

БУДОВА РЕЧОВИНИ. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

Лекція 1 – Будова атома та періодична система елементів. (4 години)

План лекції

1. Будова атома. Квантова механіка стаціонарних станів. Атом Гідрогену. Багатоелектронні атоми.
2. Періодичний закон та періодична система Д.І. Менделєєва

1.Будова атома. Квантова механіка стаціонарних станів. Атом Гідрогену. Багатоелектронні атоми.

Ще раз нагадаємо, що хімія – це наука про властивості речовини та її перетворення. Численні закони хімії були встановлені на підставі безпосередньо вимірюваних величин, таких як об'єм газоподібної чи рідкої речовини, її кількість, температура, тиск, тобто знані параметри макрорівня.

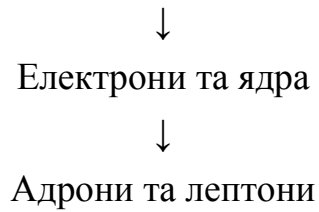
Але для пояснення цих законів потрібні уявлення та теорії, які оперують поняттями, пов'язаними з будовою речовини. У хімії це рівень атомів і молекул. Але й цього рівня недостатньо для розуміння періодичного закону й такого основного поняття, як "хімічний зв'язок". Для їхнього пояснення необхідно перейти на рівень ядер та електронів, з точки зору якого всі форми існування речовини, які вивчаються хімією, – атоми, молекули, іони, радикали, молекулярні комплекси, координаційні сполуки та ін. – розглядаються як відповідні об'єднання ядер та електронів.

Подібного роду ієрархія рівнів, в якій кожний наступний рівень служить для пояснення попереднього, є, взагалі кажучи, характерною рисою сучасної природознавчої картини світу. У першому наближенні поведінка матеріальних об'єктів, які вивчаються фізикою, хімією чи біологією, пояснюється на підставі ланцюжку рівнів, який показано на схемі

Макротіла
(гази, рідини, тверді речовини)



Молекули та атоми



Останній рівень є необхідним для пояснення структури атомних ядер та особливостей ядерних перетворень. На цьому рівні субатомні частинки класифікуються за типом взаємодій, в яких вони можуть брати участь.

Лептони – це частинки, які беруть участь у так званій слабкій взаємодії, що відповідає за нестабільність ядер, а також у ще більш слабкій гравітаційній взаємодії. До чотирьох добре вивчених лептонів входять електрон, мюон та два типи нейтрино – електронне та мюонне.

Адрони утворюють інший клас частинок, які беруть участь у сильній ядерній взаємодії (сама назва "адрони" означає частинки, що сильно взаємодіють). Адрони підрозділяють на дві групи: баріони (протон, нейтрон, гіперон) та мезони.

Слід зауважити, що під час переходу від верхніх рівнів наведеної схеми до нижніх мова не йде про зведення біології до хімії, а хімії до фізики і тим самим до втрати специфічності або самостійності цих наук. Навпаки, це ніщо інше як використання фундаментальних законів більш глибоких рівнів з метою теоретичного пояснення якісної специфічності верхніх рівнів.

Для розуміння властивостей речовини, виходячи з її атомно-молекулярної будови, необхідно знати закони, які визначають поведінку окремих атомів і молекул. Атоми й молекули є різними сполученнями важких ядер з позитивним зарядом та легких електронів, які заряджені негативно. Закони, що визначають властивості атомів і молекул як властивості електронно-ядерної матерії, є предметом досліджень квантової механіки.

Першим етапом становлення квантової механіки можна вважати відкриття М. Планком формули для густини теплового випромінювання (1900 р.) та її тлумачення А. Ейнштейном на підставі поняття про фотон (1905 р.). Далі Н. Бор сформулював ряд постулатів про можливі стани атомних систем та частоту світлової хвилі, яку випускає атом під час переходу з одного стану до іншого (1913 р.). Осмислення теорії Н. Бора

привело до створення наприкінці 20-х рр. двох варіантів квантової механіки – матричної механіки В. Гейзенберга (1925 р.) та хвильової механіки Е. Шредінгера (1926 р.). Гайтлер і Лондон (1927 р.) у термінах хвильової механіки розглянули хімічний зв'язок у молекулі H_2 й заклали підвалини одного з методів квантової хімії – методу валентних зв'язків. Інший метод – метод молекулярних орбіталей було розвинуто Маллікеном у 1928 – 1932 рр.

Після створення на початку 50-х рр. ЕОМ з'явилися перші програми квантово-хімічних розрахунків. Зараз на підставі методу молекулярних орбіталей створено різноманітне програмне забезпечення, використовуючи яке, можна з високим ступенем вірогідності знайти як індивідуальні характеристики молекул (геометричну будову, розподіл зарядів та ін.), так і переважні напрямки тих чи інших хімічних реакцій за участю декількох молекул. Тому з'являються підстави для того, щоб сказати, що "... вже наступила ера обчислювальної хімії, коли сотні (якщо не тисячі) хіміків для вивчення усе нових і нових проблем будуть переходити від лабораторних робіт до обчислювальних машин" (Маллікен).

Тому ознайомлення з основами квантової механіки конче необхідно усім, хто вивчає сучасну хімію, для кого знання хімічних законів є основою глибокої професійної підготовки.

Будова атома

Атом є квантовою системою, яка містить негативно заряджені мікрооб'єкти – електрони, що рухаються в електростатичному полі, створеному позитивно зарядженим ядром. У хіміків у першу чергу зацікавленість викликають стаціонарні характеристики атомів, що не залежать від часу, такі, наприклад, як енергія зв'язку електронів з ядром. Квантова механіка дає спосіб знаходження таких характеристик у вигляді розв'язків стаціонарного рівняння Е. Шредінгера.

Квантова механіка стаціонарних станів

Історичний шлях становлення квантової механіки був досить складним. Перший крок у новому напрямку зробив М. Планк. Він встановив, що розподіл інтенсивності електромагнітного випромінювання у замкнутій порожнині, який спостерігається при фіксованій температурі, вдається пояснити теоретично, тільки якщо припустити, що на випромінювання кожної частоти припадає лише деяка точно визначена кількість енергії. Ця кількість енергії завжди виявляється кратною порціям (латинською мовою порція – це *svant*) $h\nu$

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

де ν – частота випромінювання; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка.

Оскільки в класичній фізиці ніякого зв'язку між енергією та частотою випромінювання не існує, то його можливо встановити лише у рамках нової теорії – квантової механіки. А. Ейнштейн припустив, що світло не тільки випромінюється у вигляді порцій енергії, але й поглинається такими ж порціями. На підставі цього він дав пояснення явищу випускання електронів речовиною під дією світла, яке поглинається цією речовиною (явище фотоефекту). Класична фізика була неспроможною пояснити також цей феномен. Іншою науковою загадкою, для розв'язання якої також довелося звернутися до співвідношення (3.1), була складна структура оптичних атомних спектрів. Наприкінці XIX ст. було встановлено, що спектри випускання вільних атомів складаються з набору ліній (лінійчастий характер). Наприклад, лінійчастий спектр Гідрогену (рис. 3.1) у видимій частині довжин хвиль (390–700 нм) має чотири лінії (656, 486, 434, 410 нм). Класична фізика не могла пояснити ані лінійчастий характер спектрів, ані ті закономірності, що спостерігаються у структурі серій спектральних ліній. Більш за те, запропонована планетарна модель атома Резерфорда (1911 р.), відповідно до якої атом складається з позитивно зарядженого ядра та електронів, які обертаються навколо нього, була нестійкою, оскільки електрони повинні випромінювати енергію. Повна ж енергія атома зберігається постійною, тоді енергія електрону має зменшуватися і, як наслідок, він повинен падати за спіраллю на ядро.

У 1913 р. Н. Бор показав, що достатньо постулювати три правила для того, щоб повністю пояснити лінійчастий спектр атома Гідрогену і навіть передбачити існування невідомих на той час спектральних серій.

1. Атоми побудовані за моделлю Резерфорда, але електрони рухаються стаціонарними колоподібними орбітами без випромінювання.

2. Стаціонарні орбіти електронів визначаються за умови

$$mV \cdot 2\pi r = nh, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.2.)$$

де m – маса електрону, V – його швидкість, r – радіус орбіти; n – квантове число.

Значення $n = 1$ відповідає нижчій стаціонарній орбіті, $n = 2$ – наступній і т.д.

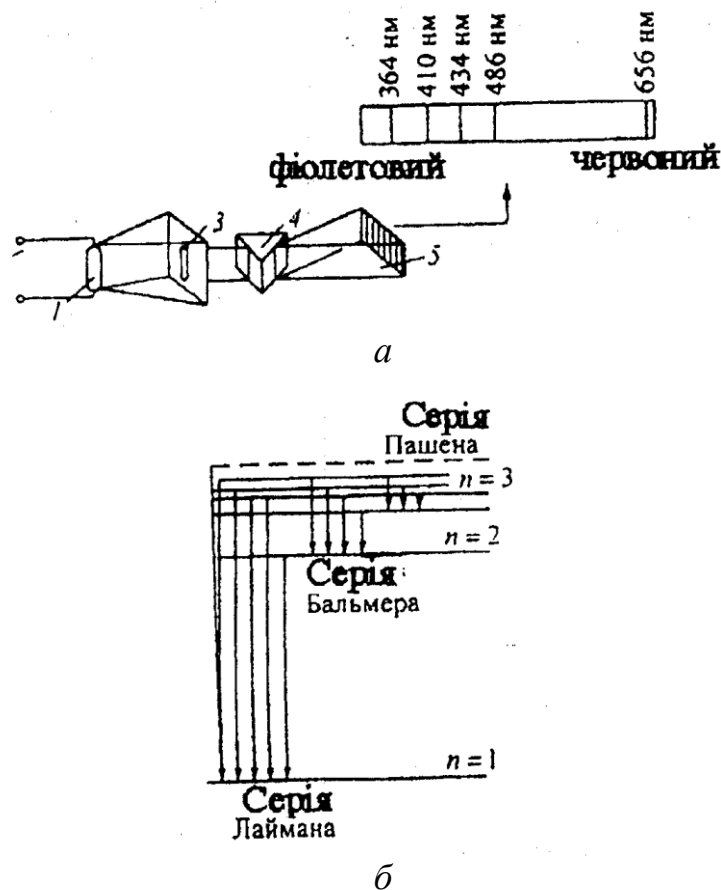


Рис. 1.1. Утворення лінійчастого спектра випускання Гідрогену під час перепускання крізь призму світла, яке випромінюється водневою лампою (а) та схема рівнів енергії в атомі Гідрогену за Бором (б)

1 – воднева лампа; 2 – джерело збудження; 3 – щілина-коліматор;

4 – призма; 5 – приймаючий устрій

3. Один з електронів атома можна перемістити на вільну зовнішню орбіту, внаслідок чого виникає "збуджений" атом з більшою енергією. Потім електрон може перескочити із зовнішньої орбіти на вільну внутрішню, при цьому атом в силу закону збереження енергії випускає надлишок енергії у вигляді кванту

$$E_3 - E_2 = h\nu_{зв}, \quad (1.3)$$

де $\nu_{зв}$ – частота випромінювання, що відповідає даному переходу.

Для Гідрогену нижчий енергетичний рівень відповідає $n = 1$. Величина $E_1 = -13,6$ еВ. Енергії більш високих орбіт дорівнюють $E_2 = -3,40$ еВ ($n = 2$); $E_3 = -1,51$ еВ ($n = 3$). При цьому, хоча енергія віддалених орбіт менша за абсолютною величиною, всі енергії негативні. Тому величина енергії $-3,4$ еВ є більшою за величину $-13,6$ еВ. Отже, найближча до ядра орбіта має найнижчу енергію.

Негативне значення енергії пояснюється вибором нуля при відліку потенціальної енергії таким чином, що електронам, які знаходяться в атомі, відповідає енергія $E < 0$. Для того, щоб відірвати електрон від атома, треба витратити енергію, яка відповідає енергії зв'язку і має назву *енергії іонізації*.

Енергія іонізації Гідрогену згідно з експериментальними даними дорівнює 13,6 еВ. Вона відповідає вириванню електрона з нижчого стану $E_1 = -13,6$ еВ під час переходу до стану з $E = 0$, коли електрон стає вільним.

Дозволені значення енергії звичайно зображуються у вигляді схеми енергетичних рівнів. Для Гідрогену таку схему рівнів наведено на рис. 1.1, б. Нижчому енергетичному рівню (або стану) відповідає енергія E_1 ; він має назву основного стану. Більш високі стани (E_2, E_3, \dots) є збудженими. При кімнатній температурі майже всі атоми Гідрогену знаходяться в основному стані. При більш високих температурах або в електричному розряді багато електронів переходить до збудженого стану. Електрон, що був у збудженому стані, може перейти до низького стану, випускаючи при цьому енергію (фотон). Цими переходами у межах боровської моделі зумовлені спектри випускання збуджених атомів. Вертикальними стрілками на рис. 1.1, б вказано переходи, що відповідають різним спектральним лініям.

Слід визнати, що Бору вдалось створити модель атома, відповідно до якої була точно завбачена енергія іонізації Гідрогену та всі його спектральні лінії. Однак спроби розповсюдити цю теорію на більш складні атоми були негативними. Вже в середині 20-х рр. стало ясно, що потрібен якийсь загальний принцип, з якого б логічно виходили як розглянуті результати Бора для атома Гідрогену, так і емпіричні закономірності у спектрах багатоелектронних атомів, що спостерігаються. Вище було сказано про те, що А. Ейнштейн припустив, що світло і випромінюється, і поглинається дискретними порціями – квантами, які мають енергію $E = h\nu$. Ці кванти мають імпульс $p = h\nu / c$, або $p = h / \lambda$. Ці прості співвідношення стали вихідним пунктом у теоретичних розробках Л. де Бройля (1923 р.), який припустив, що не тільки з фотоном, але з будь-яким мікрооб'єктом, наприклад електроном, який має масу m і рухається зі швидкістю V і, таким чином, має імпульс $p = mV$, пов'язана хвиля

$$\lambda = h / p. \quad (1.4)$$

Він також показав, що цю хвилю у випадку електронів можна виявити за явищем дифракції, аналогічним дифракції рентгенівських променів на кристалічних матеріалах. Незабаром (1927 р.) дифракція електронів була дійсно встановлена Девісоном і Джермером у дослідах з розсіювання електронів на кристалах нікелю.

Таким чином, відповідно до рівняння Л. де Бройля мікрооб'єкт одночасно поєднує в собі як корпускулярні, так і хвильові властивості. Ніхто не знає, як йому це вдається, оскільки для частинки притаманна локалізація в просторі, а для хвилі – навпаки, безмежна протяжність. Однак ця обставина, коли взаємозв'язок корпускулярних та хвильових властивостей не піддається тлумаченню в межах звичайних понять, не відміняє сам факт існування цього взаємозв'язку. Більш за те, він може бути використаним для створення математичної моделі мікрооб'єкта.

Дійсно, якщо нам вдається математично описати один з боків мікрооб'єкта (корпускулярний чи хвильовий), то і про інший можна буде винести певні міркування, оскільки вони пов'язані між собою. Природно, ці міркування будуть мати ймовірний характер, але саме залучення імовірних уявлень дозволяє розв'язати протиріччя між поняттями частинки та хвилі.

З точки зору математики зручно виходити з добре формалізованого поняття хвилі. Тому, якщо ми констатуємо, що з мікрооб'єктом можна пов'язати хвилю де Бройля, то одразу виникає можливість використати аналогію з іншими хвилями, навіть якщо нам не зовсім зрозуміла природа цієї хвилі. Так, відомо, що будь-якій хвилі, що біжить, тобто розповсюджується в одному напрямку з постійною довжиною λ , можна поставити у відповідність гармонічний періодичний процес, який описується диференціальним рівнянням

$$\frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} S = 0, \quad (1.5)$$

де S – зміщення хвилі в точці x .

У випадку хвилі де Бройля для λ справедливе співвідношення (1.4). Якщо підставити (3.4) до (3.5) та ввести позначення $\hbar = h / (2\pi)$, отримаємо

$$\frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} S = 0. \quad (1.6)$$

Оскільки ми розглядаємо тільки хвильову компоненту мікрооб'єкта, то не можна нічого сказати про його швидкість як частинки і тим самим визначити його імпульс.

Чудова догадка Е. Шредінгера (1926 р.) полягала в тому, щоб виразити імпульс мікрооб'єкта через його повну енергію E , яка визначається як сума кінетичної та потенціальної енергій

$$E = p^2/2m + U(x), \quad (1.7)$$

де $U(x)$ – потенціальна енергія мікрооб'єкта, яка залежить від x .

