

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

МУРАХОВСЬКА РУСЛАНА МИКОЛАЇВНА

Допускається до захисту:
завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор
Г.М. Розанцев «_____»
_____ 2020 р.

КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛІНИ «ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ». МЕТОД ВАЛЕНТНОГО
ЗВ'ЯЗКУ

Спеціальність 102 Хімія

Магістерська робота

Науковий керівник:
Розанцев Г.М., професор кафедри
неорганічної, органічної та аналітичної хімії,
д-р хім. наук, професор

Оцінка: _____ / _____ / _____
(бали/за шкалою ЄКТС/за
національною шкалою)
Голова ЕК: _____
(підпис)

Вінниця 2020

АНОТАЦІЯ

Мураховська Р.М. Комплекс дисципліни «Загальна хімія». Метод валентного зв'язку. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2020. – 81 с.

Розроблено лекційний матеріал розділу Метод валентного зв'язку теми Хімічний зв'язок курсу Загальна хімія. Показано еволюцію теорій хімічного зв'язку, починаючи з появи атомно-молекулярного вчення і по теперішній час: гравітаційна, електрохімічна, дуалістична, типів, будови Бутлерова, електронна, квантовомеханічна. Розглянуто енергії в гамільтоніані рівняння Шредінгера та варіаційний його розв'язок. Представлено детальну характеристику основних положень метода ВЗ та їх вклад в ковалентний зв'язок. Розроблено алгоритм побудови структурних формул моно- та поліядерних молекул. Лекційний матеріал супроводжується багаточисельними прикладами.

Ключові слова: лекційний курс, метод ВЗ, механізми зв'язку, гібридизація, рівняння Шредінгера, структурна формула, ізолобальність.

Табл. 4. Рис. 10. Бібліограф.: 47 найм.

ANNOTATION

Murakhovska Ruslana. «General Chemistry» discipline complex. Bond valence method. Specialty 102 Chemistry. Vasyl' Stus Donetsk National University. Vinnytsia, 2020. – 81 p.

The lecture material of the section Bond valence method, which belongs to the topic Chemical bond of the course General Chemistry, is developed. The chemical bond theory's evolution is shown, from the advent of atomic-molecular theory and to the present time: gravitational, electrochemical, dualistic, types, Butler's structure, electronic, quantum mechanical. The energies in the Hamiltonian of the Schrödinger equation and its variational solution are considered. A detailed description of the main provisions of the Bond valence method method and their contribution to the covalent bond are presented. The algorithm for constructing of structural formulas of mono- and polynuclear molecules is developed. The lecture material is accompanied by numerous examples.

Keywords: lecture course, bond valence method, bond mechanisms, hybridization, Schrödinger equation, structural formula, isolobality

Tabl. 4 . Fig. 10. Bibliography: 47 items.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	8
1.1 Аналіз програм і підручників	8
1.2 Еволюція доелектронних теорій хімічного зв'язку	12
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	22
2.1 Підготовка лекційного матеріалу	22
2.2 Електронні теорії хімічного зв'язку	23
2.3 Квантово-механічна теорія хімічного зв'язку	33
2.3.1 Гамільтоніан рівняння Шредінгера	33
2.3.2 Варіаційний розв'язання рівняння Шредінгера.....	38
2.3.3 Розв'язання рівняння Шредінгера в методі валентного зв'язку. Загальний підход на прикладі молекули H_2	42
2.3.4 Основні положення методу ВЗ	47
2.4 Алгоритм побудови структурної формули методом ВЗ	70
ВИСНОВКИ	77
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ	78

ВСТУП

Актуальність роботи. В процесі викладання курсу Загальна хімія в вищих навчальних закладах, особливо в класичних університетах, велику увагу приділяють розділу “Хімічний зв’язок”, що викликано потребами хімічної науки. Якщо проаналізувати сучасні наукові публікації, то можна дійти висновку, що більшість з них включають синтези різного класу сполук та дослідження їх будови, а останнє безпосередньо зв’язано з хімічним зв’язком в синтезованій молекулі. Будову речовини визначають або прямим структурним методом (рентгеноструктурний аналіз, електроннографія, нейтронографія), або опорядкованими методами (ІЧ-, КР-спектроскопії). Останні використовуються частіше і вимагають підтвердження результатів квантово-хімічними розрахунками хімічного зв’язку в молекулах.

Слід звернути увагу на те, що для визначення будови нової сполуки, за відсутністю молекули-аналога та при трактуванні механізмів реакцій, саме метод валентного зв’язку (метод ВЗ) при квантово-механічних розрахунках є найбільш інформативним серед відомих наближених методів розв’язання рівняння Шредінгера. В той же час в робочих програмах курсу Загальна хімія та в виданих в останні роки і рекомендованих студентам підручниках більше уваги приділяється методу молекулярних орбіталей (метод МО), що є безумовною їх вадою. Таким чином, осучаснення та розширення основних положень метода ВЗ для викладання його в хімічних дисциплінах є актуальною задачею.

Мета і задачі дослідження. Метою кваліфікаційної (магістерської) роботи є створення нового лекційного курсу розділу «Метод валентного зв’язку» в темі «Хімічний зв’язок» та розширення і деталізація алгоритму побудови структурних формул молекул.

Для реалізації поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

-показати передісторію появи метода ВЗ;

-навести загальний підхід до розв'язку рівняння Шредінгера та особливості підходу в методі ВЗ;

-проаналізувати основні положення методу ВЗ та вичленити їх з положень ковалентного зв'язку;

-розробити деталізований алгоритм побудови структурних формул моно- і поліядерних молекул.

Об'єкт дослідження. Лекційний курс розділу «Метод ВЗ».

Предмет дослідження. Історія розвитку хімічного зв'язку, розв'язок рівняння Шредінгера, основні положення методу ВЗ, алгоритм побудови структур.

Методи дослідження. Процеси, що протікають при підкисленні розчинів, вивчалися методом рН-потенціометрії з подальшим математичним моделюванням, визначенням зон домінування, розрахунком складу і кількісних характеристик ІПА, що утворюються в розчині. Елементний склад отриманих сполук визначався методами хімічного аналізу. Склад, будова і властивості сполук, а також присутність в їх складі ОН-груп і молекул H_2O , контролювалися методами ІЧ-спектроскопії, і рентгенофазового аналізу.

Наукова новизна роботи. Запропоновано принципово нову редакцію викладання розділу Метод ВЗ в лекційному курсі Загальна хімія. Низку положень перенесено з розділу властивості ковалентного зв'язку в розділ положення методу ВЗ. Проілюстровано зміну уявлень про хімічний зв'язок в історичному процесі розвитку хімічних понять та законів. Деталізовано і розширено можливості алгоритму побудови структурної формули, що дозволяє розшифровувати будову поліядерних молекул.

Практична цінність отриманих результатів. Отримані в магістерській роботі результати можна використати в лекційному курсі Загальна хімія для студентів 1 курсу. Вони можуть бути корисними в курсах з історії хімії, а детальне розглядання основних моментів метода ВЗ допоможе при дистанційному навчанні. Лекційний матеріал підготовлено таким чином що, його об'єм дозволяє використовувати його в різних варіантах:

-в повному обсязі для самостійної роботи або дистанційного навчання;
-для дистанційного навчання на платформі MOODLE після доповнення його практичними завданнями;

-без великого числа прикладів він може бути прочитаний за дві академічні лекції, що відповідає часу, відведеного на це в програмі університетів;

-в курсі для нехімічних спеціальностей, якщо залишити тільки визначення та основні положення без конкретизацій;

-доквантовомеханічний період в лекціях курсу з історії хімії.

Алгоритм побудови структурних формул дозволяє швидко з'ясувати будову молекули і прогнозувати її властивості, що потрібно робити майже у всіх хімічних дисциплінах. Частина матеріалу буде використано при написанні учбового посібника Хімічний зв'язок.

Апробація результатів. Основні результати роботи були представлені у тезах доповіді:

Комплексний підхід до лекційного матеріалу теми «Хімічний зв'язок» в курсі «Загальна хімія» / **Мураховська Р. М.**, Дуванова Е. С., Опанасюк Л. Ф. // Current chemical problems (CCP-2020): book of abstracts of the III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 25–27, 2020, Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National University; editorial board: O. M. Shendrik (editor-in-chief) [et al.]. Vinnytsia, 2020. 152 p.

Положення, що виносяться на захист:

1. Нова редакція розділу метод ВЗ в темі «Хімічний зв'язок» курсу «Загальна хімія» для студентів 1 курсу.
2. Історичний розвиток уявлень про хімічний зв'язок з періоду появи атомно молекулярної теорії.
3. Деталізований і розширений алгоритм побудови структурних формул.

