражається тією ж функцією, але взятою з протилежним знаком. Відомо, що цю умову задовільняє функція синуса [3].

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

Для руху однієї частинки це рівняння має вигляд:

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

Воно може бути записане у більш компактній формі, зручній для знаходження наближених розв'язків. Введемо позначення, які дозволяють надати даному рівнянню таку форму, щоб для певної потенціальної енергії $U(x, y, z)$ величина E могла бути знайдена за допомогою функції, котру можна вважати достатнім наближенням до невідомої функції ψ , що є розв'язком рівняння Шредінгера. Використаємо позначення:

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

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

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

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

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

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

Із введенням гамільтоніана запис рівняння Шредінгера приймає дуже просту форму:

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

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

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

або

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

Звідси:

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

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

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

$$E = \int \psi H \psi d\nu / \int \psi^2 d\nu, \quad (3.58)$$

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

$$E = \int \psi H \psi d\nu \quad (3.59)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

До функцій $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ такі ж вимоги, як і до хвильової функції. Вони повинні бути неперервні і перетворюватись в нуль на нескінченно великій

відстані від молекули. Тобто необхідно, щоб вони якомога точніше враховували всі особливості даної системи, а найбільше взаємодію електронів.

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

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

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

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

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

Далі розглянемо результат маючи будь-яке число коефіцієнтів. Інтеграли, які включають оператор Гамільтона позначаються буквою \hat{H} . Інтеграли, які не мають оператора Гамільтона, $-S$. Індеси знизу вказуються, якщо функції стоять під знаком інтеграла. Так, \hat{H}_{11} відповідає інтегралу \hat{H}_{22} .

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

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

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

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

Звідси:

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

Продиференціювавши по c_1 , одержимо:

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

або

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

Диференціювання по c_2 приводить до аналогічного виразу:

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

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

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

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

Дані рівняння називаються *віковими*. Цей термін позичений у небесної механіки, де за допомогою аналогічних систем рівнянь визначають зміни у русі планет, що відбуваються протягом віків. Розглядаючи описану систему рівнянь, бачимо, що перший індекс у позначенні інтеграла співпадає з номером рівняння, а другий – з номером члена у даному рівнянні. В

загальному, коли хвильова функція має n коефіцієнтів, то система вікових рівнянь запишеться так:

$$(H_{11}^{\wedge}-ES_{11})c_1+(H_{12}^{\wedge}-ES_{12})c_2+\dots+(H_{1n}^{\wedge}-ES_{1n})c_n=0, \quad (3.72)$$

$$(H_{21}^{\wedge}-ES_{21})c_1+(H_{22}^{\wedge}-ES_{22})c_2+\dots+(H_{2n}^{\wedge}-ES_{2n})c_n=0, \quad (3.73)$$

$$(H_{n1}^{\wedge}-ES_{n1})c_1+(H_{n2}^{\wedge}-ES_{n2})c_2+\dots+(H_{nm}^{\wedge}-ES_{nm})c_n=0. \quad (3.74)$$

Це можна записати скорочено:

$$\sum (H_{ij}^{\wedge}-ES_{ij})c_j=0, \quad (3.75)$$

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

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{\wedge}-ES_{11} & H_{12}^{\wedge}-ES_{12} & \dots & H_{1n}^{\wedge}-ES_{1n} \\ H_{21}^{\wedge}-ES_{21} & H_{22}^{\wedge}-ES_{22} & \dots & H_{2n}^{\wedge}-ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}^{\wedge}-ES_{n1} & H_{n2}^{\wedge}-ES_{n2} & \dots & H_{nm}^{\wedge}-ES_{nm} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.76):$$

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

$$|H_{ij}^{\wedge}-ES_{ij}|=0 \quad (3.77):$$

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

Якщо сума має велике число членів, то вибір функції ϕ_1 і ϕ_2 , має порівняно малий вплив на результат. Вибравши належним чином коефіцієнти c_1, c_2, \dots , можна отримати значне наближення до істинної хвильової функції. При великій кількості членів у рівнянні розрахунки стануть дуже важкими. [4].

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

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

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

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

системи може бути виражена добутком хвильових функцій двох атомів гідрогену [3].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.4.3. Валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона.