Згідно з Шредінгером позначимо $\Psi = S$ та, враховуючи (1.7), представимо рівняння (3.6) у вигляді

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \Psi = 0. \quad (1.8)$$

Рівняння (1.8) – це окремий випадок відомого рівняння Шредінгера – стаціонарне (що не містить часу) одномірне рівняння Шредінгера, розв'язуючи яке можна знайти хвильову функцію мікрооб'єкта $\Psi(x)$. Якщо ми знайшли $\Psi(x)$, то ймовірно місцезнаходження об'єкта на осі x , як показав М. Борн (1927 р.), можна зв'язати з інтенсивністю хвилі де Бройля, яка для будь-якої хвилі дорівнює квадрату зміщення, або у нашому випадку $\Psi^2(x)$.

Отже, $\Psi^2(x)$ – це ймовірність знайти мікрооб’єкт між точками x та $x + dx$. При цьому треба мати на увазі, що повна ймовірність знайти мікрооб’єкт у всій зоні визначення $\Psi(x)$ дорівнює одиниці.

Основна риса рівняння Шредінгера полягає в тому, що рівні енергії мікрооб’єкта, який знаходиться у "пов’язаному стані", з’являються не завдяки якимось постулатам, як у Бора, а як наслідок граничних умов до цього рівняння. Саме граничні умови квантують рух мікрооб’єкта в обмеженій зоні, оскільки для їх виконання хвильова функція повинна "прилаштуватися" відповідним чином єдиний вільний параметр – повну енергію мікрооб’єкта.

Перехід до двомірної та тримірної задач про частинку в потенційній ямі є узагальненням одновірної задачі. Так, у випадку трьох вимірювань стаціонарне рівняння Шредінгера буде мати такий вигляд:

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x, y, z)] \Psi = 0. \quad (1.9)$$

Таким чином, рівняння Шредінгера зводить завдання знаходження стаціонарних рівнів енергії мікрооб’єкта до чітко визначеної математичної проблеми – розв’язання диференційного рівняння другого порядку при фіксованих граничних умовах.

Атом Гідрогену

Атом Гідрогену має просту будову: в ньому є тільки один електрон, який рухається в полі ядра. Для такої системи функція потенціальної енергії, що входить до рівняння Шредінгера, має вигляд

$$U = -e^2/r, \quad (1.10)$$

де r – відстань від ядра.

Під час розв’язання рівняння Шредінгера в даному випадку користуються полярною системою координат, центр якої співпадає з ядром атома (рис. 3.2). Якщо в прямокутній системі координат положення частки визначається координатами x , y і z , то в полярній системі воно позначається радіусом-вектором r (відстанню частки від центра системи координат) та кутами θ (кут широти) та φ (кут довготи).

Внаслідок розв'язання рівняння отримують хвильову функцію ψ у вигляді добутку трьох функцій, кожна з яких містить тільки одну перемінну

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (1.11)$$

Вираз $R(r)$ має назву радіальної частини хвильової функції, додаток $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ складає її кутову частину.

Наявність трьох ступенів свободи приводить до того, що у розв'язку рівняння (3.9) з'являються три величини, які можуть мати тільки цілочисельні значення – три квантових числа; вони позначаються буквами n , l , m_l . Ці величини входять до виразу як радіальної, так і кутової складових хвильової функції. У найбільш загальному вигляді результат розв'язання рівняння Шредінгера для атома Гідрогену можна показати таким записом:

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \Phi(\varphi) = f_3(m_l). \quad (1.12)$$

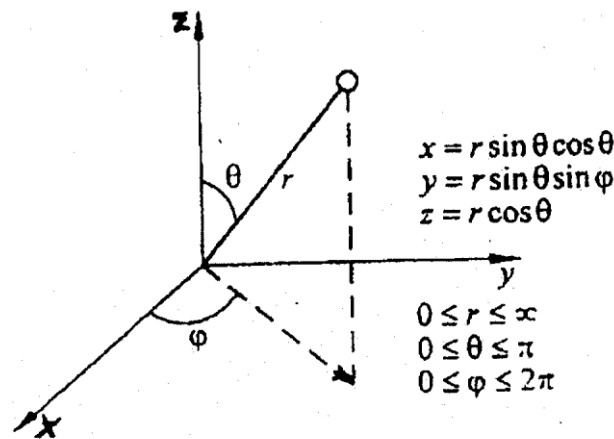


Рис. 1.2. Полярна система координат (пунктирна стрілка показує проекцію радіуса-вектора на площину xy)

Квантові числа n , l , m_l можуть приймати такі значення:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty; \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1); \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Як видно з (3.12), квантові числа n та l входять до виразу функції R , тому вони визначають **функцію радіального розподілу імовірності перебування електрона в атомі**. Графіки цих функцій для атома Гідрогену показано на рис. 3.3. За віссю ординат відкладені значення $R^2(r)$, які помножені на $4\pi r^2$. Введення цього множника пов'язано з тим, що під час розглядання задачі у полярній системі координат елемент об'єму dv можна уявити як об'єм кульового шару товщиною dr , тобто $dv = 4\pi r^2 dr$. З рис. 3.3 випливає, що на відміну від теорії Бора, відповідно до якої електрон рухається по визначених орбітах, квантова механіка показує, що електрон може знаходитись у будь-якій точці атома, але ймовірність його перебування в різних зонах простору неоднакова.

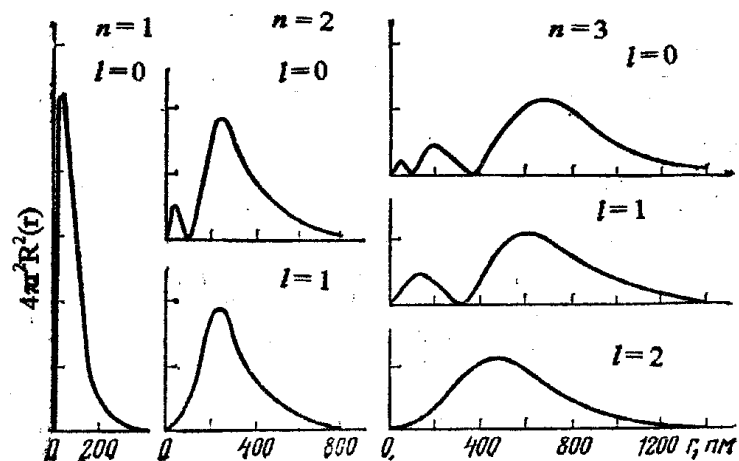


Рис. 1.3. Радіальний розподіл імовірності перебування електрона для різних станів атома Гідрогену

Сучасним уявленням про рух електрона в атомі відповідає поняття про електронну хмару, густина якої в різних точках простору визначається Ψ^2 . Тепер замість терміну "орбіта" користуються терміном "орбіталь", який означає розподіл імовірності перебування електрона у просторі, що визначається відповідною Ψ -функцією. Хвильову функцію, яка характеризує орбіталь, також часто називають орбіталлю.

Для запису характеристики стану електронів в атомах використовуються такі позначення: квантове число n позначають цифрами, а l вказують малими буквами відповідно до схеми

Значення l	0	1	2	3	4	5
Позначення	s	p	d	f	g	h

Перші чотири літери співпадають з позначенням спектральних серій; виникнення цих серій обумовлено переходами електронів, які відповідають певним значенням квантового числа l . Наприклад, запис $1s$ треба розуміти як позначення стану електрона, для якого $n = 1$ і $l = 0$; запис $2p$ – як позначення стану, для якого $n = 2$ та $l = 1$ і т.п. Кількість електронів в атомі з даними значеннями n і l позначається індексом вгорі. Так запис $2s^2$ (читається "два ес два") показує, що в атомі є два електрони з $n = 2$ і $l = 0$.

Форму електронної хмари значною мірою визначає кутова складова хвильової функції $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Для її зображення часто користуються полярними діаграмами. Часто використовують також полярні діаграми, які представляють не саму величину $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, а її квадрат. На рис. 3.4 наведено полярні діаграми Ψ^2 , що показують форму електронної хмари для деяких станів електрона. Біля фігур є позначення орбіталей ($2p_x$, $3d$ та ін.). Нижні індекси у цих позначеннях характеризують розташування орбіталей (а у випадку d_z -орбіталі також її форму). Ці індекси взяті з математичних виразів відповідних хвильових функцій. Форма електронної хмари може бути показана за допомогою граничної поверхні, всередині якої знаходиться більша частина хмари ($\approx 95\%$). Форма орбіталей важлива для розуміння особливостей утворення хімічного зв'язку, тому далі ми неодноразово будемо користуватися подібними зображеннями орбіталей. На схемах часто зображують орбіталі стилізовано, дещо скривлюючи їх форму та пропорції.

Багатоелектронні атоми

Вихідним пунктом квантової теорії багатоелектронного атома є стаціонарне рівняння Шредінгера, яке враховує взаємне відштовхування електронів. Для одного електрона рівняння можна розв'язати точно,

причому окремі розв'язки рівняння – атомні орбіталі – визначаються трьома цілими числами n , l , та m_l , які мають назву, відповідно, *головного, орбітального та магнітного квантових чисел*. Для двох електронів існують лише наближені, але досить точні розв'язки, для багатоелектронних – наближені і до того ж менш точні розв'язки. Для їх знаходження частіше за все використовується наближення центрального поля (метод Хартрі-Фока). У цьому наближенні приймається, що кожний електрон рухається незалежно від інших електронів у сферичному усередненому полі, яке утворюють ядро та інші електрони. В цьому випадку кожному електрону приписується своя хвильова функція, і таке наближення має назву одноелектронного.

Одноелектронна хвильова функція повинна залежати не тільки від просторових перемінних x , y , z , але й враховувати спін електрона. Спін електрона – це аналог орбітального кутового моменту електрона, який характеризується квантовим числом m_s . Для будь-якого електрона можливо лише одне з двох значень m_s , або $-1/2$, або $+1/2$, що відповідає двом різним напрямкам спіну, які прийнято називати "спін вгору" та "спін донизу". Наявність спіну електрона накладає спеціальне обмеження на повну хвильову функцію багатоелектронного атома.

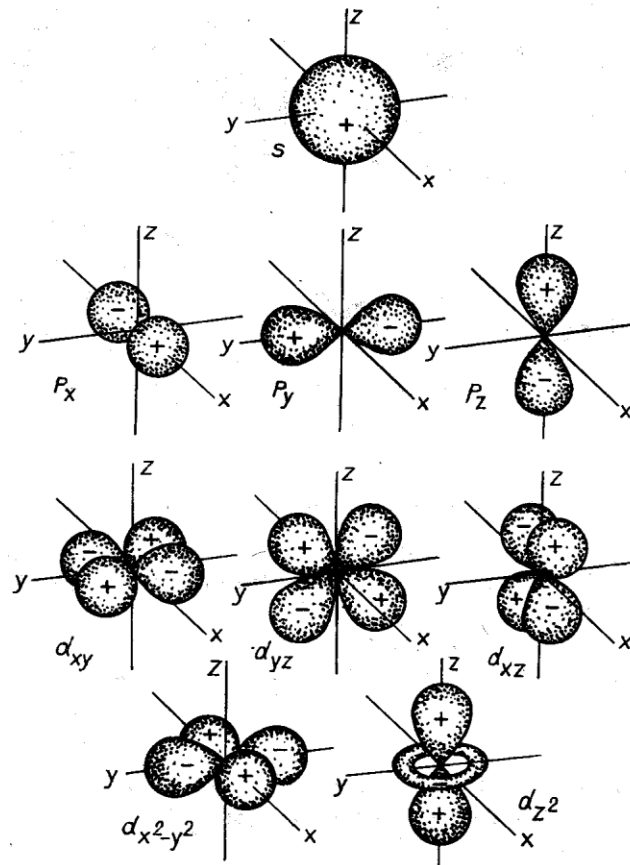


Рис. 1.4. Форма електронних хмар для різних станів електронів в атомах

Суть справи можна пояснити на прикладі квантової системи, яка містить два електрони. Хвильова функція цієї системи залежить від сукупності координат та спіну кожного з електронів окремо. Квадрат модуля хвильової функції не повинен залежати від порядку перелічених часток. Таким чином, система, яка складається з двох частинок, може описуватися або симетричними (+), або антисиметричними (–) по відношенню до перестановки частинок хвильовими функціями. Для електронів – частинок з напівцілим спіном – хвильова функція повинна бути антисиметричною, тобто під час перестановки індексів будь-яких електронів вона повинна змінювати знак.

Одноелектронні розв'язки рівняння Шредінгера аналогічні атомним орбіталям атома Гідрогену. Їхні кутові залежності будуть такими ж, як і в атома Гідрогену. Це будуть ті ж самі *s*-орбіталі, *p*-орбіталі і т.д., і в них будуть різні значення m_l . Однак радіальна частина хвильової функції дещо змінюється, хоча якісно залишається попередньою. Тому енергія орбіталей

буде тепер залежати як від n , так і від l . Далі, вимога антисиметричності повної хвильової функції атома приводить до того, що на одній орбіталі не може опинитися більше двох електронів – один зі спіном вгору ($m_s = +1/2$), інший зі спіном донизу ($m_s = -1/2$). Це положення відоме як **принцип заборони Паулі**.

Таким чином, якщо в електронах фіксованими є два квантових числа n і l , тобто задано підрівень nl , то електрони можуть відрізнитися тільки квантовими числами m_l та m_s . При даному l кількість станів з різними m_l дорівнює $2l + 1$. Це число треба подвоїти, щоб знайти максимальну кількість електронів на підрівні, оскільки на одній атомній орбіталі можна розташувати два електрони з різними значеннями m_s (табл. 3.1).

Принцип заборони Паулі разом із розрахунками за методом Хартрі-Фока дає можливість пояснити послідовність заселення орбіталей нейтрального (незбудженого) атома електронами, а саме: **атомні орбіталі заповнюються у послідовності зростання енергії**, а принцип заборони Паулі обмежує кількість електронів на кожній орбіталі. Внаслідок цього кожний атом в основному стані характеризується певною електронною конфігурацією – розподілом електронів за підрівнями.

Для Гідрогену основний стан характеризується значеннями квантових чисел $n = 1$ та $l = m_l = 0$, тобто має електронну конфігурацію $1s^1$.

Таблиця 1.1

Максимально можлива кількість електронів на nl -підрівні

Характеристика підрівнів	Підрівні			
	ns	np	nd	nf
Значення l	0	1	2	3
Кількість різних m_l	1	3	5	7
Максимальна кількість електронів	2	6	10	14

Для того, щоб зрозуміти систематику електронних конфігурацій для атомів інших елементів, уявимо собі, що заряд ядра атома поступово збільшується від одиниці і при кожному збільшенні заряду ядра на величину p^+ до електронної оболонки атома додається один електрон з зарядом e^- .

Наступний елемент після Гідрогену – це Гелій ($Z = 2$). Обидва електрони в його атомі можуть знаходитися в одному й тому ж найнижчому стані $1s$ ($l = m_l = 0$ та $n = 1$), тільки в одного електрона спін спрямований вгору, а в другого – донизу. У Гелію підрівень $1s$ заповнений, оскільки більше двох електронів на ньому бути не може. У Літію ($Z = 3$) два з трьох електронів знаходяться на підрівні $1s$, третій електрон буде характеризуватися квантовими числами $n = 2$ та $l = 0$ ($2s$ -підрівень).

Продовжуючи подібним чином розглядати наступні за Літієм елементи, ми можемо якісно та кількісно за методом Хартрі-Фока пояснити їхні електронні конфігурації – розподіл електронів по різних підрівнях. Оскільки енергія атомних орбіталей (АО) залежить від порядкового номера елементу Z і для різних АО внесок взаємодії "ядро-електрон" різний, то здається, що єдиної послідовності підрівнів бути не може. Однак це не так, і на рис. 3.5 наведено придатний для перших 30-ти елементів порядок збільшення енергій підрівнів. Ця послідовність підрівнів була встановлена спочатку Н. Бором і Стонером на початку 20-х рр. на підставі емпіричних спектральних даних, а у 60-ті рр. була підтверджена розрахунками за методом Хартрі-Фока.

Енергетична послідовність підрівнів відповідає так званому $(n+l)$ -правилу (*перше правило Клечковського*), згідно з яким розподіл електронів по підрівнях можна встановити, розташовуючи підрівні в послідовності підвищення суми квантових чисел $n + l$. Причому, якщо є декілька підрівнів з однаковим значенням суми $(n + l)$, то спочатку формується той з них, якому відповідає менше значення n (*друге правило Клечковського*).