Структура роботи. Магістерську роботу викладено на 81 сторінках, що містять 4 таблиці і 10 рисунків. Робота складається зі вступу, двох розділів, висновків.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

В програмі курсу Загальна хімія розділу Хімічний зв'язок приділяється достатньо багато уваги. Останнє обумовлено потребами в знанні будови речовини незалежно від того чи є вона новою, чи вже давно відомою. Справа в тому, що будова речовини дозволяє прогнозувати її властивості, а значить і окреслити можливі сфери її застосування. Саме це мається на увазі, коли дослідники намагаються синтезувати речовини з загодя заданими властивостями в першу чергу для потреб виробництва.

1.1. Аналіз програм і підручників

Аналіз навчальних програм низки вищих навчальних закладів свідчить про те, що цей роділ хімії викладається традиційно і мало змінюється на протязі вже багатьох років. Так в дисципліні «Загальна, неорганічна хімія» хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка: метод валентних зв'язків (ВЗ) розглядається в раках теми «Хімічний зв'язок» і є продовження підтеми «Ковалентний зв'язок».

У Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна тема «Хімічний зв'язок» викладається в рамках дисципліни «Загальна хімія». Розглядаються загальні положення про хімічний зв'язок, основні параметри молекул, а ковалентний зв'язок пояснюється за допомогою методу валентних зв'язків

На хімічному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка в навчальній програмі із курсу Загальної хімії зазначена тема «Природа, типи і енергетика хімічного зв'язку. Ковалентний, іонний і металевий зв'язок. Міжмолекулярна взаємодія». Розглядається природа, типи та енергетика утворення хімічного зв'язку; розподіл електронів на атомних

орбіталях: стаціонарний і збуджений стан; ковалентний зв'язок (полярний і неполярний).

В Житомирському державному університеті ім. І. Франка в програмі дисципліни «Загальна хімія» викладається тема «Хімічний зв'язок». Основні положення ковалентного зв'язку та метод валентних зв'язків також разом вивчаються.

В Українському державному хіміко-технологічному університеті м. Дніпро також вивчають тему «Хімічний зв'язок». Розглядаються класичні теорії хімічного зв'язку; квантово-механічні уявлення, σ -, π -, δ - зв'язки; кількісна характеристика хімічного зв'язку: довжина, енергія, валентний кут; кратність хімічного зв'язку.. Цікаво, що ковалентний зв'язок не розглядається окремо, і про метод валентного зв'язку у програмі не зазначено.

Можна було б продовжити перелік проаналізованих програм, проте ніякої нової інформації про стан проблеми не було б отримано. Тотальна уніфікація матеріала теми привела до того, що втрапилася різниця між деякими її поняттями, часто поняття методу ВЗ переплутані з більш широкими поняттями ковалентного зв'язку.

Аналогічна картина має місце і при аналізі основних підручників, що рекомендуються при вивченні цієї теми. Серед посібників та підручників із загальної та неорганічної хімії, які містять розділи про хімічний зв'язок та зокрема метод валентних зв'язків можна виділити цілу низку.

Ахметов Н.С. у підручнику для вузів «Загальна і неорганічна хімія» викладає основні правила методу валентних зв'язків. У рамках теорії валентних зв'язків автор розглядає особливості ковалентного зв'язку – насиченість, напрямленість та поляризованість. [1].

Агеева Л.Д. в навчальному посібнику «Загальна і неорганічна хімія» наводить методичні матеріали для вивчення розділу «Ковалентний зв'язок разом з методом валентних зв'язків». Теоретичний матеріал короткого розібраний, у кожному розділі наведені приклади розв'язання завдань і набір

задач, які допомагають студентам найкраще використовувати і вдосконалювати навички з хімії при виконанні контрольних робіт [2].

Також матеріал з тем «Хімічний зв'язок» та «Метод валентного зв'язку» разом можна знайти у підручниках авторів Шрайвера Д. [3] та Коттона Ф. [4]. Книги представляють собою сучасні джерела знання із загальної та неорганічної хімії. Дуже докладно висвітлене питання будови речовини. Книга призначена для студентів і викладачів інженерних вузів і природничих факультетів університетів.

Серед видань англійською мовою слід виділити книгу Янга С.М. [5], де на сучасному рівні викладений теоретичний матеріал із ілюстраціями, таблицями та прикладами. Окрему увагу слід приділити розділу про ковалентний зв'язок. Підручник має додаткові можливості використання сучасних технологій, таких як мобільний додаток «Cengage Mobile», який дозволяє студентам та викладачам продовжувати навчальний процес поза аудиторією. Для студентів програма пропонує читання в режимі офлайн, доступ до навчальної книжки та повідомлення про ключові події курсу. Студенти повинні Підручник є варіантом нового підходу до викладання та вивчення загальної хімії.

Цікавою є книга «Метод валентного зв'язку» Галлупа Г.А. [6], яка зосереджена на теорії та основних аспектах цього методу. Книга поділена на дві частини. У першій частині наведено прості приклади двоелектронних обчислень та необхідна теорія для поширення їх на більші системи. Друга частина має серію досліджень подібних типів молекул, щоб показати характер опису валентного зв'язку молекулярної структури. Також підкреслено стійкість цього опису до різних базових наборів. Є посилання на комп'ютерну програму CRUNCH для обчислень молекулярної структури, яка наразі доступна в публічній домен. У всій книзі є пропозиції щодо подальшого вивчення, використовуючи CRUNCH для доповнення дискусій та питань, порушених у тексті. Книга буде цікавою для дослідників та студентів, які працюють над молекулярною електронною теорією та обчисленнями в хімії.

Посібник «Хімія. Електронна структура атома і хімічний зв'язок» містить викладення таких розділів курсу, як будова атома і хімічний зв'язок. Розкрита тема про електронну структуру атома: Корпускулярно-хвильовий дуалізм світла. Розглянуті сучасні квантово-механічні моделі, що описують природу сил хімічної взаємодії між атомами в молекулах, зокрема метод валентних зв'язків (метод Гайтлера-Лондона), валентні можливості елементів в методі ВС, механізми утворення ковалентного зв'язку, основні положення та властивості ковалентної зв'язку [7].

Боос Г.А. та співавтори в навчальному посібнику із загальної та неорганічної хімії для самостійної роботи студентів [8] вичерпано розкривають тему «Хімічний зв'язок». Він містить питання для підготовки, приклади розв'язку типових задач, завдання для самостійної роботи студентів. Навчальний посібник призначений для студентів хімічних спеціальностей.

Посібник написаний білоруськими авторами [9] включає в себе навчальний і контролюючий матеріал із загальної хімії. Він містить у собі всі типи вправ і задач, крім теоретичних і розібраних завдань представлено більше 560 типових завдань, і таку ж кількість тестових завдань для самоконтролю і більше 140 ланцюгів хімічних перетворень. Непогано розібрана тема «Хімічний зв'язок», яка має чітку структуру та містить багато ілюстрацій.

У навчальному посібнику Харківський політехнічного інституту [10] на основі системного підходу викладено основні розділи сучасної загальної хімії: Коротко проте вичерпано розібрані теми присвячені будові атомів та хімічному зв'язку. Після кожної глави наведено запитання та завдання для самостійної роботи студентів, які дозволяють об'єктивно визначити рівень підготовки студентів з хімії. Також коротко розглянуто теми «Хімічний зв'язок» та «Будова речовин» у навчальному посібнику для студентів Рівненського НУВГП, де основні положення методу валентного зв'язку наведені не досить докладно [11].

Ганкин В.Ю. та співавтори розробили навчальний посібник із загальної хімії, призначений для школярів, які бажають поглибити курс хімії, студентів

технічних та природничо-наукових спеціальностей, викладачів. Наводиться струнка та логічну теорію будови речовин, хімічного зв'язку, протікання хімічних реакцій [12].

У навчальному посібнику, написаному Прессом И.А., викладено теоретичні основи теми «Хімічний зв'язок і будова молекул» [13]. Значну увагу приділено історичним аспектам формування сучасних уявлень про будову речовини. Наведені матеріали для повторення, питання для самоперевірки, тестові завдання. Досить непогано викладена тема «Валентний зв'язок», де наведено багато прикладів та ілюстрацій.. Посібник може надати істотну допомогу студентам у виконанні контрольних завдань і при підготовці до іспиту.