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

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

Гейтлер і Лондон розглянули також взаємодію двох атомів He. Тут також неможливе утворення хімічного зв’язку, оскільки в цій системі будуть



дві пари електронів з однаковими спінами. Електронна будова атому He може бути виражена схемою (3.83):



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

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



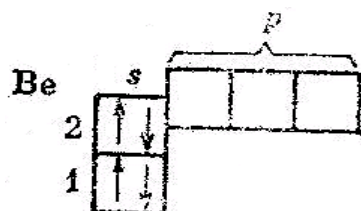
В цьому атомі є один неспарений $2s$ -електрон. За рахунок спарення одиничних s -електронів можна очікувати утворення молекули Li_2 (аналогічно молекулі H_2). Дійсно, молекула Li_2 існує. Енергія зв'язку в молекулі Li_2 (1,13 eV) приблизно в чотири рази менша від енергії зв'язку в молекулі H_2 (4,48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

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

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

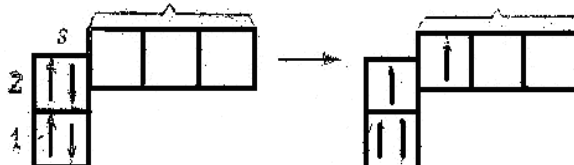
Літій. Як уже вказувалось, літій має один неспарений електрон, тому його валентність дорівнює одиниці.

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



(3.85)

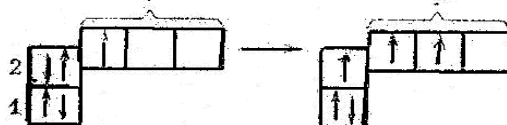
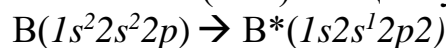
Таким чином, атом берилію в нормальному стані не має неспарених електронів. Тому його валентність дорівнює нулю. Однак надання атому берилію деякої кількості енергії (62 ккал/моль) приводить його в збуджений стан (3.86): $\text{Be}(1s^2 2s^2) \rightarrow \text{Be}^*(1s^2 2s^1 2p^1)$



(3.86)

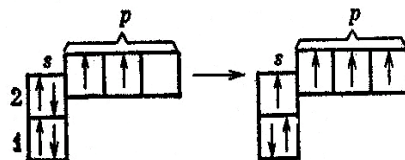
В цьому стані є два неспарених електрони, тобто атом берилію проявляє валентність, що дорівнює двом. Затрати енергії, необхідної для переведення атому в збуджений стан, з надлишком компенсуються енергією, що виділяється при утворенні хімічного зв'язку (пригадаємо, що енергія одинарного зв'язку має величину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

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



(3.87)

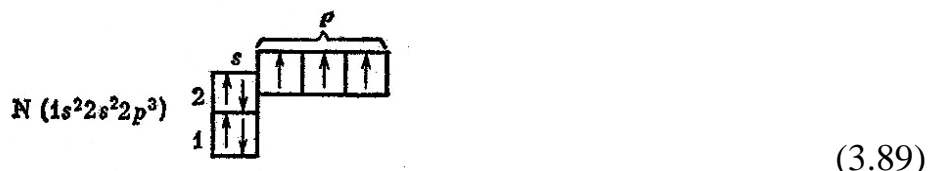
Карбон. Електронна будова атома $1s^2 2s^2 2p^2$ відповідає розподіленню електронів по комірках, в яких, згідно з правилом Хунда, є два неспарені електрони. Однак валентність 2 для карбону не характерна, оскільки порівняно легко здійснюється перехід атома в збуджений стан, в якому його валентність дорівнює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



(3.88)

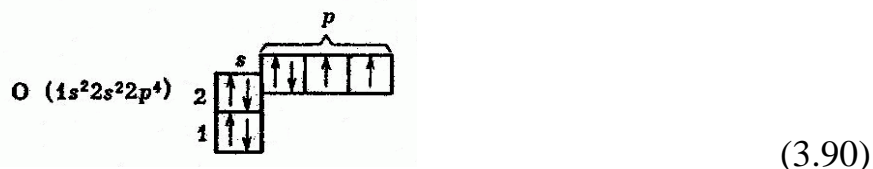
Як і для атомів Be і B енергія збудження вуглецевого атома компенсується утворенням більшого числа хімічних зв'язків.

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



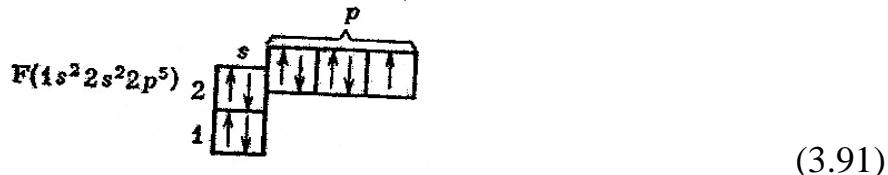
В атомі нітрогену у відповідності з правилом Хунда є три неспарені p -електрони, тому валентність азоту дорівнює трьом. Слід відзначити, що азот не проявляє валентність, що дорівнює п'яти. Для цього вимагалось б переведення електронів на новий (третій) електронний шар, а це вимагає такої затрати енергії,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