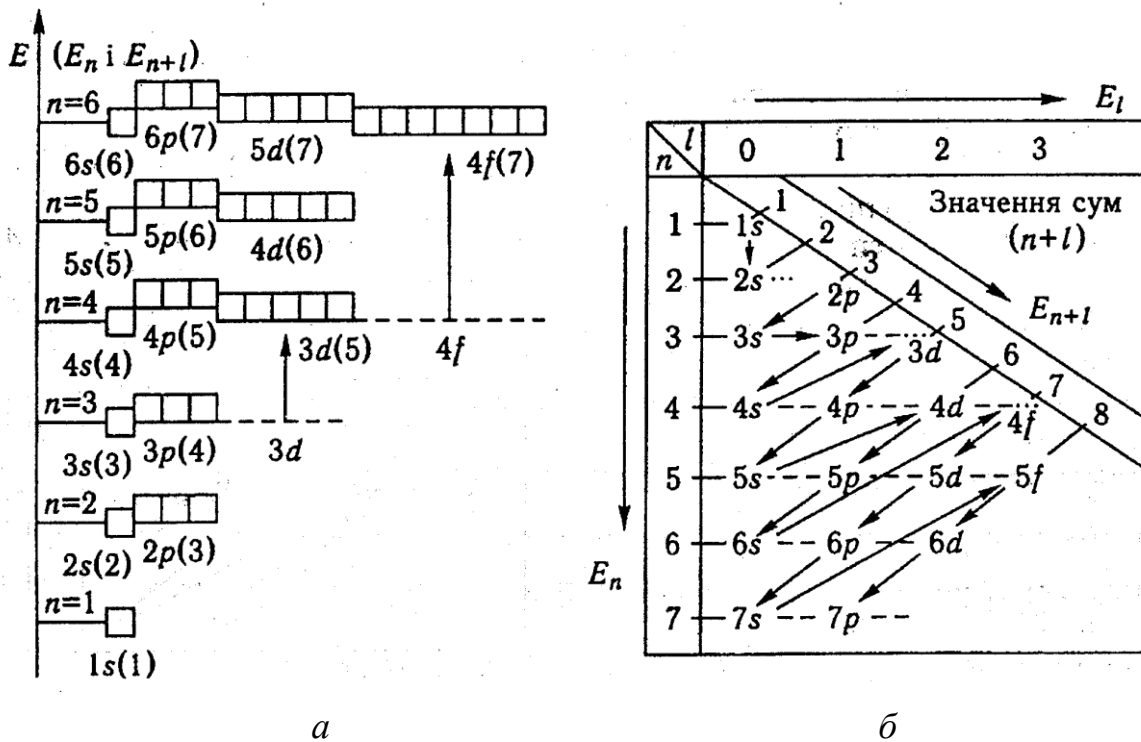
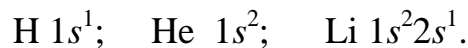


Рис. 1.5. Діаграма рівнів енергії багатоелектронних атомів: *a* і *б* – два способи подання послідовності розподілу електронів на АО

На кожному АО даного підрівня, що характеризується квантовими числами n , l , m_l , розташовують по два електрони, поки таким чином не будуть розподілені всі електрони атома. Послідовність підрівнів багатоелектронного атома, яка визначається значеннями $(n + l)$ та n , показана у табл. 3.2. Відповідно до $(n + l)$ -правила, електронні конфігурації Гідрогену, Гелію та Літію, як вже було встановлено раніше, мають такий вигляд:



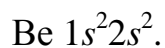
Таблиця 1.2

Послідовність підрівнів відповідно до $(n+l)$ - правила

$n + l$	Підрівні	Максимальна кількість електронів на підрівні (відповідно)
---------	----------	---

1	1s	2
2	2s	2
3	2p 3s	6 2
4	3p 4s	6 2
5	3d 4p 5s	10 6 2
6	4d 5p 6s	10 6 2
7	4f 5d 6p 7s	14 10 6 2
8	5f 6d 7p 8s	14 10 6 2

Після Літію йде елемент Берилій (Be), в атомі якого черговий електрон буде також заселяти 2s-підрівень, що дає конфігурацію

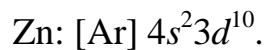


Наступний за енергією 2p-підрівень складається з трьох 2p-орбіталей, кожна з яких заповнюється двома електронами. Тому для наступних шести елементів реалізуються такі конфігурації

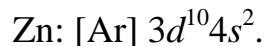
B	C	N
$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	F	Ne
$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$.

Керуючись $(n+l)$ -правилом та враховуючи максимальну кількість електронів на кожному підрівні (див. табл. 3.2), легко встановити електронну конфігурацію основного стану будь-якого атома відомого елемента. Наприклад, елемент з порядковим номером $Z = 30$ (Цинк) відповідно до $(n + l)$ -правила повинен мати конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2 3d^{10}$.

Для того, щоб не виписувати докладно всі попередньо заповнені підрівні, електронну конфігурацію атомів з великими значеннями Z зображують як конфігурацію np -підрівня, найближчого до того підрівня, що заповнюється, з докладним представленням структури лише наступних підрівнів. У випадку Цинку таким np -підрівнем буде 3p-підрівень. Останнім елементом, у якого він заповнюється, є Аргон ($Z=18$). Тому у "короткій нотації" електронну конфігурацію Цинку записують так:



Треба мати на увазі, що існує також інша форма запису електронних конфігурацій, коли підрівні перелічують у послідовності зростання головного квантового числа n , а при постійному n – у порядку зростання l



Обидва ці записи є еквівалентними, оскільки перелічують усі підрівні основного стану атома, але перший більш чітко відбиває послідовність заповнення підрівнів.

Найбільш яскраве підтвердження існування розглянутої ієрархії підрівнів дає фотоелектронна спектроскопія, яку розроблено наприкінці 60-х рр. ХХ ст. У цьому методі електрони вибиваються з атома за допомогою високоенергетичних фотонів. Якщо під дією монохроматичного пучка світла з'являються електрони з різними значеннями кінетичної енергії, то це означає, що ці електрони вилучені з відповідного набору підрівнів з різними енергіями зв'язку. З точки зору структури електронних конфігурацій атомів усі відомі на даний час елементи відповідно до значення орбітального квантового числа l останнього nl -підрівня, який заповнюється, можна розбити на чотири групи: s -елементи, p -елементи, d -елементи, f -елементи. Наприклад, Гідроген, Гелій, Літій та Берилій – це s -елементи; від Бору до Неону – p -елементи; Цинк – це d -елемент. Електронні конфігурації всіх s - і p -елементів суворо відповідають $(n+l)$ -правилу. Однак серед d - і f -елементів зустрічаються винятки. Усі вони пов'язані з послідовністю підрівнів $[4s, 3d]$, $[5s, 4d]$, $[6s, 4f, 5d]$, $[7s, 5f, 6d]$, як це видно з табл. 3.3, яка охоплює усі винятки для перших 86-ти елементів періодичної системи.

Однак ці винятки не мають принципового характеру. Суть справи полягає у тому, що підрівні, які фігурують, мають майже однакову енергію, тому вони не обов'язково заповнюються в послідовності, яка впливає з $(n+l)$ -правила. До того ж, точна основна конфігурація нейтрального атома майже не впливає на хімічні властивості елемента.

Таблиця 1.3

Винятки з $(n+l)$ - правила

Елемент	Електронні конфігурації
---------	-------------------------

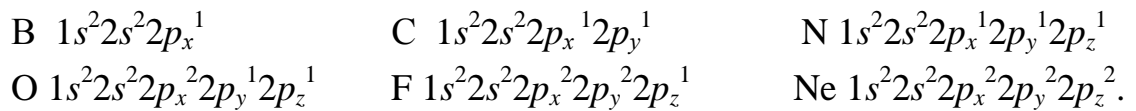
	$(n+l)$ -правило	Фактично
Cr (Z = 24)	[Ar] $4s^2 3d^4$	$4s^1 3d^5$
Cu (Z = 29)	$4s^2 3d^9$	$4s^1 3d^{10}$
Nb (Z = 41)	[Kr] $5s^2 4d^3$	$5s^1 4d^4$
Mo (Z = 42)	$5s^2 4d^4$	$5s^1 4d^5$
Tc (Z=43)	$5s^2 4d^5$	$5s^1 4d^6$
Ru (Z = 44)	$5s^2 4d^6$	$5s^1 4d^7$
Rh (Z = 45)	$5s^2 4d^7$	$5s^1 4d^8$
Pd (Z = 46)	$5s^2 4d^8$	$5s^0 4d^{10}$
Ag (Z = 47)	$5s^2 4d^9$	$5s^1 4d^{10}$
La (Z = 57)	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^0$	$6s^2 4f^0 5d^1$
Ce (Z=58)	$6s^2 4f^2 5d^0$	$6s^2 4f^1 5d^1$
Gd (Z = 64)	$6s^2 4f^8 5d^0$	$6s^2 4f^7 5d^1$
Ir (Z = 77)	$6s^2 4f^{14} 5d^7$	$6s^0 4f^{14} 5d^9$
Pt (Z = 78)	$6s^2 4f^{14} 5d^8$	$6s^1 4f^{14} 5d^9$
Au(Z = 79)	$6s^2 4f^{14} 5d^9$	$6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

До цієї пори ми розглядали розташування електронів в основному стані атомів, указуючи лише на типи підрівнів. Однак при $l > 0$ на кожному підрівні є декілька атомних орбіталей. Наприклад, електронну конфігурацію атома Карбону було представлено у вигляді $1s^2 2s^2 2p^2$. А такий запис нічого не говорить про те, чи однакові значення m_l у двох p -електронів, чи різні. Як було встановлено Гундом (1925 р.), є дві особливості заповнення p^n -, d^n -, f^n -підрівнів:

- 1) електрони займають різні орбіталі до тієї пори, поки це можливо;
- 2) два або більша кількість електронів, які займають різні орбіталі, мають паралельні спіни, тобто однаковий напрямок спіну.

Перша з цих особливостей є простим наслідком наявності заряду в електрона. Оскільки, наприклад, всі три p -орбіталі мають однакову енергію, але по-різному орієнтовані в просторі, то електрони намагаються зайняти різні орбіталі для того, щоб зменшити сили міжелектронного відштовхування. Паралельну орієнтацію спіну електронів, які займають різні орбіталі, неможливо пояснити будь-яким простим методом.

З урахуванням **правила Гунда** електронні конфігурації всіх 2p-елементів мають вигляд:



Таким чином, нейтральному незбудженому атому кожного хімічного елементу на підставі принципу заборони Паулі, $(n+l)$ -правила й правила Гунда можна поставити у взаємно однозначну відповідність набір атомних орбіталей його основного стану з позначенням кількості електронів на кожній орбіталі – електронну конфігурацію атома. Оскільки майже всі властивості елементу визначаються останнім зайнятим підрівнем з найбільшою енергією і різницею енергій між даним підрівнем і наступним більш високим за енергією, але незаповненим підрівнем, то електронна конфігурація основного стану атома є важливішою характеристикою хімічного елементу.

Періодичний закон та періодична система Д.І. Менделєєва

У 70-ті рр. XIX ст. Д.І. Менделєєв опублікував дві наукові статті, в яких докладно описав властивості невідкритих елементів – аналогів Бору, Алюмінію та Силіцію (Скандію, Галію, Германію) та навів формулювання періодичного закону: **"Властивості елементів (а тому і утворення ними простих і складних тіл) знаходяться у періодичній залежності від їхньої атомної ваги"**.

Це формулювання проіснувало аж до робіт Мозлі (1913 р.), який на підставі вивчення рентгенівських спектрів елементів установив, що елементи чергують один за одним не в порядку зростання атомної ваги, а в порядку збільшення заряду ядра їх атомів. Тому закон був переформульований таким чином: **"Властивості хімічних елементів знаходяться у періодичній залежності від заряду ядра їх атомів"**.

Наступний етап розуміння причин періодичності припадає на початок 20-х рр., коли Бор (1922 р.) і Стонер (1924 р.), використовуючи спектроскопічні дані, запропонували електронні конфігурації для усіх відомих на той час елементів. З цих робіт виходило, що періодичність властивостей виникає у зв'язку з періодичністю електронної структури атома. Подібно до

того, як Менделєєв довів науковій спільноті справедливість періодичної системи, завбачивши існування низки ще невідкритих елементів, так і Бор, виходячи з електронної конфігурації, яка припускалася для ще невідкритого елемента $Z = 72$, завбачив, що цей елемент є аналогом Цирконію ($Z = 40$). Елемент з $Z = 72$ – Гафній – дійсно був відкритий у солях Цирконію у 1923 р. Костером і Хевеші. Відкриття Гафнію розглядалося сучасниками як найбільший тріумф боровської теорії електронних конфігурацій атомів.

Наприкінці 20-х рр. на зміну теорії Бора прийшла хвильова механіка Шредингера, у межах якої були розроблені якісна теорія спектрів багатоелектронних атомів та метод кількісного розрахунку електронних конфігурацій атомів (метод Хартрі-Фока).

Періодичність властивостей елементів

Графічним виразом періодичного закону є періодична система елементів. Були запропоновані численні варіанти системи, однак широке застосування набули тільки варіанти, досить близькі до таблиці, яка була складена Д.І. Менделєєвим.

Вивчення будови атомів показало, що періодична система елементів може бути подана таблицею, в якій елементи розташовані в певній послідовності відповідно до будови електронних оболонок їх атомів. Електронна будова у стаціонарному (незбудженому) стані визначається кількістю електронів в атомі, яка, в свою чергу, дорівнює позитивному заряду ядра. У більшості випадків зростання заряду ядра (збільшення в ньому кількості протонів) супроводжується збільшенням середнього значення мас ізотопів, які утворюють елемент, – атомної маси елемента.

Завдяки цій обставині Д.І. Менделєєву вдалося скласти періодичну систему, розташувавши елементи в порядку зростання атомних мас. Винятки складають чотири пари елементів: Ar і K, Co і Ni, Te і I, Th і Pa; перший з елементів кожної пари має трохи більшу атомну масу, ніж другий, хоча заряд ядра атома в нього є меншим.

Формулювання закону вказує на періодичний характер функціональної залежності властивостей елементів від заряду ядра атомів; такий вигляд має ця залежність для величезної кількості різноманітних характеристик

(атомний об'єм, перша енергія іонізації, коефіцієнти стислості та розширення, температури плавлення та кипіння, радіуси іонів та ін.).

Відповідно до періодичної зміни властивостей елементів система Д.І. Менделєєва складається з семи періодів. Періоди з 1 по 6 містять відповідно 2, 8, 8, 18, 32, 32 елементи. Сьомий період є незавершеним. 1 – 3 періоди є малими, інші – великими. Внаслідок різниці періодів за довжиною та іншими ознаками може бути багато способів їх відносного розташування в таблиці. Зазвичай застосовують короткий варіант. Користуються також довгоперіодним варіантом, у якому однаково розташовані початок і кінець усіх періодів (рис. 4.1). Кожний з періодів (за винятком першого) починається типовим металом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і закінчується благородним газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), якому передують типовий неметал. Переходи від Li до F, від Na до Cl і т.п. пов'язані з поступовим послабленням властивостей, які притаманні металам, та з посиленням властивостей, характерних для неметалів. Благородний газ є елементом, який відокремлює типовий неметал даного періоду від типового металу, який починає наступний період.

У першому періоді, окрім Гелію, є тільки один елемент – Гідроген. Отже, треба очікувати, що Гідроген поєднує властивості, типові як для металів, так і для неметалів. У подальшому ми побачимо, що Гідроген більш схожий з галогенами, ніж з лужними металами.