В цілому аналіз навчальних програм і підручників вказує на необхідність осучаснення матеріалу та розділення понять ковалентного зв'язку і понять методу ВЗ. Перші мають більш загальний характер (довжина зв'язку, енергія зв'язку, полярність зв'язку, насиченість зв'язку та ін.). Другі конкретно зв'язані саме з двухцентровим, двухелектронним зв'язком методу ВЗ (σ , π , δ -зв'язки, механізми утворення зв'язків, гібридизація, ковалентність та ін.). В більшості випадків не наводяться наближення при розв'язку рівняння Шредінгера, а подача матеріалу про ітог цього розв'язку носить декларативний характер і не відповідає сучасним вимогам. Відсутній системний підхід до визначення структурних формул ізольованих молекул, часто вони наводяться невідомо з яких міркувань. По суті, в основному саме ці моменти спонукають до створення нового лекційного курсу з плавним переходом від понять ковалентного зв'язку до понять методу ВЗ, який завершився б детальним алгоритмом побудови структурних формул. Є смисл перед розглядом положень методу ВЗ розглянути історію розвитку теорій хімічного зв'язку, в першу чергу тих, що сприяли появі цих положень.

1.2. Еволюція доелектронних теорій хімічного зв'язку.

Одним із ключових питань хімії є питання про природу хімічного зв'язку, яке дозволяє з'ясувати причини та способи якими атоми з'єднуються між собою, утворюючи молекули. Історія розвитку уявлень про хімічний зв'язок має своє історичне коріння, вона охоплює період з ХІХ по ХХІ сторіччя і продовжує залишатися актуальною і нині [16-18]. За цей період було створено велике число теорій хімічного зв'язку, більшість з яких відкинута з різних причин, і навіть сучасні квантово-механічні теорії хімічного зв'язку не задовольняють вимогам хіміків і потребують подальшого розвитку та вдосконалення.

Сам процес еволюції уявлень про хімічний зв'язок є доволі цікавим матеріалом для вивчення. Він ілюструє як накопичення знань в різних галузях науки плідно впливало на появу теорій та гіпотез хімічного зв'язку, як вони підтверджувалися або скасовувалися, як деякі з них знайшли теоретичне обґрунтування та практичне підтвердження і успішно існують і в сучасній теорії хімічного зв'язку.

Поштовхом для появи перших теорій хімічного зв'язку безумовно було атомно молекулярне вчення, основні положення якого Джон Дальтон озвучив у 1802 і опублікував в 1808 роках [19]. В його положеннях мова йде і про атоми, і молекули, а тому виникає питання яким чином і за рахунок яких сил атоми утримується в молекулі, що відбувається при перетворенні однієї молекули в іншу, якщо атоми при цьому зберігаються?

Однією з перших теорій, що намагалися пояснити ці питання, була *гравітаційна теорія хімічного зв'язку* з авторами якої вважалися Торберн Улаф Бергман (Швеція) і Клод Луї Бертолле (Франція) [20, 21]. Основна ідея цієї теорії полягає в тому, що атоми схильні до взаємодії (хімічна спорідненість) за рахунок ньютонівських сил всесвітнього тяжіння і що спорідненість вибіркова й залежить тільки від природи частинок. В основі, запропонованої 1803 році Бертолле теорії спорідненість також оцінювалася

величиною всесвітнього тяжіння, а тому залежала ще й від маси частинок що, взаємодіють. Він показав, що з реакцій відбувається до кінця не завжди, як вважав Бергман, а тільки тоді, коли продукти виходять із сфери взаємодії.

На перший погляд теорія Бергмана -Бертолле виглядала цілком прийнятною і не протирічила ідеї відповідності. Вони відкидали мову про специфічність сил взаємодії між атомами і пояснювали таку взаємодію тільки на базі теорії тяжіння Ньютона. Тоді за законом тяжіння енергія взаємодії: $E = -Gm_1m_2/r$, де m_1 і m_2 маси тіл; r – відстань між ними; $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ Нм}^2/\text{кг}^2$ – гравітаційна стала.

Приклад 1. Порівняйте енергію гравітаційної взаємодії атомів Н ($m_1 = m_2 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг/м}$) на відстані 0,074нм (довжина зв'язку в H_2) з енергією зв'язку в H_2 $E=436 \text{ кДж/моль}$ і зробіть висновок.

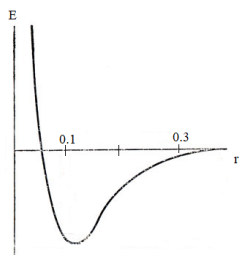
Розв'язання: за $E = -Gm_1m_2/r = 6,67 \cdot 10^{-11} \cdot (1,66 \cdot 10^{-27})^2 / 0,074 \cdot 10^{-9} = 2,48 \cdot 10^{-54} \text{ (Дж/ат}^2\text{)}$, на моль $E = 2,48 \cdot 10^{-54} \cdot (6,02 \cdot 10^{23})^2 \cdot 10^{-3} = 8,99 \cdot 10^{-10} \text{ (кДж/моль)}$. Розрахункові гравітаційні сили набагато менші за енергію зв'язку.

Приклад 2. В H_2 ($E=436 \text{ кДж/моль}$), а в Cs_2 ($E=42 \text{ кДж/моль}$). Оцініть можливість утворення зв'язків в молекулах за рахунок гравітаційних сил.

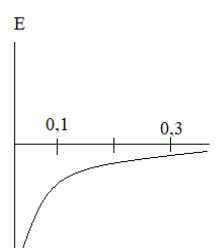
Розв'язання: за законом тяжіння енергія зв'язку в важкій молекулі Cs_2 ($M=266 \text{ г/моль}$) повинна бути більшою ніж в H_2 ($M=2 \text{ г/моль}$), що не відповідає експериментальним енергіям: 436 (H_2) і тільки 42 (Cs_2) кДж/моль.

Приклад 3. Залежність енергії зв'язків від відстані між атомами описується кривою Морсе: енергія E зменшується тільки на відстані $r = 0,07-0,3 \text{ нм}$, а при $r < 0,07$ зростає. Порівняйте криву Морсе з кривою зміни гравітаційних сил і зробіть висновок.

Розв'язання: Крива Морсе



$E=f(r)$ – гравітаційна крива



Гравітаційні сили змінюються монотонно, а на кривій Мора є мінімум, який відповідає найвигіднішому стану і пояснює утворення молекули.

Приклад 4. В молекулі аміаку атоми Н розташовані навколо нітрогену під кутами Н-Н-Н $107,3^\circ$. Проаналізуйте можливе розташування у випадку утворення NH_3 за рахунок гравітаційних сил.

Розв'язання: гравітаційні сили, на відміну від сил хімічного зв'язку, не мають напрямку і не пояснюють геометрію молекул.

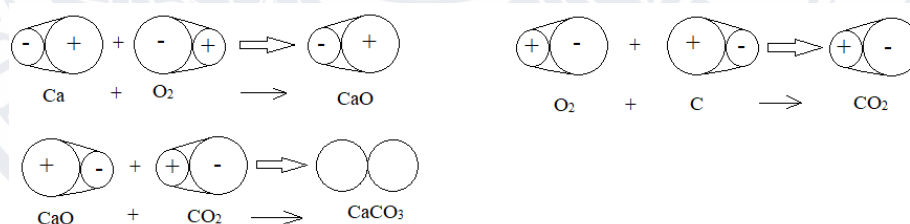
До наведених в прикладах 1-4 невідповідностей слід додати ще й те, що гравітаційні сили, на відміну від сил хімічної взаємодії, не залежать від природи атомів, на них не впливають зовнішні умови (тиск, температура та інші). Стає зрозумілим, чому на зміну гравітаційної теорії прийшла більш вдосконалена електрохімічна теорія.

Нову, кардинально відміну від гравітаційної теорії, **електрохімічну теорію хімічного зв'язку** висловив в 1807 році Гемфрі Деві (англійський фізик)[16]. Базуючись на вже відомому тоді законі Кулона він припустив, що молекули утворюються за рахунок притягання різнойменно заряджених атомів.. Основні ідеї своєї теорії Деві озвучив в чотирьох положеннях:

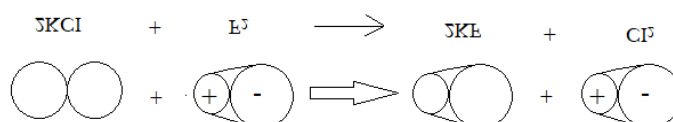
1. Атоми, що здатні сполучатися хімічно, отримують при контакті протилежні заряди і стають полярними;
2. Реакція - це сполучення атомів за рахунок сил електростатичного притягання, при якому відбувається компенсація зарядів;
3. Хімічна спорідненість атомів прямо пропорційна величині виникаючого заряду;
4. При дії на сполуки електрики атоми відновлюють полярність і рухаються до електродів.