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



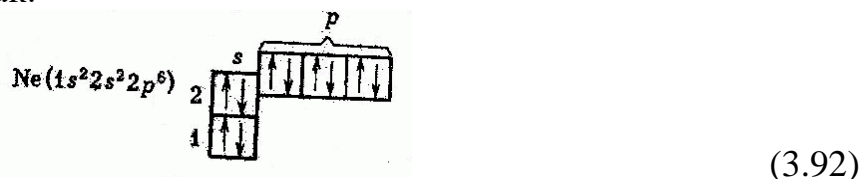
Таким чином, атом оксигену проявляє валентність, що дорівнює двом.

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



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

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



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

Проведений огляд валентності елементів другого періоду дозволяє зрозуміти причину досить великої відмінності цих елементів від всіх інших елементів періодичної системи. Відмінність нальсильніше представлена у трьох елементів – нітрогену, оксигену і флуору. Крім особливостей, обумовлених малим радіусом атомів та іонів, відмінності даних елементів пов'язані також із тим, що у них зовнішні електрони знаходяться на другому

шарі, в якому є тільки чотири квантові комірочки. Ось чому дані елементи не можуть проявляти високі валентності, які відомі для їх аналогів по групі.

Уявлення Гейтлера і Лондона про механізм утворення хімічного зв'язку виявилися надзвичайно продуктивними і послужили основою для пояснення і наближеного розрахунку зв'язку більш складних молекул. Ці уявлення були розвинуті в теорію хімічного зв'язку, яка отримала назву *методу валентних зв'язків* (скорочене позначення **МВЗ**). Значний вклад в створення і розвиток методу валентних зв'язків був зроблений Слейтером і Полінгом (США). Основні положення методу валентних зв'язків такі:

1. Одинарний хімічний зв'язок утворюють два електрони з протилежними спінами, що належать двом атомам. При цьому відбувається перекривання хвильових функцій електронів, між атомами виникає зона із значною електронною густиною. Це приводить до зменшення енергії системи, тобто до утворення хімічного зв'язку.

2. Зв'язок розташовується в тому напрямі, в якому можливість перекривання хвильових функцій електронів, що утворюють зв'язок, є найбільша.

3. З двох орбіталей атома більш міцний зв'язок утворює та, яка сильніше перекривається орбіталлю другого атома.

Метод валентних зв'язків дає теоретичне [1] обґрунтування утворення хімічного зв'язку. Квантово-механічне пояснення напрямку хімічного зв'язку ґрунтується на врахуванні форми різних орбіталей. Розглянемо приклади, які дозволяють зрозуміти у загальному вигляді суть справи. Почнемо з молекули H_2O і NH_3 .

Молекула H_2O складається із атома кисню і двох атомів гідрогену. Атом кисню має два неспарених $2p$ -електрони, які займають дві орбіталі, розміщені під кутом 90° . Атоми гідрогену мають $1s$ -електрон. На рис. 50 показані хвильові функції неспарених електронів у атомах кисню і гідрогену, при наближенні атома гідрогену з електроном, спін якого направлений протилежно спіну одного із неспарених $2p$ -електронів атома кисню. Ці електрони складають загальну електронну оболонку, що зв'язує атоми кисню і гідрогену. При цьому кут між зв'язками має бути близьким до кута між оболонкою p -електронів. Але кут між зв'язками у молекулі води рівний $104,5^\circ$ [10].

Очевидно, що зв'язок О-Н є полярним ковалентним зв'язком. Електрони сильніше відтягнуті від атому кисню. У результаті цього у атомі гідрогену з'являється деякий позитивний заряд. Відштовхування цих зарядів призводить до збільшення кута між зв'язками.

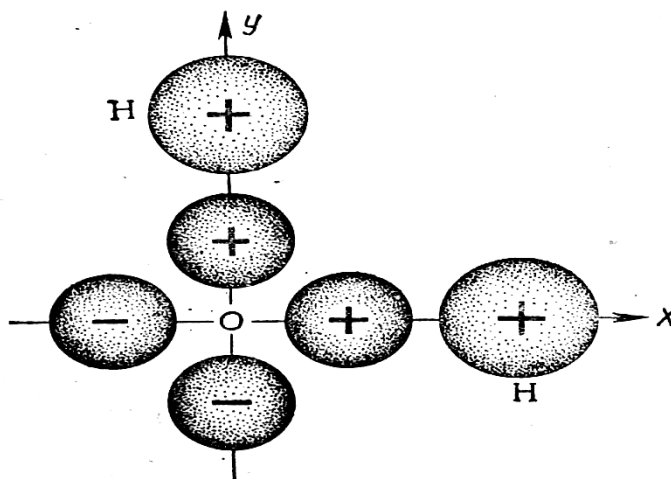


Рис. 50. Хвильові функції неспарених електронів у атомах O і H

Електрони, що належать двом зв'язкам O-H, у молекулі води мають однаково направлені спіни. Це призводить до появи сил відштовхування.