PERIODIC TABLE ELEMENTS															
D.I. MENDELEEV															
I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	H 1.0079 1s ГІДРОГЕН														
2	Li 6.941 2s ЛІТІЙ	Be 9.0122 2s БЕРИЛІЙ	B 10.811 2s БОР	C 12.011 2s КАРБОН	N 14.007 2s НІТРОГЕН	O 15.999 2s ФІТОР	F 18.998 2s ФЛЮОР	Ne 20.180 2s НЕОН							
3	Na 22.990 3s НАТРІЙ	Mg 24.305 3s МАГНІЙ	Al 26.982 3s АЛЮМІНІЙ	Si 28.086 3s СИЛІЦІЙ	P 30.974 3s ФОСФОР	S 32.066 3s СУЛЬФУР	Cl 35.453 3s ХЛОР	Ar 39.948 3s АРГОН							
4	K 39.098 4s КАЛІЙ	Ca 40.078 4s КАЛЬЦІЙ	Sc 44.956 3d СКАНДІЙ	Ti 47.867 3d ТИТАН	V 50.942 3d ВАНАДІЙ	Cr 51.996 3d ХРОМ	Mn 54.938 3d МАНГАН	Fe 55.845 3d ФЕРУМ	Co 58.938 3d КОБАЛТ	Ni 58.69 3d НИКОЛ					
5	Rb 85.468 5s РУБІДІЙ	Sr 87.62 5s СТРОНЦІЙ	Y 88.906 4d ІТРИЙ	Zr 91.224 4d ЦИРКОНІЙ	Nb 92.906 4d НІОБІЙ	Mo 95.94 4d МОЛІБДЕН	Tc [98] 4d ТЕХНЕЦІЙ	Ru 101.07 4d РУТЕНІЙ	Rh 102.91 4d РОДІЙ	Pd 106.42 4d ПАЛАДІЙ					
6	Cs 132.91 6s ЦЕЗІЙ	Ba 137.33 6s БАРІЙ	La* 138.91 5d ЛАНТАН	Hf 178.49 5d ГАФНІЙ	Ta 180.95 5d ТАНТАЛ	W 183.84 5d ВОЛЬФРАМ	Re 186.21 5d РЕНІЙ	Os 190.23 5d ОСМІЙ	Ir 192.22 5d ІРІДІЙ	Pt 195.08 5d ПЛАТИНА					
7	Fr [223] 7s ФРАНЦІЙ	Ra [226] 7s РАДІЙ	Ac** [227] 6d АКТИНІЙ	Rf [261] 6d РЕЗЕРФОРДІЙ	Db [262] 6d ДУБНІЙ	Sg [266] 6d СІВОРТІЙ	Bh [284] 6d БОРІЙ	Hs [277] 6d ХАСІЙ	Mt [268] 6d МЕЙТНЕРІЙ	Ds [271] 6d ДАРМШТАДІЙ					

* ЛАНТАНОЇДИ

Ce 140.12 4f ЦЕЗІЙ	Pr 140.91 4f ПРАЗЕОДИЙ	Nd 144.24 4f НЕОДИМ	Pm [145] 4f ПРОМЕТИЙ	Sm 150.36 4f САМАРІЙ	Eu 151.96 4f ЄВРОПІЙ	Gd 157.25 4f ГАДОЛІНІЙ	Tb 158.93 4f ТЕРБІЙ	Dy 162.50 4f ДИСТОРОЗІЙ	Ho 164.93 4f ГОЛЬМІЙ	Er 167.26 4f ЕРБІЙ	Tm 168.93 4f ТЕЛІЙ	Yb 173.04 4f ІТЕРБІЙ	Lu 174.97 4f ЛУТЕЦІЙ
------------------------------------	--	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--	-------------------------------------	---	--------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

** АКТИНОЇДИ

Th 232.04 6d ТОРІЙ	Pa 231.04 5f ПРОТАКТИНИЙ	U 238.03 5f УРАН	Np [237] 5f НЕПУНІЙ	Pu [244] 5f ПУТОНІЙ	Am [243] 5f АМЕРІЦІЙ	Cm [247] 5f КЮРИЙ	Bk [247] 5f БЕРКІЙ	Cf [251] 5f КАЛЬФОРНІЙ	Es [252] 5f ЄНШТЕЙНІЙ	Fm [257] 5f ФЕРМІЙ	Md [258] 5f МЕНДІВІЙ	No [259] 5f НОБЕЛІЙ	Lr [262] 5f ЛОУРЕНСІЙ
------------------------------------	--	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	--	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------

Рис. 1.6. Короткоперіодна система Д.І. Менделєєва

Четвертий та п'ятий періоди, на відміну від другого й третього, містять вставні декади елементів: за другим елементом 4 періоду (Ca) розташовано 10 перехідних елементів (декада Sc – Zn), за якими знаходяться решта 6 основних елементів періоду (Ga – Kr). Аналогічно побудований 5 період. Наступні два періоди характеризуються наявністю подвійних вставок. Слідом за другим елементом 6 періоду (Ba) повинна розташовуватися вставна декада (перехідні елементи La – Hg), але після першого перехідного елемента (La) до неї, в свою чергу, вставлено 14 елементів лантаноїдів (Ce – Lu). Після Lu продовжується вставна декада (Hf – Hg), а потім розташовані решта елементів 6 періоду (Tl – Rn). Аналогічно побудований незавершений 7 період. В ньому за першим елементом вставної декади (Ac) слідує 14 актиноїдів (Th – Lr).

За вертикаллю періодична система поділяється на 8 груп, які, в свою чергу, поділяються на підгрупи – головні (А), які починаються з елементів 1 й 2 періодів, та побічні (Б), які містять елементи вставних декад. Восьма група є особливою, вона містить "тріади" елементів, які складають родини Феруму (Fe, Co, Ni) і платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

У рядах актиноїдів та лантаноїдів кожен два елементи, які розташовані на одній вертикалі, можна розглядати як ті, що складають лантаноїдно-актиноїдну підгрупу.

Періодична система та електронегативність атомів

Сучасна напівдовга форма таблиці з точки зору квантової хімії – це просто графічне зображення послідовності формування електронної конфігурації, в якій виявлено періодичне повторювання *s*-елементів (кожний період починається з *s*-елементу). Це особливо чітко видно, якщо подати таблицю у вигляді чотирьох блоків, які містять окремо *s*-, *p*-, *d*- і *f*-елементи (рис. 1.7.). Відповідно до порядку чергування цих блоків її можна характеризувати як *spdf*-таблицю.

У "квантово-хімічній" *spdf*-таблиці до однієї й тієї ж групи попадають елементи, які мають однаковий nl^k -підрівень з найбільшою енергією. Наприклад, у першій групі цієї таблиці усі елементи характеризуються будовою підрівня ns^1 . Відмінною рисою *spdf*-таблиці є чіткі тенденції до регулярної зміни енергетичних характеристик атомів та їх розмірів за групами та періодами.

s- еле- мен- ти	d-елементи (перехідні елементи)	p-елементи
	f-елементи (лантаноїди й актиноїди)	

Рис. 1.7. Блочна *spdf*-структура напівдовгої форми
Періодичної таблиці Д.І. Менделєєва

Так, **перша енергія іонізації** (енергія, що необхідна для вилучення електрона, який найменш міцно утримується нейтральним атомом у газоподібному стані) під час руху зверху донизу в групі монотонно падає, а **ковалентний радіус атомів** (половина довжини зв'язку між однаковими атомами) зростає:

	H	Li	Na	K	Rb	Cs
I, eV	13,6	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
$r, \text{Å}$	0,371	1,34	1,54	1,95	2,09	2,32

Подібна поведінка цих величин характеризує всі групи *spdf*-таблиці. Ще однією загальною особливістю є різка відміна за властивостями першого у групі *s*- або *p*-елементу від наступних. В періоді таблиці зліва направо, навпаки, спостерігається чітка тенденція до збільшення першого потенціалу іонізації та зменшення ковалентного радіусу атомів (рис. 1.8).

Обидві ці тенденції можна взяти за основу створення шкали електронегативностей атомів. Під **електронегативністю (ЕН)** розуміють здатність атома утримувати свої валентні *s*- і *p*-електрони. Цю здатність можна оцінювати за величиною потенціалу іонізації, оскільки зі збільшенням I зростає енергія, яку потрібно витратити для відриву електрону від атома. З іншого боку, зі зменшенням ковалентного радіусу (r) зростає "ковалентний потенціал" – електростатичний потенціал, який діє з

боку ядра на валентний електрон, що знаходиться на відстані r від ядра. Відповідно до цього існує два основних підходи щодо вибору значень ЕН атомів, один з яких умовно можна позначити як "енергетичний", а другий – як "геометричний".

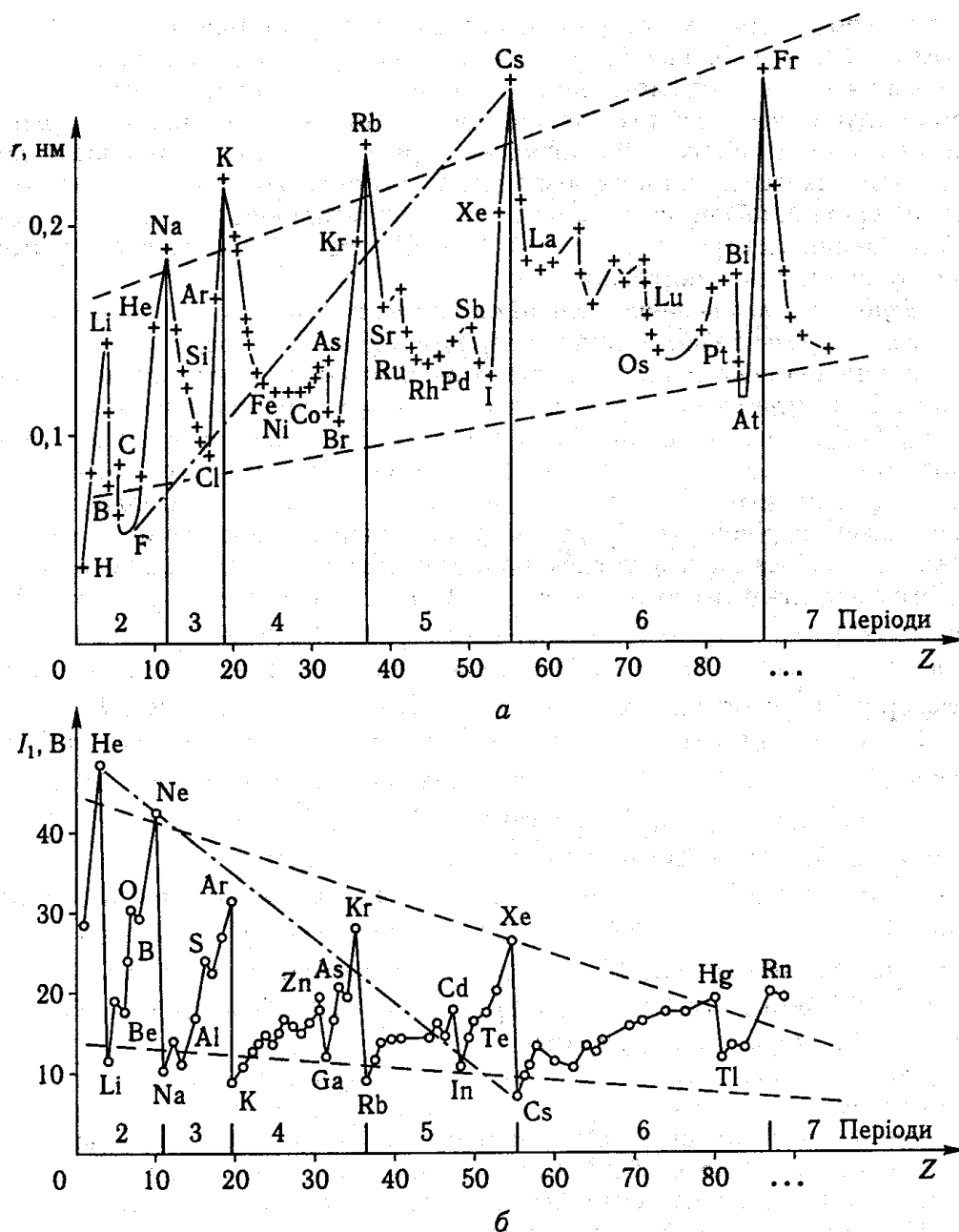


Рис. 1.8. Залежність першого потенціалу іонізації I (а) і ковалентного радіусу r (б) від порядкового номеру елемента (Z)

У межах геометричного підходу створено декілька шкал ЕН, з яких тепер найбільш поширеною є шкала Луо-Бенсона ($\chi_{\text{ЛБ}}$). У межах кожного періоду $\chi_{\text{ЛБ}}$ є частково-лінійною функцією атомного номеру Z (окремо для s - і p -елементів). У межах кожної групи $\chi_{\text{ЛБ}}$ монотонно зменшується донизу в групі.

Відомо, що елементи другого періоду різко відрізняються за властивостями від елементів наступних періодів – це виявляється також і у значеннях $\chi_{\text{ЛБ}}$ елементів другого періоду – вони значно перевищують ЕН елементів третього і наступних періодів через аномально малі розміри "типових елементів" Li, Be, B, C, N, O, F.

Різке зменшення $\chi_{\text{ЛБ}}$ під час переходу від другого періоду до третього приводить до цікавого явища – діагональної схожості елементів другого і третього періодів, яка особливо виявляється у парах Li-Mg, Be-Al, B-Si. У цих діагоналях, як і в групах, відбувається зміна значень $\chi_{\text{ЛБ}}$ (тільки у бік зростання, а не зменшення).

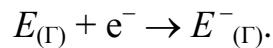
Розглянуті закономірності зміни ЕН дозволяють пов'язати концепцію ЕН з хімічними властивостями елементів. Цей аспект використання ЕН базується на принципі "вирівнювання" ЕН під час утворення хімічних зв'язків і, як наслідок цього, виникнення парціальних зарядів δ^+ і δ^- на атомах у хімічних сполуках. Як правило, під час утворення бінарної сполуки атом з більшим значенням ЕН набуває негативного заряду, а атом з меншим – позитивного.

Наведемо один приклад такого роду, пов'язаний із загальноприйнятим умовним розподілом елементів на метали та неметали за діагоналлю B - Si - As - Te - At (метали – ліворуч від діагоналі). Такий розподіл, виявляється, можна здійснити на підставі вивчення заряду атома Гідрогену в його сполуках з іншими елементами. При сполученні з типовими металами Гідроген набуває негативного заряду (наприклад, Li^+H^-), а під час сполучення з неметалами – позитивного (H^+F^-). Тому до металів треба віднести всі ті елементи, ЕН яких менша за ЕН Гідрогену. За шкалою Луо-Бенсона виняток з цього правила складають лише три постперехідні метали: Sn, Bi, Po.

До енергетичних шкал ЕН належить, у першу чергу, шкала Маллікена. Він визначив ЕН як середньо арифметичну від потенціалу іонізації I та спорідненості до електрону A

$$\chi_M = \frac{I + A}{2}. \quad (1.1)$$

Спорідненість до електрона – це зміна енергії E , яка відбувається під час приєднання електрона до атома або іона в газоподібному стані. Для нейтрального атома цей процес можна показати рівнянням



Для більшості нейтральних атомів та всіх позитивно заряджених іонів приєднання електрона супроводжується виділенням енергії, і тому спорідненість до електрона $A = -E$ має для них позитивну величину. Якщо I та A виражені в електрон-вольтах, то діапазон значень χ_M складає від 10,4 для F до 2,18 для Cs.

Таким чином, *spdf*-таблиця дозволяє поєднати усі елементи у послідовність рядків та стовпчиків, зручну для відокремлення за допомогою поняття про ЕН різних їхніх сукупностей. Саме навколо цієї таблиці традиційно групується увесь численний фактичний матеріал, який стосується хімії елементів.

Радіуси атомів та іонів

Радіуси атомів та іонів є умовними величинами. Їх зазвичай обчислюють на підставі міжатомної відстані, яка, в свою чергу, залежить від природи атомів, характеру хімічного зв'язку між ними та агрегатного стану речовини.

Під час розглядання простих речовин, а також органічних сполук, звичайно, використовують поняття про атомні радіуси r_a ; при вивченні неорганічних сполук – уявлення про іонні радіуси r_i .

Атомні радіуси поділяють на радіуси атомів металів, ковалентні радіуси неметалічних елементів та радіуси атомів благородних газів.

У даний час структури більшості металів добре відомі. Якщо поділити навпіл відстань між центрами будь-яких двох суміжних атомів у ґратках металу, отримаємо атомний радіус. Атомні радіуси металів у періодах зменшуються, оскільки при однаковій кількості електронних шарів в атомах металів збільшується заряд ядра, а тому й тяжіння електронів до ядра.

Так, для елементів третього періоду – Na, Mg і Al величина r_a дорівнює відповідно 189, 160, 143 пм. Досить повільно зменшується r_a елементів вставних декад, особливо в тріадах елементів VIII групи.

Ще повільніше зменшується r_a у рядах лантаноїдів і актиноїдів. Так, під час переходу від Ce (183 пм) до Lu (174 пм) r_a знижується лише на 9 пм.

У головних підгрупах радіуси атомів зростають при переході від елементів зверху донизу, оскільки зростає кількість електронних шарів. У побічних підгрупах при переході від першого елемента до другого відбувається зростання r_a , а при переході від другого до третього – іноді навіть деяке зменшення. Так, у підгрупі Титану r_a Ti, Zr, Hf відповідно дорівнюють 146, 160, 159 пм. Це пояснюється ефектом лантаноїдного стискування.

Ковалентні радіуси неметалів також обчислюють як половину міжатомної відстані у молекулах або кристалах відповідних простих речовин. Як і атоми металів, атоми неметалів з великими порядковими номерами мають більші радіуси, ніж ті, які знаходяться вгорі групи. Це обумовлено зростанням кількості електронних шарів. Залежність радіусів атомів неметалів у періодах від порядкового номеру більш складна. Так, для елементів другого періоду r_a спочатку знижується, а потім знову зростає; така закономірність пояснюється особливостями хімічного зв'язку.