Ідеї Деві підтримав і розвинув шведський вчений Йєнс Якоб Берцеліус, який на протязі 1812-1818 років [14] створив свою електрохімічну теорію хімічного зв'язку, яка отримала назву **теорія електрохімічного дуалізму**.

Відповідно до його теорії кожний атом має додатній і від'ємний полюси, тобто уявляє собою своєрідний діполь. Берцеліус вважав, що ці полюси не компенсовані і в атомі переважає або додатній, або від'ємний полюс. По суті він дуже близько наблизився до поняття електронегативності. Атоми, в яких переважає від'ємний заряд, він назвав електронегативними (O; N; Cl; і т. д.), а додатній - електропозитивними (Li; Na; Ca; K і т. д.). В результаті він розташував атоми згідно їх заряду: Оксиген-електронегативні атоми (неметали-індеферентний Гідроген (H₂O ні кислота ні основа- перемінні атоми (оксиди можуть бути кислотами і основами) -електрододатні атоми (лужні і лужноземельні метали). Цей ряд дуже нагадує сучасний ряд електронегативності. Атоми можуть притягуватися один до одного і утворювати складні атоми (молекули) проте і в цьому випадку не відбувається повна компенсація заряду на одному з них, а залишковий заряд пояснює утворення вже з готових молекул нових більш складних за перші. Берцеліус запропонував ряд і для складних атомів (оксидів), в якому кислотні оксиди електронегативні, а основні електропозитивні. Для запису рівняння реакцій можна скористатися графічним зображенням молекул у вигляді диполей. Так утворення карбонату кальцію з атомів можна показати наступною схемою:



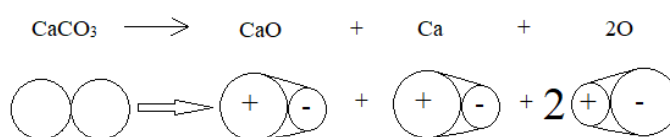
При утворенні солі відбувається повна компенсація заряду і диполь не утворюється. Згідно цієї теорії більш електронегативний атом витісняє менш електронегативний із сполук в реакціях заміщення, що пояснювалося збільшенням енергії кулонівської взаємодії:



В 1833 році було розроблено закони електролізу які підтверджували теорією електрохімічного дуалізму. Вважалося що в електролізі з неполярної солі утворюються полярні атоми металу і кисню та полярна сполука (оксид).

Приклад 5. Підтвердіть теорію електрохімічного дуалізму Берцеліуса електролізом розплаву CaCO_3 .

Розв'язання:

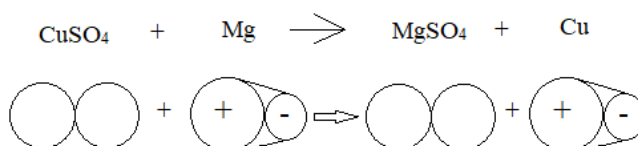


Таким чином з неполярного CaCO_3 утворюється електропозитивний атом Ca , електропозитивна сполука CaO , додатній заряд на які менше ніж у Ca , та електронегативний атом O .

В ітозі Берцеліус створив відносно просту дуалістичну модель зв'язку з наступними положеннями: 1. Всі метали заряджені і біполярні, в них один із зарядів переважає; 2. Сполучення атомів супроводжується частковою нейтралізацією зарядів; 3. При пропусканні електрики атоми поновлюють свою вихідну полярність; 4. Хімічна спорідненість пропорційна популярності сполук і температурі. Проте майже зразу з появою у теорії Берцеліуса почали виникати проблеми, в першу чергу з реакціями заміщення. Згідно електрохімічної теорії більш електропозитивний (електронегативний) може замінити в сполуці менш електропозитивний (електронегативний) атом.

Приклад 6. Підтвердіть електрохімічну теорію реакцією $\text{CuSO}_4 + \text{Mg} = \text{MgSO}_4 + \text{Cu}$

Розв'язання:



У результаті реакції більш електронегативний Mg замінив менш електронегативний атом Cu.

Приклад 7. Спростуйте теорію електрохімічного дуалізму реакцією $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$

Розв'язання: Згідно теорії Берцеліуса електронегативний атом Cl не може замінити в CH_4 електропозитивний атом H і така реакція не повинна відбуватися. Разом з тим це добре вивчена реакція постадійного заміщення H на Cl: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ (в надлишку хлору $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_4$).

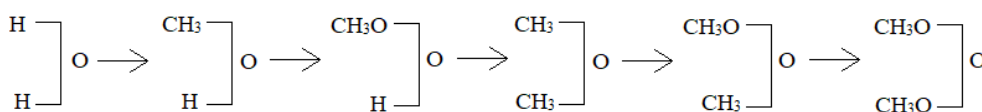
Отже, з реакціями заміщення справа була набагато складнішою за передбачення електрохімічної теорії. Чутливий удар цій теорії був нанесений після відкриття двохатомності у простих речовин газів H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , які аж ніяк не могли бути диполями тому, що мали утворитися з двох однакових за полярністю диполей- атомів, а подвійні солі не могли утворитися за реакцією $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ тому, що вихідні солі не мають зарядів. Разом з тим теорія електрохімічного дуалізму Берцеліуса була суттєвим кроком уперед у порівнянні з попередніми і декілька десятиліть була однією із основ теоретичної хімії. Деякі її положення у сучасному трактуванні і досі існують в теоретичній неорганічній хімії і широко використовуються.

В тридцять років XIX сторіччя Жан-Батист Андре Дюма (Франція) описав явище, яке отримало назву металеписія: заміщення гідрогену в органічних сполуках на хлор не змінює основні властивості речовин. Металеписія по суті остаточно скасувала теорію електрохімічного дуалізму Берцеліуса. Дюма вважав, що має сенс виявляти групи органічних сполук, властивості яких не залежать від заміщення H на Cl. Він назвав ці групи речовин типами і запропонував *теорію типів Дюма*: тип спирту, тип альдегіду, тип кислоти, та ін. Типи Дюма [22] можна співставити з сучасними класами органічних речовин. В сорокові роки XIX сторіччя французькі хіміки Шарль Фредерік Жерар і Огюст Лоран [23] запропонували нове поняття

складних атомів (молекул) як унітарної системи. В 1848 році Жерар виклав суть цього поняття в наступних положеннях: 1.Сполука - це не проста сукупність атомів або групи атомів, а повноцінна система; 2.Нову сполуку слід розглядати як втрату вихідних властивостей елементів, з яких вона утворилась; 3.Хімічну здатність сполуки визначає функція, яка залежить не тільки від природи атомів і радикалів але й від кількості інших атомів і радикалів. В 1852 році була сформована **теорія типів Жерара-Лорана**, згідно якої існують типи органічних сполук (гомологічні ряди) родоначальниками яких є H_2O , H_2 , HCl , NH_3 . Заміною гідрогену в родоначальному атомі можна отримати спирти, кислоти, ефіри та ін.

Приклад 8. Покажіть гомологічний ряд типу H_2O : H_2O -спирт-кислота-простий ефір-складний ефір-ангідрид кислоти, (R CH_3 або CH_3O^-).

Розв'язання:



Гомологічний ряд H_2O в цьому прикладі виникає при заміні H на радикал.

Аналогічно тому, як це показано прикладі 8, можна з HCl утворювати хлорпохідні, а з NH_3 – аміни. Нажаль досить багато різних сполук не вдавалося віднести до жодного нового типу. В такому випадку доводилося приписувати речовинам досить безглузді формули або, як пропонував Жерар, задавати одну і туж речовину різними формулами і цим пояснювати різноманіття її властивостей. Жерар скептично відносився до існування у речовини певної молекулярної будови, він вважав, що формули теорії типів, не дають уяви про будову речовини (про її сучасне), а є її минулим або майбутнім. Так нітрування бензолу це минуле нітробензолу, а відновлення нітробензолу до аніліну це його майбутнє. Незважаючи на очевидні недоліки теорія типів активно розвивалась і була визнана більшістю вчених.

В 1852 році Едуард Франкланд (Англія) [24] аналізуючи дослідження металоорганічних сполук $RnMe$ (R – радикал вуглеводню, Me – метал) дійшов висновку, що один атом може приєднати до себе тільки певну кількість інших атомів і назва це силою сполучення нині - валентність. Величина валентності залежить від природи атомів і умов взаємодії між ними, а це це вже був перший крок до з'ясування будови речовини, що вважалося неможливим в рамках теорії типів Жерара-Лорана. Залишається дискусійним вважати це новою *теорією валентності* чи вважати це розвитком теорії типів.