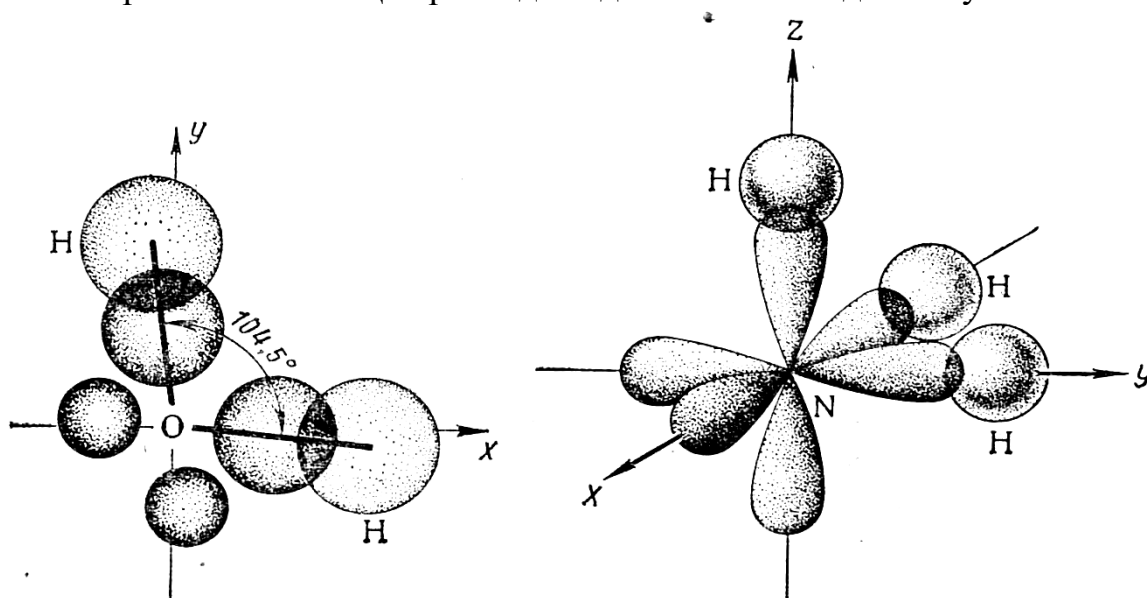


Рис. 51. Перекривання хвильових функцій електронів у молекулах H_2O і NH_3

Вплив показаних факторів буде меншим у молекулі сірководню H_2S . У цій сполуці зв'язок менш полярний і відстань між атомами більша. Кут між зв'язками H_2S менший і становить 92° , а у H_2Se рівний 91° .

Аналогічно може бути знайдена структура молекули аміаку. Атом нітрогену має три неспарених $2p^3$ - електрони, орбіталі яких розкладені у трьох взаємноперпендикулярних напрямках. Отже, за методом валентних зв'язків три зв'язки N-H повинні розміститись під кутом 90° один до одного. Молекула NH_3 повинна мати форму піраміди з атомом нітрогену на вершині (рис. 51).

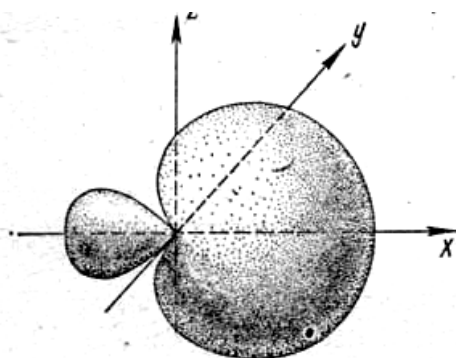


Рис. 52. Поверхня гібридної хвильової функції

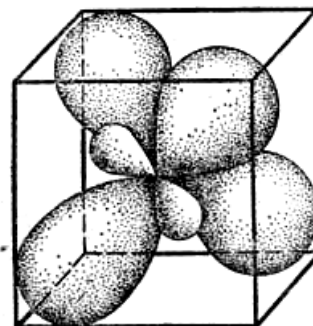


Рис. 53. Просторове розміщення гібридних електронних оболонок атома карбону.