Радіуси атомів благородних газів He, Ne, Ar, Kr, Xe дорівнюють відповідно 122, 160, 191, 201 та 220 пм. Наведені значення були отримані, виходячи з міжатомних відстаней у кристалах даних речовин, які існують при низьких температурах. Тут також спостерігається зростання r_a зі збільшенням порядкового номеру. Радіуси атомів благородних газів значно більші за радіуси атомів неметалів, які знаходяться у відповідних періодах. Це обумовлено тим, що у кристалах благородних газів міжатомна взаємодія дуже слабка, а молекули неметалів характеризуються міцним ковалентним зв'язком.

Особливе значення для неорганічних сполук мають радіуси іонів. Якщо кристал складається з іонів (наприклад, Na^+Cl^- , Ca^{2+}F^-), то між'ядерну відстань можна розглядати як суму іонних радіусів r_i . Наприклад, у кристалі KF відстань K–F дорівнює 266 пм. Якщо радіус F^- відомий, то можна знайти r_i для K^+ .

На підставі даних низки експериментальних та теоретичних досліджень приймають, що радіуси іонів O^{2-} і F^- дорівнюють відповідно 132 і 133 пм. За цими значеннями величин r_i з міжатомних відстаней у кристалах знаходять радіуси інших іонів. Але треба брати до уваги, що радіус іона в різних сполуках не залишається постійним.

Порівняння атомних радіусів з іонними показує, що радіус катіона менший за атомний радіус цього металу. Наприклад, $r_a(\text{Mn}) = 130$ пм, а $r_i(\text{Mn}^{2+}) = 80$ пм. Різниця між r_i та r_a для одного елемента тим значніша, чим більше заряд іона. Це пояснюється тим, що перетворення атомів на катіони викликає стягування електронних шарів, причому зменшення радіусу є тим значнішим, чим більше електронів втрачає атом.

Для радіусів елементарних іонів існують такі закономірності:

1. Для іонів з однаковим зарядом з подібною електронною будовою радіус тим більший, чим більше електронних шарів містить іон.
2. Для іонів, які містять однакову кількість електронів (ізоелектронні іони), радіус іона зменшується з ростом його заряду.
3. Іони, у яких зовнішні оболонки подібні до атомів благородних газів (s - і p -орбіталі заповнені), мають більші радіуси, ніж ті іони, які мають у зовнішньому шарі d -електрони. У іонів d -елементів з однаковим зарядом у межах одного періоду радіуси також зменшуються з ростом заряду. Ефект зменшення радіусів таких іонів має назву ***d*-стискання**.
4. Аналогічно зменшуються радіуси іонів із ростом порядкового номеру, які утворюються атомами лантаноїдів. Ця закономірність має назву **лантаноїдного стискання**. У іонах лантаноїдів кількість електронних шарів однакова. Збільшення заряду ядра посилює тяжіння електронів до ядра, внаслідок чого зменшується радіус іонів.

БУДОВА РЕЧОВИНИ. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

Лекція 2 – Хімічний зв'язок. (4 години)

План лекції

1. Молекулярні орбіталі як лінійні комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО). Метод валентних зв'язків (ВЗ).
2. Міжмолекулярна взаємодія. Структура та електронна будова речовин у конденсованому стану.

1. Молекулярні орбіталі як лінійні комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО). Метод валентних зв'язків (ВЗ).

Центральний об'єкт вивчення хімії – це виділені сукупності атомів, які мають назву молекул. Поняття про хімічний зв'язок як причину утворення молекул, сформувалося ще до створення квантової хімії, коли під час зображення структурних формул взаємодії між атомами позначали валентними штрихами. Різноманітність молекул привела й до різноманітності типів хімічних зв'язків, характерних для певних класів молекул: з'явилися такі терміни, як зв'язок іонний, ковалентний, донорно-акцепторний та ін.

У квантовій хімії молекула розглядається як система, що складається з ядер та електронів, і поняття про хімічний зв'язок має в ній інший зміст, ніж валентний штрих у теорії хімічної будови. Сила, яка діє на окреме ядро в молекулі, є сумарним результатом дії класичних сил кулонівського відштовхування з боку інших ядер та сил притягання з боку безперервно розподіленої в просторі навколо ядра електронної хмари. Тому завдання дослідження хімічного зв'язку зводиться до того, щоб знайти розподіл електронів у полі усіх ядер конкретної молекули шляхом розв'язання молекулярного рівняння Шредінгера.

Молекулярні орбіталі як лінійні комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО)

Розв'язання молекулярного рівняння Шредінгера є важким завданням. Тому дуже привабливою є ідея, відповідно до якої молекулярні орбіталі (МО) можуть бути отримані шляхом побудови їх у вигляді сум і різниць атомних орбіталей (АО) атомів, які входять до складу молекули. Таке наближення має скорочену назву МО ЛКАО, де ЛКАО – аббревіатура словосполучення "лінійні комбінації атомних орбіталей".

Окрім розвитку наочних уявлень про розподіл електронів у молекулі, МО ЛКАО можуть використовуватись й при чисельному розв'язанні рівняння Шредінгера. Для двохатомної молекули АВ, наприклад, можуть бути утворені дві МО, хвильові функції яких мають вигляд

$$\begin{aligned}\Psi(AB) &= \Psi_A + \Psi_B; \\ \Psi^*(AB) &= \Psi_A - \Psi_B,\end{aligned}\tag{2.1}$$

де Ψ_A і Ψ_B – відповідні атомні орбіталі атомів А і В.

Замість лінійної комбінації $\Psi_A - \Psi_B$ можна використовувати комбінацію $\Psi_B - \Psi_A$, оскільки ймовірність знаходження електрона в певному місці визначається величиною $\Psi^2(AB)$.

Орбіталі Ψ і Ψ^* відрізняються одна від одної тим, що хвильові функції Ψ_A і Ψ_B посилюють одна одну в області між атомними ядрами під час утворення Ψ , але послаблюють одна одну під час утворення Ψ^* . Тому Ψ має назву *пов'язуючої МО*, а Ψ^* – *розпушуючої МО*.

Імовірний розподіл електронної густини в молекулі визначається квадратами функцій (5.1)

$$\begin{aligned}\Psi^2 &= \Psi_A^2 + 2\Psi_A \Psi_B + \Psi_B^2; \\ (\Psi^*)^2 &= \Psi_A^2 - 2\Psi_A \Psi_B + \Psi_B^2.\end{aligned}\tag{2.2}$$

Наведені вирази відрізняються знаком додатку $2\Psi_A \Psi_B$, який характеризує "перекриття" орбіталей. Інтеграл

$$S = \int \Psi_A \Psi_B dV,\tag{2.3}$$

де dV – диференційний елемент об'єму, має назву *інтегралу перекриття*.

На пов'язуючій орбіталі перекриття позитивне, електронна густина між ядрами є підвищеною й відбувається зміцнення зв'язаного стану ядер. На розпушуючій орбіталі електрони знаходяться в області простору, де притягання їх ядрами послаблено і, як наслідок, зв'язаний стан ядер послабляється (розпушується).

У випадку молекули H_2 очевидно, що для побудування Ψ і Ψ^* треба використовувати $1s$ -орбіталі кожного атома Гідрогену

$$\begin{aligned}\Psi(H_2) &= \Psi_{1sA} + \Psi_{1sB}; \\ \Psi^*(H_2) &= \Psi_{1sA} - \Psi_{1sB}.\end{aligned}\tag{2.4}$$

МО $\Psi(H_2)$ має форму симетричного еліпсоїда й позначається символом σ_{1s} , оскільки вона утворена з $1s$ -орбіталей. Навпаки, $\Psi^*(H_2)$

дорівнює нулю між ядрами і є позитивною біля одного ядра та негативною біля іншого. Вона позначається як σ_{1s}^* .

Результати розрахунків енергії σ_{1s} – σ_{1s}^* -орбіталей, які виконані з використанням МО ЛКАО за молекулярним рівнянням Шредінгера у залежності від між'ядерної відстані, наведено на рис. 2.1.

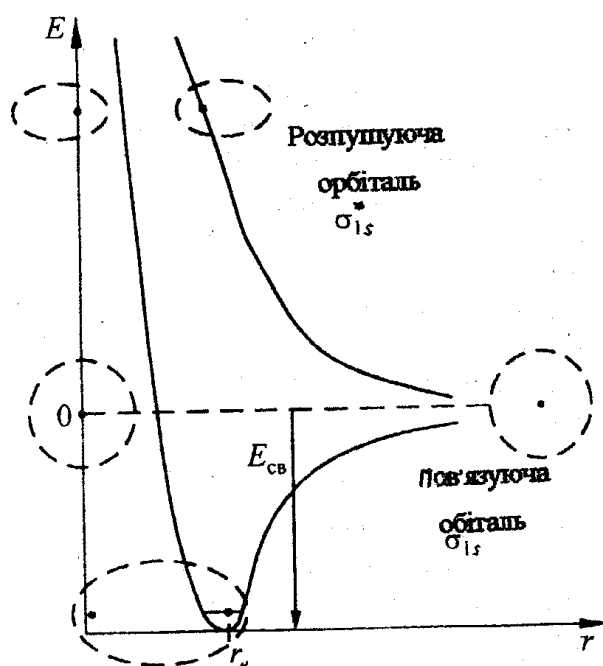


Рис.2.1. Залежність енергії пов'язуючої σ_{1s} та розпушуючої σ_{1s}^* орбіталей від між'ядерної відстані у молекулі H_2

Для пов'язуючої орбіталі утворюється типова потенційна крива для двохатомних молекул, існування мінімуму на якій указує на наявність зв'язку між атомами. Глибина мінімуму енергії по відношенню до енергії повністю відокремлених атомів має назву **енергії зв'язку $E_{зв}$** . У той самий час у σ_{1s}^* -орбіталі мінімуму немає, і залежність має вигляд типової кривої відштовхування.

Більш компактно співвідношення між енергіями орбіталей при рівноважній відстані між атомами можна показати за допомогою так званої енергетичної діаграми. На цій діаграмі схематично в послідовності зростання енергії перелічуються як АО вихідних атомів А і В, так і МО молекули з позначенням спінів електронів, які знаходяться на цих орбіталах. Пов'язуюча орбіталь (рис. 2.1) має енергію, яка на 458 кДж/моль нижча за енергію

вихідних $1s$ -орбіталей ізольованих атомів Гідрогену, а енергія розпушуючої орбіталі, навпаки, вища приблизно на таку ж величину. Очевидно, що двом електронам у молекулі водню вигідно зайняти пов'язуючу орбіталь, оскільки при цьому енергетичний стан молекули досягає мінімуму. Спіни двох електронів, які займають цю орбіталь, повинні мати протилежні напрямки або, як говорять, повинні бути "спарованими". На підставі енергетичної діаграми можна робити висновки про магнітні властивості молекули H_2 та її іонів. У молекулі H_2 спіни електронів спаровані і тому вона діамагнітна, а у іонах H_2^+ і H_2^- є не спаровані електрони і вони мають бути парамагнітними. Найпростіше фізичне виявлення цих властивостей полягає в тому, що під дією магнітного поля речовина, яка складається з парамагнітних молекул, втягується до нього, а діамагнітна речовина, навпаки, виштовхується ним.

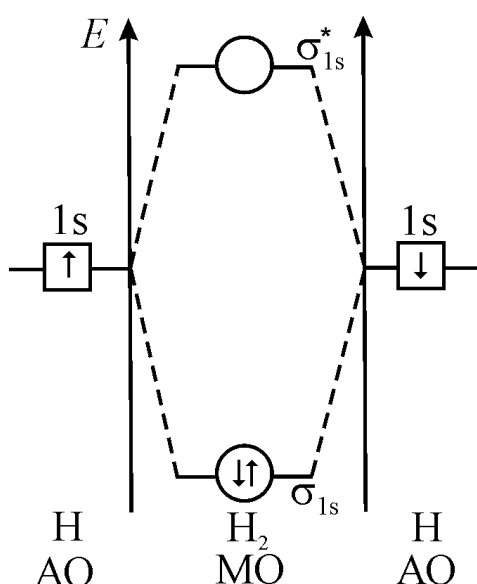


Рис. 2.2. Енергетична діаграма молекули H_2

Орбіталі σ_{2s} і σ_{2s}^* розташовуються на енергетичній діаграмі вище за орбіталі σ_{1s} і σ_{1s}^* й їхнє перекриття відбувається як і в $1s$ -орбіталей. Однак у тому випадку, коли атоми містять $2p$ -орбіталі, виникає нова ситуація: p_x -, p_y -, p_z -АО орієнтовані вздовж координатних осей x , y , z . Ці орбіталі формують один набір σ_z і σ_z^* МО та два вироджених набори $\pi_{x,y}$ і $\pi_{x,y}^*$ МО.

Особливо міцно відбувається перекриття $2p_z$ -орбіталей, що приводить до утворення міцно пов'язуючої σ_z -МО та дуже розпушуючої σ_z^* -МО. У випадку $\pi_{x,y}$ -орбіталей хвильова функція розпадається на дві області з протилежними

знаками, які розділені між собою вузловою площиною. У цій площині хвильова функція має нульове значення протягом всієї довжини зв'язку.

Енергетичні діаграми для всіх перелічених орбіталей показані на рис. 2.3 у двох варіантах: перший – для молекул кисню, фтору і неону (рис. 2.3, *a*), другий – для молекул бору, вуглецю та азоту.

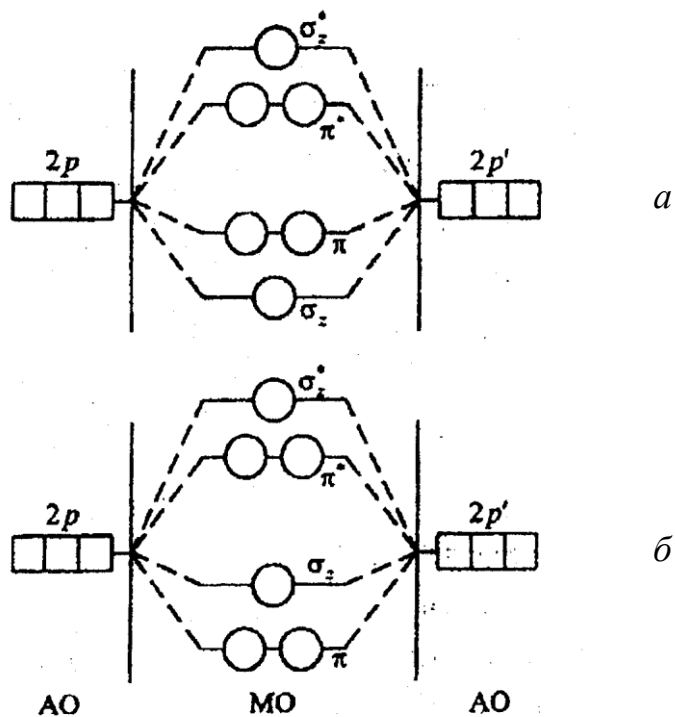


Рис. 2.3. Енергетичні діаграми для молекул кисню, фтору і неону (*a*) та бору, вуглецю і азоту (*б*)

Якщо відомі енергетичні діаграми, за аналогією із електронною конфігурацією атомів можна записати і електронні конфігурації молекул. Наприклад, електронні конфігурації гомоядерних молекул (що складаються з однакових атомів) елементів другого періоду наведено у табл. 2.1 (треба звернути увагу на "інверсію" послідовності МО при переході від молекули азоту до молекули кисню: для O_2 енергія σ_z -МО менша за енергію π_x -МО).

Таблиця 2.1

**Електронні конфігурації гомоядерних молекул
елементів другого періоду**

Молекула	Конфігурація	Порядок зв'язку
Li ₂	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$	1
Be ₂	$(Li_2)(\sigma_{2s}^*)^2$	0
B ₂	$(Be_2)(\pi_x)^1(\pi_y)^1$	1
C ₂	$(Be_2)(\pi_x)^1(\pi_y)^1(\sigma_z)^2$	2
N ₂	$(Be_2)(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_z)^2$	3
O ₂	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$	2
F ₂	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2$	1
Ne ₂	$(Be_2)(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_z^*)^2$	0

Електронні конфігурації можна трансформувати в енергетичні діаграми. Просте якісне передбачення енергетичної послідовності МО гомоядерних двохатомних молекул виявилось можливим оскільки основні взаємодії у таких молекулах відбуваються між однаковими АО двох атомів. Енергетичне розщеплення рівнів МО, які виникають, є в першому наближенні симетричними відносно їхнього вихідного енергетичного рівня.