В 1857 році Фрідріх Август Кекуле по новому розкрив теоритичний сенс трьох типів Жерара: H , H_2O , і NH_3 . Він вважав, атоми можна розділити на три групи в залежності від сталої їх основності (валентності): 1.Одновалентні (H, Cl, Br, K); 2. Двоатомні (O, S); 3. Трехатомні (N, P). Це пояснює їх сполучення між собою: HH (H_2); HOH (H_2O); HCl (HCl) та інші. Кекуле показав, що Карбон чотирьохвалентний, а звідси ряд CH_4 , який він і запропонував. В 1858 році Арчибальд Скотт Купер заявив, що Карбон має перемінну валентність: наприклад 2 в оксиді CO і 4 в CO_2 .

В 1861 Олександр Михайлович Бутлеров (Росія) виклав свою *теорію хімічної будови Бутлерова*: 1.Атоми в молекулі з'єднуються в певному порядку відповідно до їх валентності і втрачають при цьому всі свої валентності; 2.Властивості сполук залежить як від якісного і кількісного складу їх молекул так і від порядку їх з'єднання між собою; 3.Атоми в молекулі взаємно впливають один на одного. Теорія Бутлерова[17,18] підтвердила можливість розуміння природи сполук і вивчення їх будови. Останнє було реалізовано тільки в наступному ХХ сторіччі з появою великого різноманіття фізико-хімічних методів дослідження. Далі теорія Бутлерова активно розвивалась, проте, незважаючи на всі очевидні досягнення, суттєвого прямування до пояснення природи хімічного зв'язку не спостерігалось.

В 1974 році Джордж Джонстон Стоуни висловив ідею про те, що електрика складається з елементарних зарядів, які він називав електронами. В

період з 1895 р. по 1897 р. фізики провели ряд відомих дослідів, що свідчили про ділимість атомів і наявність в них електронів, а в 1897 р. Еміль Вехерт (Німеччина) і Джозеф Джон Томсон (Англія) зняли всі сумніви з приводу існування електронів. Німецькі вчені Ріхард Вільгельм Генріх Абегг і Гвідо Бодлендер в 1899 р. запропонували ідею згідно якої атом має спорідненість до електрону, а 1904 р. Абегг розробив *теорію електровалентності*. На думку цього вченого[18] валентність притаманна іонам і її величина дорівнює заряду іона. Елементи мають додатні та від'ємні валентності, сума яких по модулю дорівнює восьми, одна з них нормальна валентність, а друга контрвалентність.

Група	I	II	III	IV	V	VI	VII
Нормальна валентність	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1
Контрвалентність	-7	-6	-5	-4	+5	+6	+7

Очевидно, що формули вищих оксидів і водневі сполуки, що наведені в таблиці Д. І. Менделєєва можна отримати за допомогою таких валентностей.

Залишилося зробити лише один крок до розгляду електронних теорій хімічного зв'язку, які передують сучасним квантово-механічним теоріям.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Підготовка лекційного матеріалу.

Курс Загальна хімія традиційно викладають у рамках лекційно-семінарської системи навчання, яка вимагає від матеріалу кожної лекції обґрунтованості і висуває до неї ряд наступних умов:

- сучасний науковий рівень і насичена інформативність;
- переконлива аргументація;
- доступна і зрозуміла мова;
- чітка структура і логіка;
- наявність яскравих прикладів, наукових доказів, обґрунтувань, фактів [25-27].

В результаті вивчення дисципліни студент повинен сформувати знання з теми Хімічний зв'язок, засвоїти її основні поняття, мати уявлення про теорії хімічного зв'язку та будову молекули, будувати структурні формули, критично оцінювати можливості використання отриманих знань.. Слід зазначити, що матеріал, наведений в роботі суттєво більший за потреби аудиторної лекції і в більшому ступеню орієнтований на якісне дистанційне навчання або на ретельну самостійну пророботку цієї лекції.

Для підготовки лекційного матеріалу було використано наступні програми [28]:

- Microsoft Word – текстовий процесор, призначений для створення, перегляду і редагування текстових документів.
- Microsoft PowerPoint (повна назва – Microsoft Office PowerPoint від англ. Power point – переконлива доповідь) – програма підготовки презентацій.
- Gadwin PrintScreen – програма для створення скріншотів, що дозволяє робити знімки всього екрану, активного вікна.

- Adobe Acrobat Reader DC – програма для відкриття, читання і редагування файлів.
- DjVuReader – безкоштовна програма для читання файлів у форматі DjVu. Відрізняється зручністю і простотою використання, а також малим розміром і швидкістю відкриття / обробки документів.
- Hyper Chem – комплексний програмний продукт, призначений для задач молекулярного моделювання. Він включає в себе програми, що реалізують методи молекулярної механіки, квантової хімії та молекулярної динаміки. HyperChem має розвинені засоби візуалізації, які можуть використовуватися як при підготовці вхідної інформації (структури молекули), так і при аналізі результатів, наприклад, розрахованих характеристик ІЧ- і УФ спектрів.

2.2. Електронні теорії хімічного зв'язку.

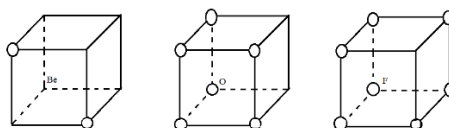
Уільям Рамзей (Англія, 1908 р.) і Нільс Бор (Данія, 1913 р.) вважали, що в утворенні хімічного зв'язку приймають участь електрони які стають спільними для двох атомів і містяться на орбіталях, а в 1915 р. Йоганнес Штарк ввів термін валентні електрони. Він показав, що в утворенні зв'язку приймають участь не всі, поверхневі (нині зовнішні) електрони. Таким чином створилася сприятлива ситуація для появи на базі моделі атома Резерфорда-Бора та уявлення про спільні електрони принципово нової моделі хімічного зв'язку, яка отримала назву *електронна теорія хімічного зв'язку*. Так в 1916 р. німецький фізик Вальтер Косель в рамках теорії електровалентності розбив теорію гетерополярного (іонного) зв'язку, а американський хімік Джілберт Ньютон Льюїс запропонував теорію кубічного атома, а зв'язок між атомами здійснюється завдяки спільній електронній парі (ковалентний зв'язок). Саме теорія Льюїса і є по суті базою елементарних положення, які зараз покладено в основу теорії ковалентного зв'язку і метода валентного зв'язку (ВЗ) тому, що в них однаково використовується локалізований двоцентровий зв'язок за

рахунок спільної пари електронів. Таке положення справ спонукає перед розгляданням методу ВЗ більш детально розглянути теорію Льюїса, як родоначальника згаданого методу[32,33].

Льюїс вважав, що в кубічному атомі електрони розташовані у вершинах куба і тому максимальне їх число дорівнює восьми, як це буває у завершеній електронній конфігурації інертного газу. Кожний атом намагається при утворенні зв'язків отримати навколо себе такий октет і мати найстабільніше з можливих електронне оточення. Зв'язки за Льюїсом утворюються за рахунок спільної пари електронів, а між двома атомами пар може бути 1, 2 і або 3.

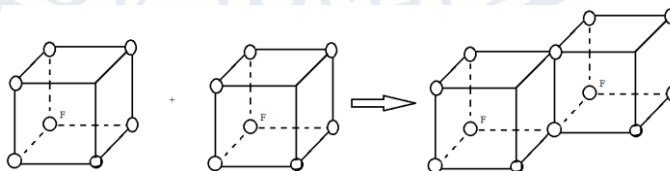
Приклад 9. Наведіть кубічні атоми Be, O і F за Льюїсом.

Розв'язання: атом Be має два, O – шість, F – сім електронів в вершинах куба:



Приклад 10. Проілюструйте утворення за Льюїсом молекули F_2 , і O_2 з кубічних атомів O і F.

Розв'язання: у випадку F_2 від двох атомів F маємо 14 валентних електронів, а у двох кубів 16 вершин. Для створення октету електронів навколо F необхідно мати одну спільну пару, а куби зв'язати ребром:



Ленгмюр [34] доповнив теорію Льюїса поняттям про валентність, яку він трактував, як число спільних пар електронів і назвав ковалентністю. Така спільна пара може утворитися за рахунок спарювання електронів по одному від кожного атома. Пізніше Перкінс показав, що спільна пара може утворитися

за рахунок пари електронну одного з атомів. По-суті Ленгмюр запропонував ідею обмінного, а Перкінс донорно-акцепторного механізмів утворення хімічного зв'язку. Ленгмюр відмовився від ідеї кубічного атома і вважав, що пари електронів розташовані навколо центрального атома оптимально. Такі доповнення теорії надають право називати її теорією Льюїса-Ленгмюра.