Експериментальне значення кута між зв'язками у молекулі NH_3 рівне $107,3^\circ$. Зробимо висновок, що зв'язки із $3p^3$ -орбітальями, якщо не брати до уваги вільної електронної пари атома нітрогену, могли би розташовуватися один до одного під кутом 90° .

Більш складна ситуація з атомом карбону [11]. Атом карбону у збудженому стані володіє чотирма неспареними електронами – одним $2s^1$ -електроном і трьома $2p^3$ -електронами. Зв'язок з p -електроном повинен бути більш щільним, бо він більш витягнутий від ядра.

Сейтлер і Полінг показали, що у розрахунку хімічного зв'язку є декілька різних орбіталей. Якщо вони близькі і не сильно відрізняються за енергією, то їх можна замінити однаковою кількістю змішаних орбіталей, що називаються *гібридними*. Хвильова функція гібридних орбіталей складається із хвильової функції розглянутих електронів, помножених на деякі коефіцієнти. Так, при наявності чотирьох зв'язків атома карбону гібридні хвильові функції електронів карбону, що виражаються співвідношенням (3.93):

$$\Psi_{\text{гібр.}} = a\psi_s + b\psi_{px} + c\psi_{py} + d\psi_{pz} \quad (3.93)$$

Величини коефіцієнтів a , b , c і d знаходять із умов нормування та інших математичних вимог. Ці коефіцієнти можуть бути як позитивні, так і негативні.

Гібридні хвильові функції є невеликими по одну сторону від ядра і великими по другу сторону ядра. Поверхня гібридизованої функції атома карбону показана на рис. 54.

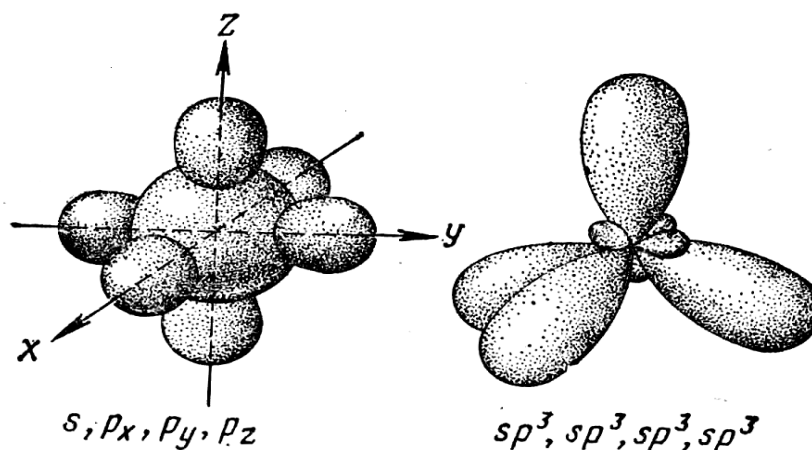


Рис. 54. Схема перерозподілу електронної щільності при гібридних орбіталях атома карбону

Чотири гібридні орбіталі атома карбону розміщені під кутом $109,5^\circ$, направлені до вершин тетраедра, у центрі якого знаходиться карбон. На рис. 53. показана форма електронної оболонки для гібридних орбіталей атома карбону.

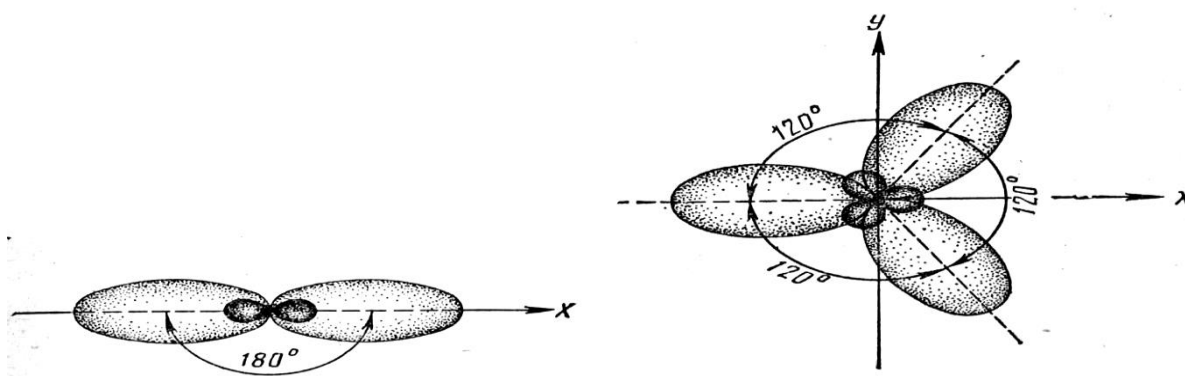


Рис. 55, 56. Розміщення електронних оболонок при sp -гібридизації і sp^2 -гібридизації

Як видно із рис. 55 і 56 гібридна орбіталь сильно втягнута в одну сторону від ядра. Це обумовлює більш сильне перекривання таких орбіталей з орбіталами електронів, що належать іншим атомам. У відповідності з трьома положеннями методу валентних зв'язків це призводить до утворення сильнішого зв'язку. Тому гібридизація характерна для стійких молекул.