У випадку гетероядерних двохатомних молекул (що складаються з атомів різних елементів) загальний вивід єдиної послідовності рівнів виявляється вже неможливим. АО однакового типу, які належать двом різним атомам, мають неоднакові енергії. Їхні основні взаємодії можуть здійснюватися з орбіталями іншого типу другого атома, а не з орбіталями того ж типу. Тому навіть якісний аналіз енергетичної послідовності МО потребує залучення значно більшої кількості експериментальних і розрахункових даних, ніж у випадку гомоядерних молекул. У дуже рідких випадках атоми, які утворюють гетероатомну молекулу, мають достатньо схожі властивості, щоб енергетична діаграма цієї молекули нагадувала енергетичну діаграму гомоядерної молекули. Найбільш показовим прикладом є молекула СО: її електронна конфігурація містить 14 електронів і практично співпадає з електронною конфігурацією молекули N₂, яка містить таку ж кількість електронів.

У випадку довільної гетероядерної двохатомної молекули для побудування її енергетичної діаграми необхідно керуватися такими положеннями:

1. Найбільш ефективно взаємодіють між собою ті АО, які мають порівняну енергію;

2. Під час утворення МО внаслідок взаємодії двох АО, у яких відсутня енергетична еквівалентність, до пов'язуючої орбіталі більший внесок робить АО з меншою енергією, а до розпушуючої – з більшою енергією.

Як приклад розглянемо молекулу HF (рис. 2.4). Енергія $1s$ -орбіталі атома Гідрогену вища за енергію самої високої з валентних орбіталей атома Флуору – його $2p$ -орбіталі – і набагато вища за енергію $2s$ -орбіталі атома Флуору. Тому треба розглядати взаємодію $1s$ -орбіталі Гідрогену з $2p$ -орбіталями Флуору. З трьох $2p$ -орбіталей Флуору тільки одна ($2p_z$ -орбіталь) має симетрію, необхідну для взаємодії з $1s$ -АО Гідрогену. Внаслідок цього електрони, які знаходяться на σ -орбіталі, дужче зсуваються до атома Флуору, ніж до атома Гідрогену. Електрони Флуору, що знаходяться на $2s$ - і $2p$ - орбіталях, утворюють так звані непов'язуючі орбіталі σ^0 і π^0 . Ці орбіталі не допомагають і не перешкоджають утворенню молекули HF. На енергетичних діаграмах непов'язуючі МО поєднують лінією з тією АО, енергія якої дорівнює цій МО.

Ситуація ще більше ускладнюється для багатоатомних молекул. У цьому випадку слід в основному покладатися лише на кількісні розрахунки за методом МО ЛКАО. Однак, якщо в багатоатомній молекулі можна виділити "центрального атом" і ті атоми, які взаємодіють з ним (ліганди), то грубу, але достатньо реалістичну енергетичну діаграму, вдається побудувати за тими ж принципами, що й діаграму двохатомної молекули.

Важливе питання, яке виникає під час розгляду багатоатомних молекул, це пояснення чи завбачення геометричної форми конкретної молекули. У межах методу МО ЛКАО у розв'язанні цього питання зустрічаються труднощі, які пов'язані з необхідністю прийняття локалізації електронної густини в певних напрямках між двома ядрами атомів у той час, коли за методом МО ЛКАО електрони розподіляються на МО, які охоплюють усі ядра молекули. Тому для обґрунтування еквівалентності зв'язків у багатоатомних молекулах часто використовують інший наближений метод квантової хімії – метод валентних зв'язків.

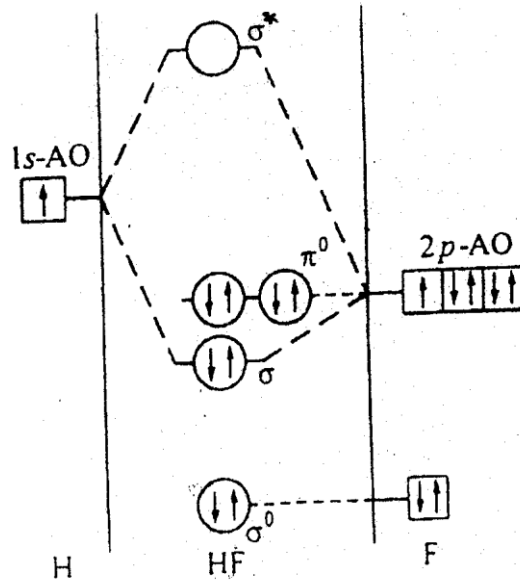
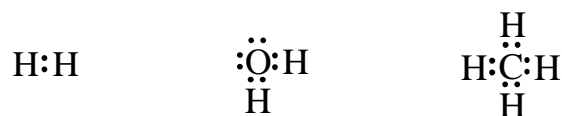


Рис. 2.4. Енергетична діаграма для молекули HF

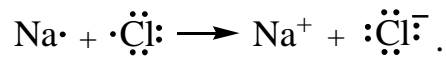
Метод валентних зв'язків (ВЗ)

Платнею за універсальний підхід методу МО ЛКАО є високий ступінь абстракції поняття "хімічний зв'язок", що спричиняє розрив між концепціями хімічного зв'язку, які виникли раніше, та сучасною квантово-хімічною точкою зору. Першим, хто співставив валентність з електронно-ядерною будовою атома, був Льюїс (1916 р.). Відповідно до теорії валентності Льюїса, електрони в молекулі пов'язані з певними атомами, і хімічний зв'язок здійснюється за допомогою пар електронів. Важлива роль у цій теорії належить **правилу октету**: у більшості молекул навколо кожного атома повинно знаходитись вісім електронів або чотири пари, одні з яких можуть належати даному атому (вони є неподіленими), а інші будуть спільними для атомів, що сполучаються, тобто будуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку.

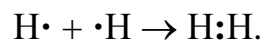
Наочне зображення молекул, у яких електрони неподілених та спільних пар указуються крапками навколо символу елемента, мають назву електронних формул Льюїса. Наприклад, формули Льюїса для молекул водню, води та метану мають вигляд



Згідно з Льюїсом, утворення іонного зв'язку, наприклад, при реакції металічного натрію з газоподібним хлором, відбувається за схемою



У випадку утворення ковалентного зв'язку атоми в молекулі також намагаються набутися стійкої електронної конфігурації благородного газу шляхом успільнення електронів. Так, утворення ковалентної молекули H_2 відбувається за схемою



Спільна пара електронів постачає два електрони на $1s$ -орбіталь кожного атома Гідрогену, внаслідок чого він набуває електронної конфігурації Гелію (спільні електрони враховуються належними до кожного з двох атомів).

Іонний і ковалентний зв'язки є двома граничними випадками успільнення електронів. В одному випадку при утворенні зв'язку між двома однаковими атомами, як в молекулах H_2 або Cl_2 , відбувається чітко рівномірний розподіл електронних пар. В іншому випадку, прикладом якого може служити NaCl , взагалі неможливо говорити про успільнення електронів.

Характер зв'язку в більшості хімічних сполук, однак, виявляється проміжним між цими двома граничними випадками. Для описування ступеня рівномірності успільнення електронів використовується поняття "полярність зв'язку": якщо спільні електрони рівномірно розподіляються між атомами, то вони утворюють **неполярний ковалентний зв'язок**; якщо один з атомів притягує спільні електрони сильніше за другий, між ними утворюється **полярний ковалентний зв'язок**.

Приблизною мірою полярності зв'язку в двохатомних молекулах може служити різниця електронегативностей атомів, які її утворюють. Наприклад, при утворенні зв'язку $\text{H}-\text{F}$ успільнення електронів повинно бути нерівномірним, оскільки більш електронегативний атом F притягує до себе електронну пару.

Моделі Льюїса графічно прості та зрозумілі. Вони у багатьох випадках пояснюють поняття валентності, хоча є численні винятки з правила октету. У зв'язку з цим виникло завдання обґрунтування підходу Льюїса в межах хвильової механіки Шредінгера. Його на прикладі молекули водню в 1927 р. розв'язали В. Гайтлер і Ф. Лондон. Потім відбулося поширення їхнього

підходу на більш складні молекули, що в результаті привело до створення методу валентних зв'язків (ВЗ).

У методі ВЗ повна хвильова функція молекули водню $\psi(\text{H}_2)$ подається у вигляді суми трьох хвильових функцій

$$\psi(\text{H}_2) = \psi_{\text{H-H}} + \lambda \psi_{\text{H-H}} + \lambda \psi_{\text{H-H}}. \quad (2.5)$$

Розрахунок енергії молекули водню за допомогою хвильової функції дав значення -388 кДж/моль, яке за порядком величини є близьким до його експериментального значення, що складає -458 кДж/моль. Урахування наявності спінів у електронів у формі вимоги антисиметричності повної хвильової функції (2.5) суттєво покращує збіжність розрахункових та експериментальних характеристик молекули H_2 .

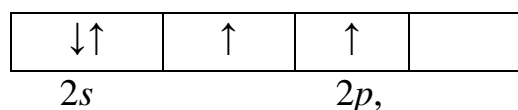
Підхід Гайтлера-Лондона до молекули водню набув подальшого розвитку, і за його допомогою почали розглядати будову більш складних молекул. При цьому виявилось, що обчислення різко ускладнюються. Справа в тому, що оскільки утворення зв'язків приписується взаємодії пар електронів, то у випадку багатоелектронних атомів, коли в молекулі багато електронних пар, виникає велика кількість різних структурних варіантів, які треба включати до розрахунку.

Однак, як показав Полінг (1931 р.), молекулу можна намагатися описати однією структурою і, таким чином, однією повною хвильовою функцією, якщо ввести до розгляду концепцію гібридизації АО.

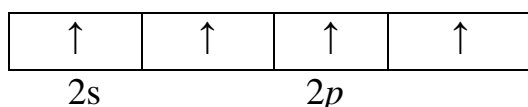
Гібридизація – це змішування різних АО даного атома в процесі його хімічної взаємодії з іншим атомом, що приводить до утворення гібридних орбіталей, локалізованих в зоні між двома атомами.

Зробимо пояснення поняття гібридизації на прикладі молекули CH_4 . У цій молекулі атоми Гідрогену утворюють тетрадричне розташування навколо центрального атома Карбону. Однак для утворення зв'язків атом Карбону може використовувати свої валентні $2s$ - і $2p$ -орбіталі, а кожний атом Гідрогену – $1s$ -орбіталь. Три $2p$ -орбіталі спрямовані вздовж осей x , y і z , а $2s$ -орбіталь має сферичну симетрію. Тому ці орбіталі не можна використовувати для пояснення наявності чотирьох еквівалентних зв'язків C-H в молекулі CH_4 . Припустимо тепер, що атом Карбону в процесі

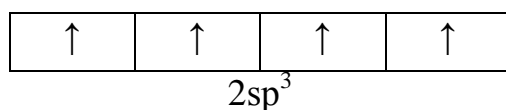
взаємодії з атомами Гідрогену зазнає змін своєї електронної конфігурації. Якщо електронна конфігурація основного стану атома Карбону має вигляд



то відповідно до методу ВЗ Карбон в основному стані може утворювати не більше двох зв'язків з іншими атомами, оскільки має всього два неспарених електрони. Для пояснення здатності утворювати чотири зв'язки треба розглянути його збуджений або, як кажуть, промотований стан, в якому один з $2s$ -електронів займає вакантну $2p$ -орбіталь



Оскільки $2p$ -орбіталь має більш високу енергію, ніж $2s$ -орбіталь, таке промотування електрона потребує витрати енергії. Однак тепер можна побудувати з хвильових функцій $2s$ - і $2p$ -орбіталей їхні певні лінійні комбінації. Ці комбінації дають чотири еквівалентні орбіталі, які мають назву *гібридних атомних орбіталей* (ГАО). ГАО Карбону спрямовані до вершин правильного тетраедра. Кожна з них містить певний внесок $2s$ -орбіталі та деякі внески $2p$ -орбіталей. Оскільки всі чотири ГАО утворені однією $2s$ - і трьома $2p$ -орбіталами, їх позначають як sp^3 -ГАО (верхній індекс 3 вказує на співвідношення s - і p -орбіталей, а не на кількість електронів). Схематично $2sp^3$ -ГАО зображуються таким чином



Отже, внаслідок sp^3 -гібридизації Карбон виявляється ідеально пристосованим до утворення чотирьохвалентних тетрадричних сполук, наприклад, шляхом взаємодії його чотирьох sp^3 -ГАО з $1s$ -орбіталами чотирьох атомів Гідрогену.

Промотування $2s$ -електрона на вакантну $2p$ -орбіталь потребує витрат енергії. Наступна за цим стадія гібридизації не вимагає ніяких витрат, тому що вона просто означає усереднення енергій однієї $2s$ - і трьох $2p$ -орбіталей. Однак витрати енергії на стадію промотування з надлишком покриваються

визволенням енергії внаслідок утворення чотирьох міцних зв'язків в молекулі метану. Тому з енергетичної точки зору відповідь на питання "можливий чи ні процес гібридизації для даного атома" залежить від того, чи може енергія промотування перекиватися енергією утворення міцних зв'язків.

Найбільш важливими є три типи гібридизації (рис. 2.5):

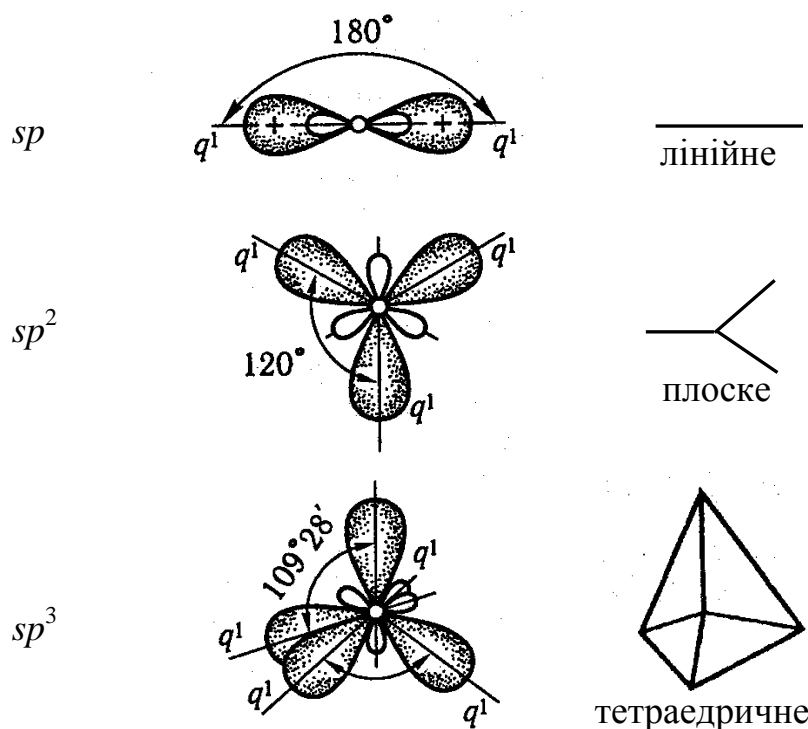


Рис. 2.5. Просторове розташування sp -, sp^2 - і sp^3 -гібридних орбіталей, де q – гібридні АО

1. **sp -гібридизація.** Комбінація однієї s -орбіталі та однієї p -орбіталі. Вона приводить до лінійного розташування ГАО, які утворюються.

2. **sp^2 -гібридизація.** Комбінація однієї s -орбіталі та двох p -орбіталей. Вона призводить до утворення трьох ГАО, які спрямовані до кутів рівнобічного трикутника (під кутом 120° одна до одної). У випадку такої гібридизації слід очікувати утворення плоского трикутника.

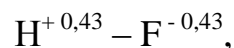
3. **sp^3 -гібридизація.** Комбінація однієї s -орбіталі і трьох p -орбіталей дає чотири еквівалентні ГАО, які спрямовані до кутів правильного тетраедра (під кутом $109,5^\circ$ одна до одної).

2. Міжмолекулярна взаємодія. Структура та електронна будова речовин у конденсованому стану.

До цього часу ми розглядали стани ядер і електронів, які знаходяться в окремих атомах і молекулах. Ці частинки є електрично нейтральними, але між ними може виникнути пов'язаний стан без порушення їхньої цілісності, обумовлений силами, наприклад, електростатичної дипольної взаємодії, що отримала назву **Ван-дер-Ваальсової** (VDW). Крім того, особливий вид міжмолекулярної взаємодії – водневий зв'язок – виникає у деяких гідрогеновмісних сполуках. Обидва ці види взаємодії десь на порядок слабкіші за хімічну, але досить сильно впливають на властивості речовин, які знаходяться у рідкому та кристалічному станах. Наприклад, енергія розриву зв'язку Cl–Cl складає 239,7 кДж/моль, а енергія сублімації твердого Cl₂ – всього 25,2 кДж/моль. Інакше кажучи, сили, які утримують один атом Хлору біля іншого в молекулі Cl₂, значно міцніші за сили, які пов'язують молекули Cl₂ між собою, але саме останні приводять до утворення конденсованого стану речовини.