Льюїс першим запропонував показувати точками електрони, а зв'язок їх спільною парою. В сучасній хімії неподілені пари показують точками, а зв'язок рискою, як це і пропонував робити Льюїс. Щоб створити таку формулу Льюїса на базі октету електронів слід виконати наступні операції:

1. Визначити сумарне число валентних електронів у атомів. У аніонів додають, а у катіонів віднімають таку кількість електронів, що дорівнює заряду по модулю; 2. Розташувати атоми таким чином, щоб в центрі був менш електронегативний центральний атом, а навколо нього більш електронегативні периферійні атоми. 2. Поставити між двома атомами пару електронів, або одну риску, а інші розташувати так, щоб навколо кожного атома був октет електронів. При цьому між двома атомами може бути: 2 електрони (1 пара або 1 риска), 4 електрони (2 пари або 2 риси) і 6 електронів (3 пари або 3 риси).

Приклад 11. Намалюйте формули Льюїса для H_2 , Cl_2 , CO_2 , SiCl_4 .

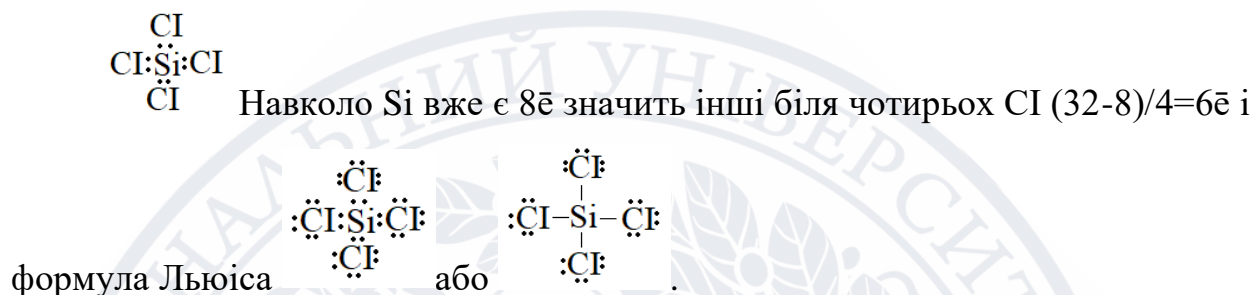
Розв'язання: У випадку H_2 : 1. Два атоми Н мають разом 2 електрони ($2\bar{e}$). 2. Розташування двох атомів лінійне Н Н. 3. $2\bar{e}$ розташовані між атомами (1 зв'язок): Н:Н або Н-Н.

У молекули Cl_2 : 1. Сума електронів $7+7=14\bar{e}$. 2. Розташування двох атомів лінійне Cl Cl. 3. Між атомами пара зв'язку Cl:Cl або Cl-Cl, а інші $14-2=12\bar{e}$ розташовані по $6\bar{e}$ навколо кожного Cl, а разом із спільною парою $6+2=8\bar{e}$.

Формула Льюїса $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$ або $:\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}:$

В молекулі CO_2 : Електронів $4+2\cdot 6=16\bar{e}$. Розташування атомів зі зв'язком $\text{O}:\text{C}:\text{O}$ або $\text{O}-\text{C}-\text{O}$. Для октету біля С треба розташувати ще $4\bar{e}$, а навколо О – $6\bar{e}$, а не задіяно $16-4=12\bar{e}$. Це можливо, якщо додати ще два С-О. Формула Льюїса $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}$ або $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

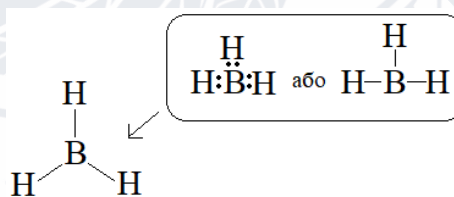
В молекулі, SiCl_4 : $4+7\cdot 4=32\bar{e}$. Розташування атомів з однією спільною парою.



Безумовно електронна теорія хімічного зв'язку Льюїса-Ленгмюра була суттєвим кроком вперед в порівнянні з попередніми. Проте майже зразу ж з її появленням виникли проблеми з представленням ряду формул Льюїса, які були пов'язані з декларуванням тільки октету електронів навколо атомів.

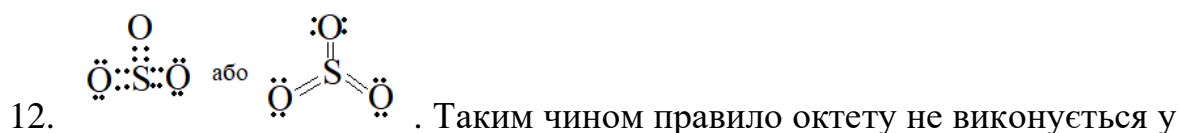
Приклад 12. Покажіть, що структури Льюїса не відповідають правилу октета електронів у випадку BH_3 , NO_2 , SO_3 .

Розв'язання: Для BH_3 : число електронів $3+3=6\bar{e}$, що відповідає трьом парам з 6 електронів навколо центрального атома В, а не з 8.



Для NO_2 число електронів $5 + 2 \cdot 6 = 17\bar{e}$, що відповідає 8 парам і одному неспареному електрону. Непарне число свідчить про неможливість октету.

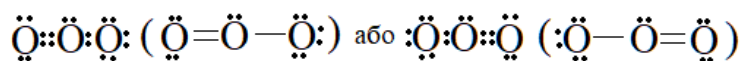
Для SO_3 число електронів $6 + 3 \cdot 6 = 24\bar{e}$, що відповідає 12 парам. Тоді навколо оксигенів- октет електронів, а навколо сульфуру їх аж сульфуру їх



випадку: непарного числа електронів; у елементів I, II, III періодів їх менше восьми; у елементів V, VI, VII, VIII періодів їх більше за вісім. Другою проблемою теорії Льюїса-Ленгмюра була неможливість описати будову деяких молекул і більшості іонів однією формулою.

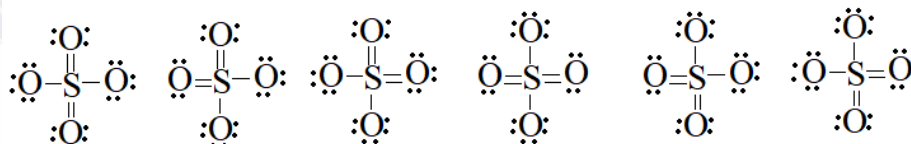
Приклад 13. Наведіть формули Льюїса для O_3 і SO_4^{2-} .

Розв'язання: Для O_3 сума електронів $3 \cdot 6 = 18$ відповідає 9 парам:

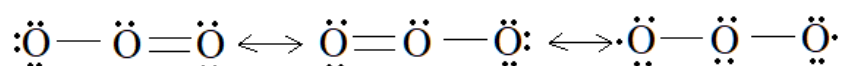


Є два варіанти будови, що не пояснює теорія Льюїса-Ленгмюра.

Для SO_4^{2-} число електронів $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32\bar{e}$. У даному випадку 16 пар також можна розташувати по різному:



Безумовно після появи теорії резонансу, згідно якої реальна структура молекули розглядається як суперпозиція всіх можливих льюїсовських структур, проблеми неоднозначності будови було знято. Правда і в такому випадку в рамках теорії октету неможливо було навести всі можливі будови навіть для O_3 . Так, до вже згаданих вище формул Льюїса, слід додати ще одну, в якій у периферійних O правило не виконується