Таким чином, при створенні з'єднання різних орбіталей електронів атома водню утворюється одна s-орбіталь і три p-орбіталі. Вони перетворюються у чотири однакові гібридні sp^3 -орбіталі. Це пояснюється рівнозначністю чотирьох зв'язків карбонного атома у з'єднаннях CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ та інших органічних сполуках.

Гібридизація орбіталей валентних електронів характерна не тільки для з'єднання карбону. Необхідність у використанні поняття гібридизації виникає,

коли декілька зв'язків створюються електронами, які у атомах належать різним оболонкам. Вони не дуже сильно відрізняються за енергією.

Гібридизація одної s -орбіталі і одної p -орбіталі *sp-гібридизація*, відбувається при створенні галогенідів берилію, а також цинку і ртуті. Атоми цих елементів у нормальному стані мають на зовнішньому шарі два спарені s -електрони. У результаті збудження один із s -електронів переходить у p -стан. При цьому з'являються два неспарені електрони, один з яких s -електрон, а другий p -електрон. При виникненні хімічного зв'язку ці дві різні орбіталі перейдуть у дві однакові гібридні орбіталі, напрямлені під кутом 180° один до одного. Тут два зв'язки мають протилежні напрямки.

Експериментальне визначення структури молекул BeX_2 , ZnX_2 , CdX_2 , HgX_2 (X-галоген) показало, що ці молекули є лінійними, і два зв'язки металу з атомом галогену мають однакову довжину.

Гібридизація одної s -і двох p -орбіталей має місце при утворенні сполук бору. Збуджений атом бору володіє трьома неспареними електронами. Як показують експериментальні дослідження, молекули атома бору створюють такі сполуки: BX_3 (X-галоген), $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -триметилбор, $\text{B}(\text{OH})_3$ -борна кислота. При цьому три зв'язки бору у вказаних молекулах мають однакову довжину і розміщені під кутом 120° один до одного.

Цей результат показує використання квантово-механічних представлень у порівнянні з вже існуючою структурною теорією. З точки зору цієї теорії між зв'язками у сполуках немає великої різниці. Але перша молекула плоска, а друга має форму піраміди з атомом нітрогену на вершині. Як видно, квантово-механічна теорія будови хімічного зв'язку дає чітке пояснення цього факту. Таким чином, квантова хімія створює нову систему понять, дає нову хімічну мову, яка доповнює і розвиває положення теорії хімічної будови А. М. Бутлерова.

Гібридизація однієї s -і трьох p -орбіталей пояснює валентність атома карбону. Створення sp^3 -гібридних зв'язків характерне також і для аналогів карбону-кремнію і германію. Валентність цих елементів також має тетраедричну напрямленість.

Аналогічно за допомогою поняття про sp^3 -гібридизацію пояснюється структура молекули NH_3 . Валентні електрони атома нітрогену займають чотири sp^3 -гібридні орбіталі. На трьох із них розміщено по одному електрону. Ці орбіталі створюють зв'язки з атомами карбону. Четверта орбіталь зайнята двома вільними електронами, не утворюватиме хімічний зв'язок, але буде гібридною.

Вклад неподіленої пари електронів у дипольний момент молекули можна показати порівнянням величини μ для NH_3 і NF_3 . Структура цих молекул аналогічна. Зв'язок N-F більш полярний, ніж зв'язок N-H. Валентні кути H-N-H у молекулі NH_3 повинні бути рівні $109,5^\circ$, що близько до експериментальних $107,3^\circ$. Відхилення кута між зв'язками від цієї величини у аналога аміаку PH_3 , AsH_3 і SbH_3 обумовлені тими ж причинами, що і для аналогів H_2O [11].

Висновки

1. Встановити фізичні причини виникнення зв'язку між атомами вдалося тільки після того, як стали відомі закони руху мікрочастинок. Точне розв'язання рівняння Шредінгера знайдене тільки для одноелектронних систем – атома гідрогену і воднеподібних іонів, а також для іонізованої молекули гідрогену H_2^+ . Для інших атомів і молекул в даний час можливе отримання тільки наближених значень. Ці розв'язки пояснюють природу і властивості хімічних зв'язків.