Ван-дер-Ваальсова взаємодія

При утворенні полярного хімічного зв'язку кожному атому в молекулі можна приписати парціальний ефективний заряд, який визначається як відношення фактичного заряду до заряду електрона. Наприклад, в молекулі HF спільна пара електронів зсунута до атома Флуору, внаслідок чого на ньому з'являється заряд, який дорівнює – 0,43 заряду електрона. У цілому молекула HF електрично нейтральна, оскільки цей заряд компенсується рівним за величиною, але зворотним за знаком зарядом на атомі Гідрогену



але молекула HF буде мати дипольний момент (μ), оскільки, коли два заряди q і $-q$ розділені відстанню R , то вони складають диполь з величиною qR . Крім величини, диполь має напрямок, і прийнято вважати, що він спрямований від негативно зарядженого до позитивно зарядженого атома. Одиницею вимірювання дипольного моменту є дебай (D)

$$1 D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

Дипольний момент складної молекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів її хімічних зв'язків та неподілених пар електронів. Всі молекули із симетричним розташуванням атомів (CH_4 , CCl_4 тощо) є неполярними ($\mu = 0$) через те, що співпадають центри ваги позитивних і негативних ефективних зарядів, хоча кожний окремих хімічний зв'язок може бути полярним.

При розміщенні в електричному полі неполярні молекули можуть набути індуктованого дипольного моменту. Це пов'язано з тим, що їхній електронний розподіл стає викривленим, і центри позитивного та негативного зарядів, які первісно співпадали, тепер зсуваються один відносно другого.

Здатність молекули до поляризації визначається силою, з якою ядерні заряди контролюють електрони й перешкоджають деформації їх розподілення тим полем, яке прикладене. Якщо молекула містить небагато електронів, то її здатність до поляризації низька, і, навпаки, молекули з великою кількістю електронів поляризуються легше.

Наявність постійного або індуктованого дипольного моменту в атомах чи молекулах приводить до виникнення VDW-взаємодії між ними. При цьому можливі такі три варіанти (рис. 6.1):

- 1) диполь – дипольна взаємодія між полярними молекулами;
- 2) взаємодія «диполь – індуктований диполь»;
- 3) дисперсійна взаємодія або взаємодія «індуктований диполь – індуктований диполь».

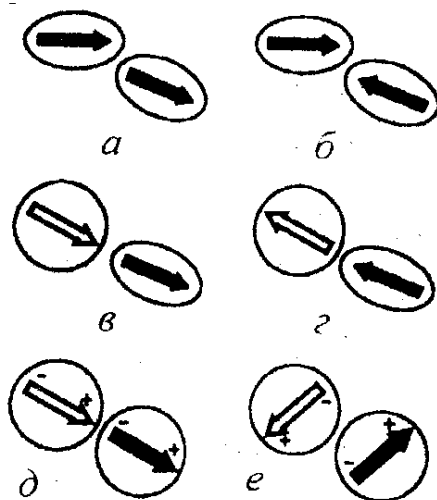


Рис. 2.6. Взаємодія між молекулами:

a, b – диполь – дипольна; v, z – між полярною та неполярною молекулами;
 d, e – між двома неполярними молекулами

Перший тип взаємодії (рис. 2.6, a) відбувається, коли дві полярні молекули знаходяться близько одна до одної, тоді їхні диполі взаємодіють. Коли диполі розташовані так, що позитивний заряд одного диполя знаходиться поруч з негативним зарядом іншого диполя, то між ними виникає сила притягання. У випадку, коли диполі орієнтовані по відношенню один до одного однойменними зарядами, між ними виникає сила відштовхування.

Другий тип взаємодії (рис. 2.6, b) обумовлений присутністю полярної молекули поблизу іншої молекули (яка сама може бути полярною або неполярною), та її поляризуючою дією. Індуктований диполь може потім взаємодіяти з диполем першої молекули, і обидві молекули стають пов'язаними одна з одною.

Якщо дві неполярні молекули (рис. 2.6, v) знаходяться одна від одної на відстані R , то хоча вони й не мають постійного дипольного моменту, все ж їх можна розглядати як частинки, що мають миттєвий дипольний момент. При цьому обидва диполі пов'язуються, і тому молекули притягуються одна до одної.

Внесок різних взаємодій у сумарну енергію притягання може значно змінюватись при переході від однієї речовини до іншої. У благородних газів міжмолекулярні зв'язки визначаються тільки дисперсійною взаємодією. При розгляданні молекул типу HCl ($\mu = 1$ D) треба мати на увазі одночасно з дисперсійною й дипольну взаємодію.

Водневий зв'язок

Водневий зв'язок виникає між молекулами, які утворені Гідрогеном та найбільш електронегативними елементами – Нітрогеном, Оксигеном та Флуором. Хімічний зв'язок між Гідрогеном та будь-яким з цих трьох елементів має досить високу полярність, і на атомі Гідрогену виникає парціальний позитивний заряд δ^+ . Таким чином, пов'язані між собою атоми $N^{\delta-}-H^{\delta+}$, $O^{\delta-}-H^{\delta+}$ і $F^{\delta-}-H^{\delta+}$ мають певний дипольний момент зв'язку. Кожний з цих диполів здатний взаємодіяти з неподіленою електронною парою атома

Нітрогену, Оксигену чи Флуору, яка належить сусідній молекулі. Саме ця електростатична взаємодія між диполем зв'язку Н–Х однієї молекули та неподіленою електронною парою іншої молекули має назву *водневого зв'язку*. Величина енергії водневого зв'язку звичайно знаходиться у межах від 5 до 25 кДж/моль, тобто за порядком величини відповідає енергії VDW-взаємодії.

Не дивлячись на те, що водневий зв'язок виникає у досить вузькому класі хімічних сполук, його значення непропорційно велике. Справа в тому, що існування життя на Землі зобов'язане саме водневим зв'язкам у воді. Завдяки зв'язкам $O-H\cdots O$ вода має такі аномальні властивості, як висока температура кипіння та збільшення густини при плавленні. Якби густина льоду була більшою за густину рідкої води, що є характерним для більшості рідин, то лід, який утворюється взимку на поверхні водоймищ, повинен був би опуститися до дна, що призвело б до повного промерзання водоймищ. Такі умови виявилися би згубними для більшості форм життя, які існують у воді. Однак завдяки водневим зв'язкам, лід є досить розпушеним упакуванням молекул води, в якому об'єм, що вони займають, перевищує об'єм молекул води в рідкому стані.

Структура та електронна будова речовин у конденсованому стану.

Здатність різних речовин знаходитись у газоподібному, рідкому та твердому станах – одне з найдивовижніших виявлень універсальних властивостей матеріального світу. У газоподібному стані кінетична енергія руху молекул досить значна в порівнянні з енергією тяжіння між ними. Тому в газах існує велика частка вільного об'єму, і гази легко стискаються під дією зовнішнього тиску. Конденсовані стани речовини – твердий та рідкий, навпаки, характеризуються невеликою часткою вільного об'єму і тому незначним стисканням. Різниця між рідкими та твердими речовинами визначається головним чином ступенем їхньої внутрішньої упорядкованості.

У рідині молекули вільно пересуваються в просторі, хоча й знаходяться достатньо близько одна до одної. Рух кожної окремої молекули в основному визначається впливом її ближніх сусідів, але дальній порядок у речовині відсутній. У твердій речовині кожна молекула (атом, іон) займає

певне фіксоване положення відносно своїх сусідів. Тому тверді речовини мають підвищену в порівнянні з рідинами механічну міцність.

Металурги у своїй практичній діяльності щільно стикаються з речовинами у різних агрегатних станах. Широко застосовуються під час виробництва чавуну та сталі різні гази – кисень, водень, повітря, метан, карбон (II) оксид та карбон (IV) оксид, азот та ін.; вихідна сировина та самі металеві сплави та металургійні шлаки знаходяться у металургійних агрегатах у рідкому або твердому станах.

Більшість хімічних елементів (близько 90% від усіх відомих) при звичайних температурах утворюють тверді речовини. Це справедливо також і для більшості неорганічних сполук. Тому у цьому розділі ми приділяємо увагу саме таким речовинам і тільки тим з них, які характеризуються дальнім порядком, тобто кристалічним твердим тілам.

Це саме ті об'єкти, у яких легко побачити виявлення сил хімічної та міжмолекулярної природи, і які допускають застосування одноелектронного наближення для розв'язання відповідного рівняння Шредінгера.

Однак слід мати на увазі, що за межами цієї теми залишилося багато важливих питань, які пов'язані зі специфікою твердого стану речовини. У першу чергу треба вказати на існування, поруч із кристалічними твердими тілами, аморфних твердих тіл. У цих тілах зберігається невпорядковане розташування частинок, характерне для рідин, тобто відсутній дальній порядок, притаманний кристалам. У той же час аморфні тіла мають механічні властивості, що подібні до властивостей кристалів. До аморфних твердих тіл відноситься всім відоме скло.

Особливу групу складають аморфні метали і сплави перехідних металів з неметалами, які добувають швидким охолодженням їхніх розплавів. На даний час аморфні тверді тіла інтенсивно вивчаються, оскільки вони мають унікальні властивості – сполучення високого електричного опору з феромагнітними властивостями, високу корозійну стійкість та незначне теплове розширення.

Ще один цікавий об'єкт – це так звані рідкі кристали. У рідких кристалах молекули, як і в рідині, можуть вільно пересуватися в просторі. При цьому їхні оптичні властивості дивовижно схожі з властивостями

кристалічних твердих тіл. Рідкі кристали утворюються органічними молекулами, які мають вигляд стрижнів або дисків. У рідинах, які складаються з таких молекул, при помірних температурах з'являється особливий напрямок – "директор". Вздовж цього напрямку орієнтуються молекули-стрижні і перпендикулярно до нього – молекули-диски. Наявність у рідкому середовищі, як і в твердому кристалі, виділеного напрямку й обумовлює його особливі оптичні властивості. Велика зацікавленість рідкими кристалами, яка виникла останніми десятиріччями, пов'язана з тим, що у них виявилось можливим ефективно управляти світловими променями, змінюючи їхню інтенсивність, колір і напрямок. Наприклад, усім відомі цифрові дисплеї – це пристрої, в яких рідкий кристал розташовується між двома скляними платівками, і його оптична поведінка управляється зміною електричної напруги на цих платівках.

Окрім указаних класів речовин, існують різноманітні керамічні матеріали – оксигеновмісні та безоксигенові. Це так звані композити – тверді матеріали, які утворені сполученням різнорідних речовин з чіткою межею розділу між ними. До композитів відносяться метали, які зміцнені неметалічними волокнами, або кераміка, яка містить металічне волокно.

Однак, для будь-якого класу твердих речовин, що розглядаються, основою для порівняння властивостей є кристалічне тверде тіло. Знання загальних закономірностей, які описують будову кристалічних тіл, є необхідними під час вивчення дисциплін металургійного фаху, оскільки у виробничих процесах постійно застосовуються різноманітні кристалічні речовини (руди, флюси, легуючі матеріали), властивості яких залежать від їхньої будови.

Хімічний зв'язок і структура твердих тіл

Головною особливістю кристалічних твердих тіл є те, що мікрочастинки, які їх складають, – атоми, іони, молекули – розташовані суворо періодично, утворюючи геометрично закономірну кристалічну структуру. Частилки одного виду, якщо вони по-різному розташовані, можуть утворювати кристали з протилежними властивостями. Наприклад, алмаз і графіт складаються з одних і тих самих атомів Карбону, але в кристалічній структурі алмазу найближчі сусіди будь-якого атома Карбону розташовані у вершинах тетраедра, а в структурі графіту – у вершинах трикутника.

Розвиток кристалографії – науки про зовнішні форми та внутрішню будову кристалів починається з роботи Н. Стентона, в якій був сформульований **закон постійності кутів**: не дивлячись на те, що форми та розміри граней кристалу можуть бути досить різними, кути між відповідними гранями кристалів даної речовини є постійними. Цей закон на довгий час було покладено в основу методів визначення речовини на підставі зовнішньої форми його кристалів, оскільки у різних речовин кути між гранями, як правило, різні. Наступний крок у становленні кристалографії пов'язаний з ім'ям Р.Ж. Гаюї, який висунув гіпотезу про те, що будь-який кристал повинен розглядатися як сполучення щонайменших паралелепіпедів, рівних між собою, і таких, що стикаються один з одним цілими гранями. Ця гіпотеза лежить в основі сучасної кристалографії, яка оперує поняттям "просторової ґратки" як сукупності ідентичних вузлів, що утворені вершинами елементарних паралелепіпедів, які періодично повторюються в просторі – елементарних комірок.

Елементарна комірка у загальному випадку є косо кутовим паралелепіпедом з ребрами a , b і c та кутами α , β і γ (рис. 2.7, б). Шість величин, які вказані, є *параметрами ґратки*. Якщо паралелепіпед не містить ніяких вузлів у жодній точці всередині чи на поверхні, крім вершин, він є примітивною коміркою й позначається літерою P . Якщо вузли знаходяться в центрі об'єму елементарної комірки, то вона відноситься до об'ємноцентрованої (I -комірка). При розташуванні вузлів у центрах граней (окрім вузлів у вершинах), комірка має назву A -, B - або C -центрованої, а якщо центровані усі грані, то це F -комірка.

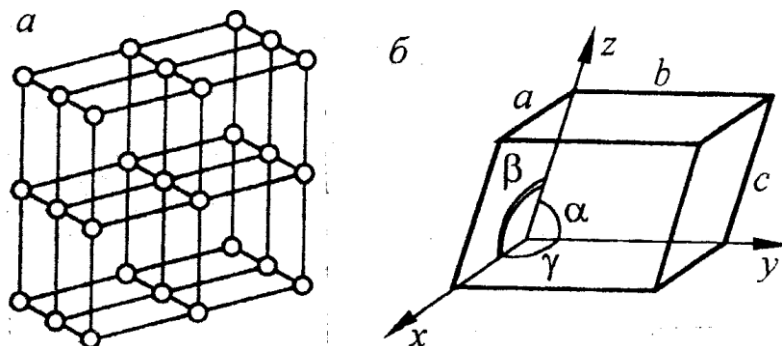


Рис. 2.7. Кристалічна ґратка (а) та елементарна комірка (б)

О. Браве запропонував класифікацію елементарних комірок за вказаними чотирма типами – P , I , A (B , C), F та сімома кристалічними системами – сингоніями. В основу класифікації він поклав елементи симетрії, які притаманні різним елементарним коміркам (центр симетрії, площина симетрії, вісь симетрії). Існує всього 14 елементарних комірок Браве (табл. 2.2, рис. 2.8). Елементарні комірки Браве та побудовані за їхньою допомогою ґратки Браве описують найбільш поширені кристалічні структури. Однак класифікація Браве враховує тільки три вищезгадані елементи симетрії, у той час як у додаток до них можуть існувати складні вісі симетрії. А.В. Гадолін уключив до розгляду ці складні елементи симетрії та поширив перелік можливих видів ґраток до 32. Подальший прогрес у класифікації ґраток пов'язаний з ім'ям Є.С. Федорова, який встановив повний перелік 230 можливих ґраток на підставі наявності у них, окрім локальних елементів симетрії Браве і Гадоліна, також просторових елементів симетрії. Революційний переворот у кристалографії відбувся на початку ХХ ст., коли було відкрите явище дифракції рентгенівських променів на кристалах, що дало можливість вимірювати відстань між мікрочастинками, які складають кристалічну ґратку. Потім було розшифровано структуру кристалів деяких речовин (У.Г. Брегг і У.Л. Брегг). Вузли ґратки перестали бути абстрактними поняттями й перетворилися на місця, які зайняті атомами, іонами чи молекулами. Тому елементарна комірка, поруч із вимогами відбивати симетрію кристалу, повинна також бути узгоджена з хімічною формулою речовини, що утворює кристал.