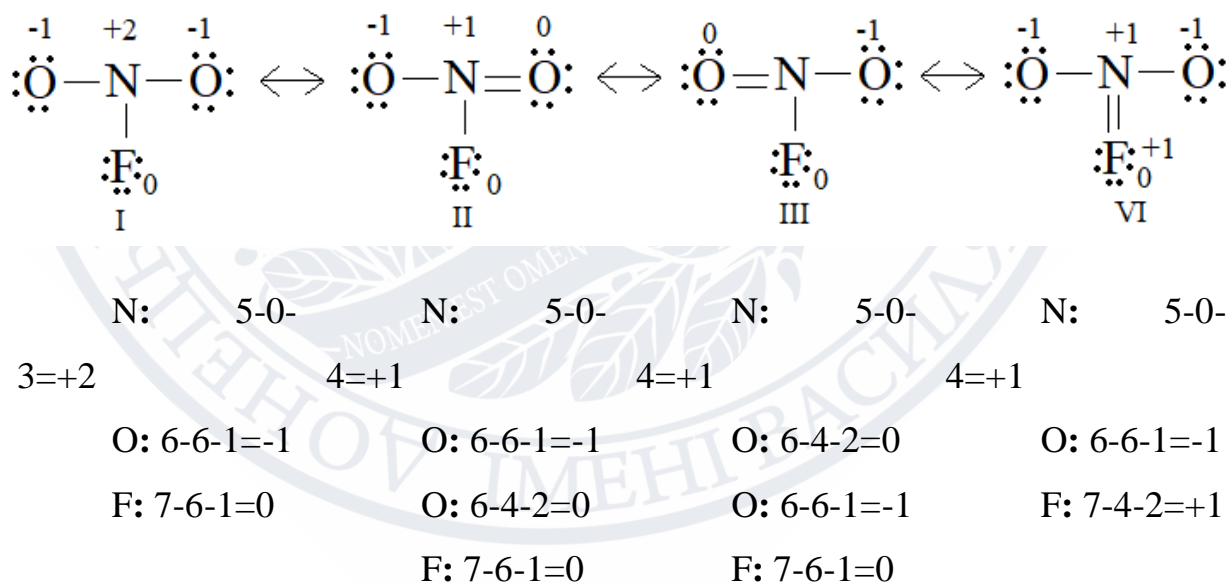


(\longleftrightarrow двостороння стрілка вказує на резонансні структури і не має ніякого відношення до стану рівноваги).

При наявності декількох льюісовських структур виникає питання, яка в них буде мати мінімальну енергію і вносити найбільший вклад в так званий резонансний гібрид, показати який в рамках теорії Льюіса-Ленгмюра неможливо. Величина, яка дозволяє зробити такий вибір отримала назву формальний заряд - це заряд, який мав би атом при умові наявності у нього чистого ковалентного зв'язку: $f=V-L-1/2P$, де f - формальний заряд; V - число валентних електронів атома; L - число неподілених пар електронів атома у молекулі; P - число спільних електронів. Мінімальну енергію має структура для якої: 1.Формальні заряди атомів мінімальні; 2.Електронегативні атоми мають від'ємний, електропозитивні додатній заряд.

Приклад 14. Наведіть можливі льюісовські формули для NO_2F і вкажіть структуру з мінімальною енергією.

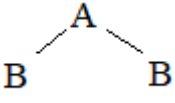
Розв'язання: Число валентних електронів $5+6\cdot 2+7=24\bar{e}$, можливі структури:



Розраховані формальні заряди атомів записано в формулах Льюіса. Мінімальну енергію мають II і III структури (неймовірно виглядає заряд +1 у F в IV будові, малоімовірний заряд +2 у N в будові I).

Ще однією проблемою теорії Льюіса-Ленгмюра є невизначеність у розташуванні периферійних атомів навколо центрального. Так при наявності

двох спільних пар зв'язку в AB_2 їх можна розташувати двома способами

лінійно (B-A-B) або під кутом  , при збільшенні числа пар

варіантів їх розташування стає більше. По суті при написанні електронних формул Льюїса пари навколо центрального атома зазвичай розташовували чисто інтуїтивно. Разом з тим розширивши ідеї Льюїса можна розв'язати і проблему розташування атомів в молекулі. Ідею такого розширення було заплановано Н. Сіджвіком і Г Пауелом в 1940 році, а пізніше сформульовано Р.Гіллеспі і Р. Найхольмом у вигляді моделей відштовхування електронних пар валентною оболонкою (ВЕПВО). Основні положень теорії ВЕПВО [35]:

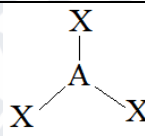
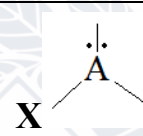
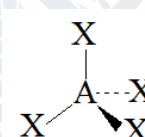
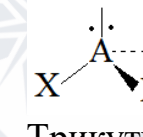

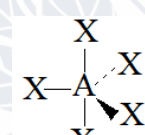
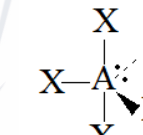
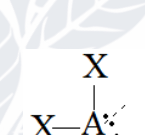
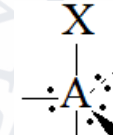

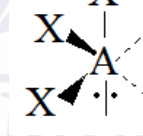


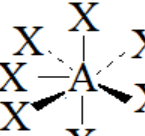
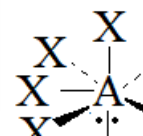
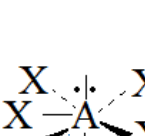
1. Електронні пари навколо центрального атома розташовуються на максимальній відстані одна від одної так, щоб відштовхування між ними було мінімальним. Деякі з найпоширеніших поліедрів наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Геометрична форма розташування електронних пар за ВЕПВО

Число електронних пар	Геометрична форма	
	Назва	Поліедр
3	Трикутник	
4	Тетраедр	
5	Тригональна біпіраміда	
6	Октаедр	

Слід мати на увазі, що наведені в таблиці поліедри містять в своїх вершинах пари електронів і не визначають форму молекул. Остання задається розташуванням у просторі атомів, а неподілені пари впливають на геометрію молекули. В свій час Гілеспі запропонував вказувати пари зв'язку літерою X, а неподілені пари електронів літерою E. Різні співвідношення між X та E призводить до великого різноманіття будови молекули (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2 – Вплив не поділених пар електронів на геометрію молекули $AХ_nE_m$

n+m	Геометрична форма молекули			
	m=0	m=1	m=2	m=3
2	$X-A-X$ <p>Лінійна H-Be-H; O=C=O</p>			
3	 <p>Трикутна BH₃; CO₃²⁻</p>	 <p>Кутова NO₂; O₃</p>		
4	 <p>Тетраедричне CH₄; SO₄²⁻</p>	 <p>Трикутно пірамідальна NH₃; ClO₃⁻</p>	 <p>Кутова H₂O; ClO₂⁻</p>	
5	 <p>Трикутно біпірамідальна PCl₅</p>	 <p>Викривлено тетраедрична SF₄</p>	 <p>T-подібна IF₃</p>	 <p>Лінійна XeF₃; I₃⁻</p>
6	 <p>Октаедр SF₆</p>	 <p>Квадратно пірамідальна BrF₅</p>	 <p>Квадрат XeF₄</p>	 <p>T-подібна XeF₃</p>
7	 <p>Пентагонально біпірамідальна IF₇</p>	 <p>Пентагонально пірамідальна XeF₆</p>	 <p>Пентагон XeF₅⁻</p>	

2 Сила відштовхування зменшується в ряду: (неподілена пара-неподілена пара) > (неподілена пара-пара зв'язку) > (пара зв'язку-пара зв'язку) або (E-E) > (E-X) > (X-X) (Рис. 2.1.)

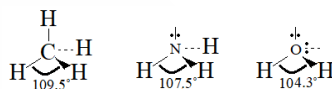


Рис.2.1 – Зміна валентного кута під впливом неподілених пар

В сучасній хімії [36] замість, запропонованого Гілеспі відштовхування, зменшення валентного кута пояснюється тим, що неподілена пара більш дифузна за пару зв'язку тому, що належить тільки одному атому, тоді як остання затиснута між двома атомами. Вона займає більший об'єм навколо центрального атома, а валентний кут при цьому вимушено зменшується.

3. Якщо в молекулі є взаємодія між неподільною парою і парою зв'язку під кутом 90° , то більш слушним буде таке розташування атомів, при якому таких взаємодій буде мінімум.

Приклад 15. Намалюйте структурну формулу молекули IF_3 , розглянувши 2 можливих розташування атомів.

Розв'язання: в молекулі IF_3 (рис. 2.2) навколо йоду розташовано 3 пари зв'язку і 2 неподілені пари ($7\bar{e} \text{ I} + 3\bar{e} \text{ F} = 10\bar{e}$, або 5 пар). Можливі розташування:

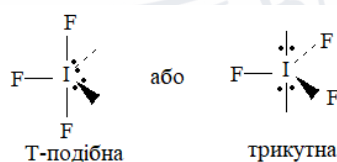


Рис. 2.2 – будова молекули IF_3

В T-подібній будові є чотири взаємодії F-I під кутом 90° , а в трикутній таких взаємодій шість. Отже, молекула IF_3 – T-подібна.

Така ситуація виникає в тому випадку, коли валентні кути в молекулі різні, і буває коли сума $n+m > 4$. В таких будовах частина пар електронів лежить у площині - екваторіальна площина а частина перпендикулярна до площини - аксіальна площина. Згідно ВЕПВО пари зв'язку в першу чергу займають аксіальні положення, а неподілені пари екваторіальні.