2. Оператор Лапласа є скороченим умовним виразом для позначення сумування других похідних функції по координатах. Для ще більшого спрощення запису вводиться оператор Гамільтона- \hat{H} (гамільтоніан). Можна приблизно розрахувати основну характеристику системи (атома або молекули) – її енергію, якщо знайдена функція ψ достатньо близька до істинної хвильової функції системи. Вибір найкращого виду наближеної функції проводиться за допомогою варіаційного методу. У варіаційному методі виходять з того, що чим нижча величина E , тим вона ближче до істинного значення енергії основного стану системи, а вибрана хвильова функція – істинна.

3. Хвильова функція описує розподілення щільності електронної оболонки. Основному стану молекули відповідає будь-яке певне розподілення електронної густини, виражене істинною хвильовою функцією, що невідома. Наближена хвильова функція відповідає будь-якому другому розподіленню електронної щільності, для якої енергія буде більша. Чим ближче взята функція до істинної, тим нижчою буде обчислена з її допомогою енергія, і тим ближчою буде остання до дійсного значення E основного стану системи. Вирішення квантово-механічних задач у теорії молекули зводиться до випробовування за допомогою рівнянь різних функцій, які відповідають фізичній схемі руху електронів у молекулі. Та з цих функцій, яка дасть мінімальне значення E , найкраще описує стан системи.

4. Хвильова функція повинна бути неперервною і перетворюватись в нуль на нескінченно великій відстані від молекули, - необхідно, щоб вона якомога точніше враховувала всі особливості даної системи, а найбільше взаємодіє електронів. Обчисливши віковий детермінант, знаходять вираз для енергії E , а тоді, підставивши його у систему вікових рівнянь, визначають коефіцієнти. Впливає, що позитивний результат може бути одержаний тільки в тому випадку, коли взята функція відображає реальний стан системи. Але при малій кількості членів можна досягнути успіху тільки при вдалому виборі функції. Параметри кривих енергії можуть бути знайдені експериментально.

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

двох атомів гідрогену. “Збудована” хвильова функція для електрона у молекулі гідрогену виявляється *лінійною комбінацією* функцій. Хвильовою функцією електронів у молекулі гідрогену визначається взаємодія з ядром, але не береться до уваги взаємовідштовхування електронів. За допомогою функції була розрахована енергія електронів для різних значень відстаней між ядрами R_{ab} .

6. Нормовані множники вибираються таким чином, щоб сумарна вірогідність знаходження електронів у просторі була рівна одиниці. Рівняння показують, що коли поміняти місцями ядра і електрони, то функція ψ_S буде такою ж. Тому її називають симетричною відносно координат ядер і електронів. Навпаки, при подібній перестановці функції ψ_A змінює знак. Тому функцію ψ_A називають асиметричною.

7. Два електрони з протилежними спінами, що займають одну квантову комірку, називають спареними. Згідно теорії Гейтлера і Лондона, гідроген здатний до утворення молекули H_2 тому, що в його атомі є один неспарений електрон, а гелій не може утворити молекули He_2 через те, що обидва електрони в атомі He є спареними. Існує молекула Li_2 , енергія зв'язку якої (1,13 eV) приблизно в чотири рази менша від енергії зв'язку в молекулі H_2 (4,48 eV). Це обумовлено наявністю біля ядра літію першого електронного шару – зв'язок $Li-Li$ значно довший, ніж зв'язок $H-H$.

8. Пари електронів першого шару сильно екранують заряд ядра і відштовхуються один від одного. Все це призводить до значного послаблення зв'язку. Хімічний зв'язок виникає в тих випадках, коли зустрічаються два атоми, котрі мають неспарені електрони з антипаралельними спінами. Тоді стає можливим перекривання електронних хмар (точніше хвильових функцій) неспарених електронів, в результаті якого між атомами створюється зона підвищеної електронної густини, що зумовлює електронний зв'язок. Тому, згідно теорії Гейтлера і Лондона валентність елемента дорівнює числу неспарених електронів, які є в його атомі. Таким чином, квантово-механічні розрахунки Гейтлера і Лондона дали теоретичне обґрунтування припущенню Льюїса про те, що хімічний зв'язок обумовлений парою електронів.