Вся інформація про розташування атомів, іонів та молекул у кристалах, яка добута на сьогодні на підставі рентгеноструктурних досліджень, може бути проаналізована, якщо класифікувати кристали за граничними типами хімічного зв'язку. Відповідно до переважного типу зв'язку виділяють **чотири типи кристалічних твердих тіл: метали, іонні кристали, ковалентні кристали та молекулярні кристали.**

Таблиця 2.2

Параметри комірок Браве

Сингонія	Кількість комірок	Тип комірки та її число на рис. 7.2	Параметри комірки
Триклінна	1	P (1)	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклінна	2	P (2) C (3)	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбічна	4	P (4) C (5)	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональна	1	P (8)	$a = b = c; \alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Ромбоедрична	1	R (9)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тетрагональна	2	P (10) I (11)	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубічна	3	P (12) I (13) F (14)	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Кристали типових металів можна уявити у вигляді правильно розташованих позитивних іонів (катіонів), які занурені до однорідно негативно зарядженої електронної "рідини". Основні загальні властивості металів – високі теплопровідність та електрична провідність – як раз і зумовлені високою рухомістю електронів. За іншими фізичними характеристиками метали можуть суттєво відрізнятися один від одного.

Оскільки катіони, як і атоми, мають сферичну симетрію, то кристалічну структуру металів можна розглядати як просторове найщільніше упакування твердих куль однакового радіусу. Серед елементарних комірок Браве цим уявленням відповідають гексагональне найщільніше упакування та кубічні найщільніші упакування як об'ємноцентрованого типу, так і гранецентрованого типу.

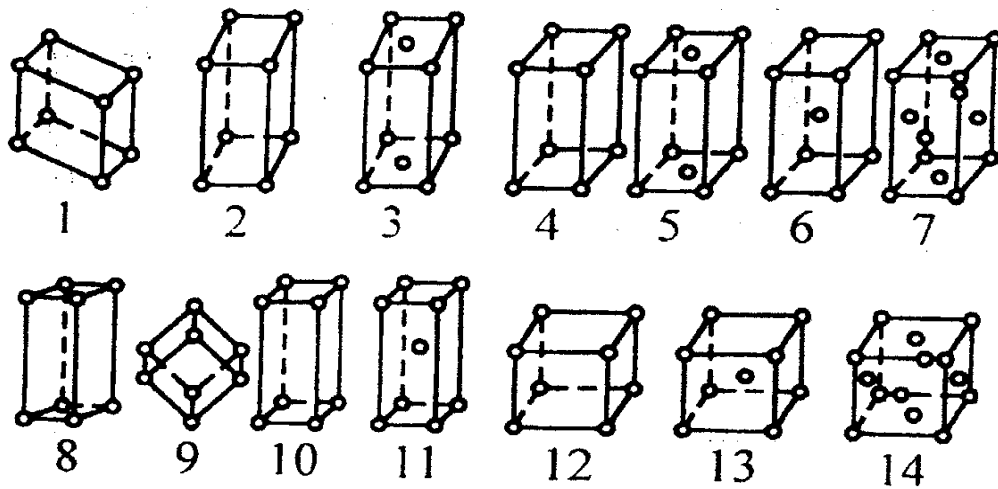


Рис. 2.8. Елементарні комірки Браве

В іонних кристалах електрони переходять від атомів одного типу до атомів іншого типу, тому кристал складається з позитивних і негативних іонів. Іони в кристалі розташовані так, що кулонівське тяжіння між іонами протилежного знаку є міцнішим за відштовхування між іонами одного знаку. Таким чином іонний зв'язок обумовлений, в основному, взаємодією протилежно заряджених іонів. Іонні кристали мають, як правило, високі температури плавлення, вони дуже тверді, але є крихкими та мають погану електро- й теплопровідність, оскільки іони не можуть вільно пересуватися у кристалічній ґратці.

Ковалентні кристали у вузлах ґратки мають атоми, які ковалентно пов'язані з найближчими сусідами. Однак у цьому випадку не можна виділити окремі молекули й треба розглядати ковалентний кристал як одну гігантську молекулу. Ковалентний зв'язок можна пояснити успільненням електронних пар, наслідком чого є підвищена електронна густина в певних просторових напрямках. Наприклад, атоми Карбону переважно сполучаються один з одним так, що чотири їхні зв'язки розташовуються в просторі певним симетричним чином: кожний атом Карбону тетраедрично оточує себе чотирма найближчими сусідами. Рівноправність чотирьох зв'язків Карбону пояснюється sp^3 -гібридизацією його електронних орбіталей.

Ковалентні кристали, як правило, є поганими провідниками тепла та електрики. Їх відрізняють висока твердість, тугоплавкість, у них практично відсутня розчинність у будь-яких розчинниках. Однак електрична провідність ковалентних кристалів може сильно змінюватись при наявності незначних домішок інших атомів у кристалі. Наприклад, фосфор при співвідношенні 1 до 10^7 надає кристалам германію значну електричну провідність.

У молекулярних кристалах вузли кристалічної ґратки зайняті окремими молекулами (H_2 , Cl_2 , Br_2 та ін.) або атомами інертних газів (Ar, Ne та ін.). Більшість органічних речовин також є молекулярними кристалами. Молекули пов'язані одна з одною VDW-силами, які обумовлені диполь-дипольною взаємодією. Цей зв'язок відносно слабкий, тому молекулярні кристали мають невелику твердість, плавляться при низьких температурах і не мають електричної провідності. Структура молекулярних кристалів часто визначається найщільнішим упакуванням молекул. Наприклад, інертні гази, переходячи до твердого стану, утворюють кристали щільно упакованої кристалічної структури.

Наведена класифікація кристалів за типами зв'язків відповідає граничним випадкам. Треба сказати, що більшість кристалів неорганічних речовин, між тим, належить до проміжних типів. Так, зв'язок між металами і неметалами, як правило, має частково іонний і частково ковалентний характер. У деяких кристалах присутні більше, ніж два типи зв'язків. Однак усі ці ускладнення доречно розглядати під час поглибленого вивчення хімії конкретного елемента, а для першого ознайомлення зручно використовувати більш грубу класифікацію за чотирма граничними випадками хімічних зв'язків. Тому при вивченні навчальної дисципліни завжди треба пам'ятати про те, що "у дійсності все відбувається не так, як насправді".

Зонна теорія електронної будови твердих тіл

При розгляданні різних типів кристалів було відзначено одну з найважливіших характеристик – здатність проводити електричний струм. Цю здатність можна характеризувати кількісно значенням питомої електричної провідності кристалу. За її величиною всі тверді тіла можна розділити на три великі групи: метали, діелектрики та напівпровідники. Метали (Cu, Ag, Fe та

ін.) є чудовими провідниками електричного струму. Їхня питома електрична провідність при кімнатній температурі знаходиться в межах $10^4 - 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Діелектрики (NaCl, алмаз та ін.), навпаки, практично не проводять струм – їхня питома електрична провідність менша за $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Нарешті, кристали, які мають проміжне значення питомої електричної провідності (від 10^{-10} до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), відносяться до класу напівпровідників (Si, Ge, Se та ін.).

Раніше ці класи кристалів розглядалися ізольовано один від одного. Квантова механіка дозволила виробити єдину точку зору на явище електричної провідності кристалів – **зонну теорію твердих тіл**.

Справа полягає в тому, що при наближенні N атомів кожний енергетичний рівень ізольованого атома розщеплюється на N близько розташованих рівнів, які утворюють енергетичну зону (подібно до того, як відбувалось розщеплення $1s$ -рівня на дві σ -орбіталі при утворенні молекули водню). Якщо у похідних атомів є декілька рівнів енергії, то відповідно до цього з'являється декілька енергетичних зон.

На рис. 2.9, *а* схематично зображено утворення зон при наближенні атомів. Зони, що утворилися внаслідок розщеплення рівнів валентних електронів, мають назву *валентних*. Наступною за валентною зоною є *зона провідності*. Прийнята система позначення цих рівнів: E_v – верхній рівень; E_c – нижній рівень; E_g – проміжна енергія між двома зонами (заборонена зона). Відстань між окремими рівнями в зоні дуже мала. Наприклад, кристал, що має об'єм 1 см^3 , містить до 10^{22} атомів. Це означає, що при ширині зони у 1 еВ різниця між енергетичними рівнями буде приблизно 10^{-22} еВ. Тому навіть унаслідок теплового збудження електрони можуть пересуватися у зоні на більш високі енергетичні рівні, якщо ці рівні вільні (відповідно до принципу заборони, на кожному з них може знаходитися не більше двох електронів).

За характером заповнення зон електронами кристалічні тверді тіла можна розділити на два класи. До одного з них належать ті кристали, в яких над повністю заповненою зоною розташовується валентна зона, що заповнена не повністю (рис. 2.9, *б*). Електрони частково заповненої зони під дією навіть слабкого електричного поля можуть збільшувати свою енергію, переходячи на вільні рівні, що лежать вище. Тому в кристалі, який має таку

зонну структуру, можливий спрямований рух електронів, тобто протікання електричного струму.

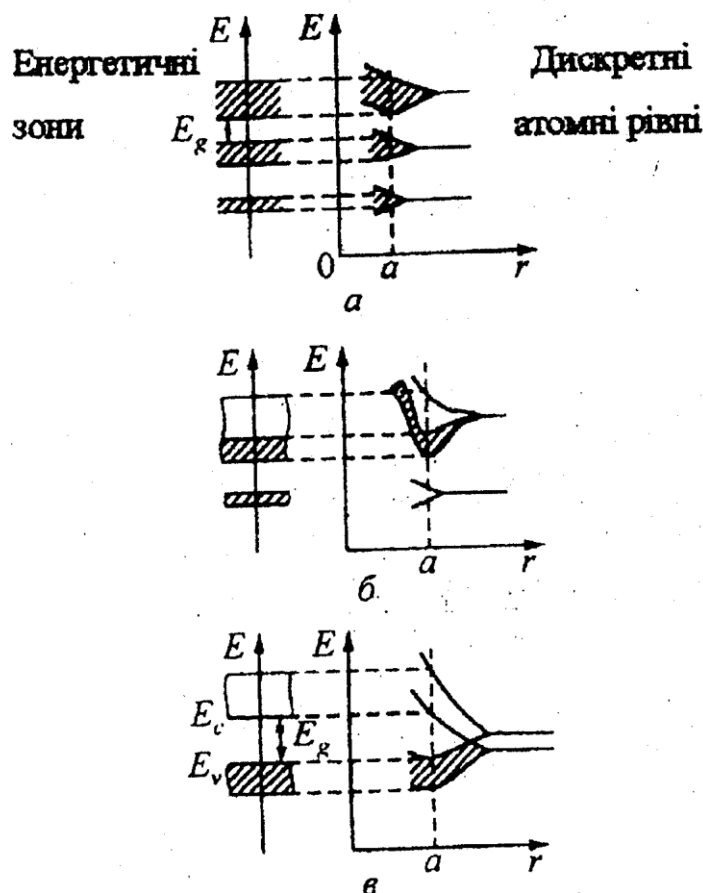


Рис. 2.9. Розщеплення енергетичних рівнів ізолюваних атомів при їх наближенні (а – загальний випадок; б – утворення частково заповненої зони; в – зонна структура напівпровідників та ізоляторів)

Типовим прикладом такого класу кристалів є металічний натрій. Кожний атом Натрію містить 11 електронів: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При об'єднанні атомів у кристал енергетичні рівні атомів розщеплюються і утворюють енергетичні зони з $1s^2 2s^2$ - та $2p^6$ -рівнів, оскільки в них на $2N$, $2N$ та $6N$ станів припадає така ж кількість електронів. Валентна зона утворена з $3s$ -рівнів. У ній є всього $2N$ рівнів, на які припадає N електронів (по одному валентному електрону на кожний атом). Таким чином, у кристалічній речовині валентна зона заповнена тільки наполовину. У металів може також реалізовуватися ситуація, коли валентна зона заповнена повністю, але вона перекривається з

наступною вільною зоною. Наприклад, у кожного атома Магнію валентні електрони повністю заповнюють $3s$ -зону. Однак ця зона перекривається з наступною вільною зоною, що утворена з $3p$ -рівнів. До іншого класу відносяться кристали, у яких валентна зона, що повністю заповнена електронами, відокремлена від вільної зони так званою забороненою зоною з тією чи іншою шириною (рис. 2.9, в). Якщо ширина забороненої зони менша за 2 – 3 еВ, то кристал є напівпровідником. Таку структуру зон мають, наприклад, силіцій, германій, деякі оксиди металів, нітриди, карбіди та ін. У напівпровідниках при підвищенні температури помітна кількість електронів може здолати заборонену зону й перейти до вільної зони або зони провідності. При переході електронів до цієї зони водночас у валентній зоні з'являються вакантні рівні. Це означає, що і для валентних електронів з'являється можливість змінювати свою енергію, тобто брати участь у процесі перенесення заряду. Таким чином, у кристалах з вузькою забороненою зоною існують два механізми провідності – рух вільних електронів у зоні провідності та рух валентних електронів у валентній зоні.

Коли ширина забороненої зони є значною ($E_g > 3$ еВ), кристали з такою зонною структурою є діелектриками, оскільки перехід електрона до зони провідності має малу ймовірність. Типовим діелектриком є, наприклад, NaCl.

Таким чином, з точки зору квантової хімії між металами та напівпровідниками існує якісна різниця, у той час, як між напівпровідниками та діелектриками – тільки кількісна.

Електронна структура атомів, які утворюють кристал, не є єдиним фактором, що обумовлює його зонну структуру. Важливу роль відіграє також природа хімічного зв'язку. Нарешті, розташування енергетичних зон залежить від структури кристалу. Наприклад, Карбон в структурі алмазу – діелектрик, а у структурі графіту він має металічні властивості.

Розглянута вище зонна структура твердих тіл справедлива для ідеального кристалу, кристалічна ґратка якого не має викривлень. У реальних кристалах при будь-яких температурах, вищих за абсолютний нуль, є теплові дефекти (пусті вузли та атоми в міжвузлях) та присутні в невеликих концентраціях чужорідні атоми. Усі ці та інші відхилення від ідеальності можна поєднати під однією назвою – домішки. Домішки особливо впливають

на властивості напівпровідників, оскільки, наприклад, енергетичні рівні атомів домішок можуть не співпадати з рівнями основних атомів речовини. Ці рівні можуть розташовуватися як у дозволених зонах, так і у забороненій. Наявність у забороненій зоні рівнів домішок здійснює дуже сильний вплив на електричну провідність кристалу. Наприклад, ширина забороненої зони германію становить 0,67 еВ, а домішкові рівні можуть розташовуватись нижче дна зони провідності на 0,015 еВ і для переходу електрону з домішкового рівня до зони провідності потрібна енергія у 40 разів менша, ніж для переходу електрона з валентної зони. Рівні, що поставляють електрони до зони провідності, мають назву *донорних*, а сам напівпровідник має назву напівпровідника *n*-типу. Домішкові рівні можуть розташовуватися й поблизу стелі валентної зони. На них можуть переходити електрони з цієї зони. Такі рівні мають назву *акцепторних*, а напівпровідник, у яких вони існують, має назву напівпровіднику *p*-типу (рис. 2.10).

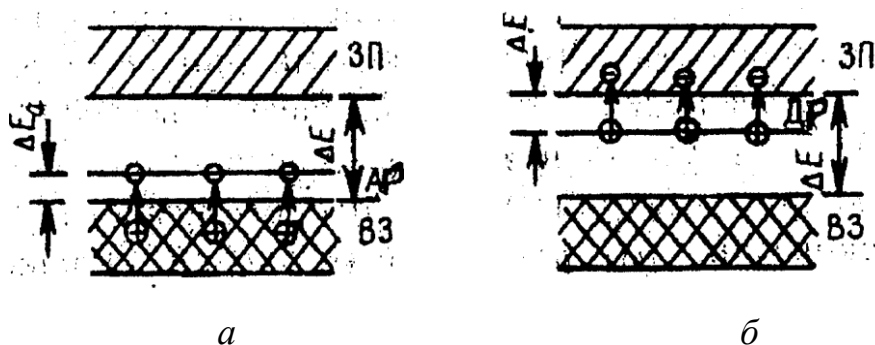


Рис. 2.10. Зонна діаграма напівпровідників *p*-типу (а) і *n*-типу (б)

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровін Н.В. Общая химия.—М.: Высшая школа. 1998. — 541с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие [для вузов] / под ред. А.И. Ермакова. — [30-е изд., исправл.] — М.: Интеграл-Пресс. 2009. — 752с.
3. Кириченко В.І. Загальна хімія.—Київ.: Висща школа. 2005. — 639с.
4. Клімашевський Л.М., Грибанова Т.О., Лев І.Ю. Будова речовини. Дніпропетровськ: НМетАУ, 203.— 48с.
5. Рейтер А.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ: 2003. — 350с.

6. Клімашевський Л.М., Грибанова Т.О., Лев І.Ю., Герасименко Л.Г., Никифорова Н.А., Ісаєва Л.Є. Хімія для металургів. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009.– 172с.