9. Для збудження атома потрібна дуже велика енергія, оскільки воно пов'язане з переходом електронів на новий електронний шар. Теорія Гейтлера і Лондона про механізм утворення хімічного зв'язку послужила основою для пояснення і наближеного розрахунку зв'язку більш складних молекул. Ці уявлення були розвинуті у в теорії методу валентних зв'язків (скорочене позначення **МВЗ**): одинарний хімічний зв'язок утворюють два електрони з протилежними спінами, що належать двом атомам, при цьому відбувається перекривання хвильових функцій електронів, між атомами виникає зона із значною електронною густиною. Це приводить до зменшення енергії системи, тобто до утворення хімічного зв'язку; зв'язок розташовується в тому напрямі, в якому можливість перекривання хвильових функцій електронів, що утворюють зв'язок, є найбільша; з двох орбіталей атома більш міцний зв'язок утворює та, яка сильніше перекривається орбіталлю другого атома. Метод

валентних зв'язків дає теоретичне обґрунтування утворення хімічного зв'язку. Квантово-механічне пояснення напрямку хімічного зв'язку ґрунтується на врахуванні форми різних орбіталей.

10. Зв'язок О-Н є полярним ковалентним зв'язком. Електрони сильніше відтягнуті від атому кисню. У результаті цього у атомі водню з'являється деякий позитивний заряд. Відштовхування цих зарядів призводить до збільшення кута між зв'язками. Електрони, що належать двом зв'язкам О-Н, у молекулі води мають однаково направлені спіни. Це призводить до появи сил відштовхування. Вплив показаних факторів буде меншим у молекулі сірководню H_2S . У цій сполуці зв'язок менш полярний і відстань між атомами більша. Молекула аміаку має форму піраміди з атомом нітрогену на вершині.

11. Сейтлер і Полінг показали, що у розрахунку хімічного зв'язку є декілька різних орбіталей. Якщо вони близькі і не сильно відрізняються за енергією, то їх можна замінити однаковою кількістю змішаних орбіталей - гібридними. Хвильова функція гібридних орбіталей складається із хвильової функції розглянутих електронів, помножених на деякі коефіцієнти. Величини коефіцієнтів a , b , c і d знаходять із умов нормування та інших математичних вимог. Ці коефіцієнти можуть бути як позитивні, так і негативні. Гібридна орбіталь сильно втягнута в одну сторону від ядра. Це обумовлює більш сильне перекривання таких орбіталей з орбіталями електронів, що належать іншим атомам. Це призводить до утворення сильнішого зв'язку. Тому гібридизація характерна для стійких молекул.

Рекомендована література

Основна

1. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш,.2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
3. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ ПНУ, опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.
4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,2006 р.,-132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від

20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.

5. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.-205с. “Химия”, 1982

Допоміжна

6. М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин. Строения вещества. Учб. Пос. Для вузов.3-т из.. М. Висшая школа, 1978.-304с.
7. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії ПНУ. 2016 р. 58с.

Завдання для самоконтролю

Питання 1. Рівняння Шредінгера і його розв'язання для руху однієї частинки. Оператор Лапласа та оператор Гамільтона.

Питання 2. Побудова хвильової функції електронів молекули гідрогену. Взаємодія з ядром визначається хвильовою функцією електронів у молекулі гідрогену, але не береться до уваги взаємовідштовхування електронів.

Питання 3. Валентність елементів за теорією Гейтлера і Лондона. Можливість утворення молекул з атомів Н, Li тощо. Для атомів яких елементів це не характерно та чому?

Питання 4. Електронна будова атомів головних підгруп та розподілення електронів по квантових комірках.

Питання 5. Механізм утворення хімічного зв'язку. Теорія методу валентних зв'язків (МВЗ).

Питання 6. Явище гібридизації орбіталей та їх хвильові функції. Види гібридизацій на прикладі сполук Карбону, Берилію та Бору.

Питання 7. Вклад неподіленої пари електронів у дипольний момент молекули на прикладі молекул NH_3 і NF_3 . Тип гібридизації у молекулах CH_4 , CCl_4 , NH_3 , H_2S , H_2Se , BeHal_2 , ZnHal_2 , CdHal_2 , HgHal_2 та їх структура.

Практичні завдання

1. Наведіть приклади гібридизації: sp , sp^2 , sp^3 , sp^2d , sp^3d^2 .
2. Який тип гібридизації, і яку структуру мають гідрид берилію BeH_2 та фторид бору BF_3 диборан B_2H_6 ; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{Cl})_4]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_6]$; $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{Cl})_4]$.
3. Валентність елементів на основі теорії Гейтлера і Лондона. Приклади заповнення електронних комірок для атомів Cs, Cl, Ti, U, Na, Cu, Ag.