4.Здатність до відштовхування пар зв'язку слабшає з ростом електронегативності периферійного атома. Це пояснюється тим, що пара зміщується від центрального атома до електронегативного периферійного, відстань до інших збільшується, а сили відштовхування зменшується згідно закону Кулона. В сучасному підході це явище пояснюють зменшенням об'єму простору що займає пара зв'язку з ростом електронегативності. Так в валентний кут Н-Н-Н в NH_3 107.2° , а F-N-F в NF_3 всього 102° .

Приклади 16. Поясніть зміну валентних кутів в ряду PI_3 (102°)- PBr_3 ($101,5^\circ$)- PCl_3 (100.3°)- PF_3 (97.8°).

Розв'язання: згідно положень ВЕПВО відштовхування між парами зв'язку зменшується з ростом електронегативності периферійного атома. В тригональнопірамідальній молекулі PNaI_3 є одна неподілена пара (E) і три пари зв'язку (X). З ростом електронегативності в ряду I-Br-Cl-F відштовхування X-X зменшується і валентний кут зменшується.

5. Відштовхування між електронними парами кратних зв'язків сильніше ніж одинарних. Це значить, що кілька електронних пар кратних зв'язків займають більший об'єм за одну пару одинарного. Наприклад, в трикутній молекулі фосгену COCl_2 кут Cl-C-Cl $111,3^\circ$, тоді як кут O=C-Cl $124,3^\circ$.

Таким чином теорія Гіллеспі знімає деякі питання з приводу геометрії молекул в формулі Льюїса. Разом з тим вона має досить багато вад, в першу чергу пов'язаних з ігноруванням участі d-орбіталей в утворенні зв'язків, що суттєво змінює конфігурацію молекули і часто протирічить теорії ВЕПВО. Існує велике число не тетраедричних, а квадратних комплексів, бувають неподілені пари, що не впливають на будову (стехіометричного інертні пари).

Очевидно настав час для появи принципово нової теорії.

2.3. Квантово-механічна теорія хімічного зв'язку.

В 20-ті роки минулого сторіччя створилась ситуація для виникнення нової квантово-механічної теорії хімічного зв'язку. В 1927 році В. Гейтлер і Ф. Лондон почали розробку цієї теорії. Це призвело до появи методу валентного зв'язку (метод ВЗ), який на протязі 1928-1931 років розробляли Л. Полінг і Дж. Слетер. Одночасово з цим Полінг запропонував ідею резонансу, ввів поняття електронегативності і запропонував шкалу електронегативностей. Паралельно, починаючи з 1929 року, Ф. Хунд, Р. Міллікенд і Дж. Леннард-Джонс почали розробку методу молекулярних орбіталей (метод МО). При порівнянні цих двох теорій стає очевидним, що вони базуються на одному й тому ж математичному апараті квантової механіки, в основі якого лежить рівняння Шредінгера. Тому розгляд квантової теорії слід почати з енергій, що входять до гамільтоніону рівняння Шредінгера.

2.3.1. Гамільтоніан рівняння Шредінгера.

На початку попереднього сторіччя завдяки квантовій механіці з'явилася можливість описувати стан мікрооб'єктів і вдалося запропонувати досить точну модель будови атома.. Як і у випадку атома встало питання про найбільшу ймовірність розташування електронів по відношенні до ядер двох атомів між якими утворюється хімічний зв'язок та питання про те, що відбувається з повною енергією при фіксації такого розташування. Отже найважливішим є питання про природу хімічного зв'язку і, в першу чергу, про сили, що відповідають за взаємодію між атомами при утворенні зв'язку та про мінімізацію енергії при такій взаємодії.

Очевидно, що при зближенні двох атомів найменший вклад в їх взаємодію вносять електростатичні сили, які описується законами у вигляді рівнянь Кулона та Борна. Існують варіанти такої взаємодії, що залежить від

орієнтації частинок просторі. Так у випадку двох атомів гідрогену мова в основному йде про взаємодію між ядром та електроном різних атомів. Безумовно, що така взаємодія можлива, якщо електрони рухаються у просторі між двома ядрами. Тоді електрон першого атома притягує до себе ядро другого, а електрон другого притягується до ядра першого (рис.2.3.(I)) і зв'язок реалізується. В даному випадку більшість часу ці два електрони, які називають електронною парою зв'язку, будуть розташовані між ядрами двох атомів (рис. 1. (I)) і будуть належати одночасно двом атомам. В результаті між ядрами з'являється підвищена електронна густина у порівнянні з густиною окремих атомів, що і є однією з причин утворення хімічного зв'язку.

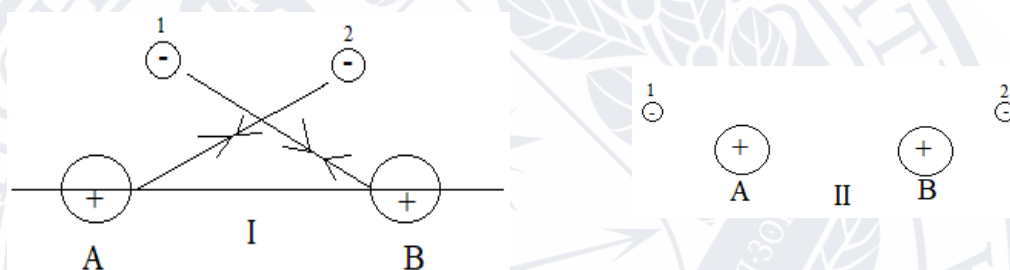


Рис.2.3 – Дві можливі орієнтації ядер та електронів при утворенні зв'язку: I-між ядрами; II-за ядрами.

Проте при зближенні двох атомів можлива і інша орієнтація електронів у просторі, коли ці електрони рухаються з іншого боку від свого ядра, екрануються своїм ядром і не притягуються до другого ядра (рис. 2.3.(II)). В такому випадку електронна густина між ядрами менша за густину у ізольованих атомів і зв'язок не утворюється, незважаючи на зближення атомів.

Дві такі можливості це граничні варіанти моделювання електростатичної взаємодії при зближенні двох атомів. Окремо жодна з таких ситуацій неможлива і тому при утворенні зв'язку слід враховувати обидві, що далі і буде показано в методі валентного зв'язку (ВЗ) і особливо в методі молекулярних орбіталей (МО). Квантовий підхід до утворення зв'язку ніяк не відмінняє важливу роль такої взаємодії проте доповнює її. Як відмітив

Ч. Коулсон [37] «молекула утворюється з атомів тому, що при цьому знижується повна енергія». До повної енергії входять поступальна, коливальна, оберտальна енергії, які описують рух молекули та її складових частин, та кінетична і потенціальна енергії взаємодії між електронами, між ядрами, між електронами та ядрами, яку часто називають електронною енергією (більш точно це електронна і частково ядерна енергія). Повна енергія входить далі в вираз гамільтоніану в рівнянні Шредінгера $E = \frac{\psi H \psi^*}{\psi^2} dv$.

Розв'язок рівняння Шредінгера дає енергію зв'язку, яка становить менше за 15% електронної енергії. Важливо, що при утворенні зв'язку, дуже сильно змінюється потенціальна енергія, тоді як кінетична зростає незначно. Тому саме потенціальна енергія дозволяє знайти енергію зв'язку та довжину зв'язку.

В цілому до виразу гамільтоніану рівняння Шредінгера[38] для одного зв'язку повинні входити наступні складові різних типів енергії:

енергія притягнення між електронами та ядрами різних атомів

$$E_1 = - \left(\frac{Z_A e^2 + Z_B e^2}{R_{AB}} \right)$$

енергія відштовхування ядер $E_2 = \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$

енергія відштовхування електронів $E_3 = \frac{e^2}{r_{12}}$

кінетична енергія електронів $E_4 = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{1,2}^2$

кінетична енергія ядер $E_4 = - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{A,B}^2$

(z – заряд ядра; E – маса ядра; m – маса електрона; $R_{A,B}$ – відстань між ядрами; $r_{1,2}$ – відстань між електронами; A(1) – ядро A з електроном 1; B(2) – ядро B з електроном 2; ∇^2 – оператор Лапласа $\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$).

Вираз гамільтоніана можна суттєво спростити, якщо врахувати наближення Борна-Оппенгеймера: при розгляді руху електронів ядра можна

вважати непорушними. Повна енергія в такому випадку складається з енергії за участю електронів та коливально-орбітальної енергії ядер. Якщо тепер врахувати, що $E(R) = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$ то можна побудувати залежність $E(R) = f(R_{AB})$, яка називається потенціальною кривою (рис 2.4.). Така крива має одну екстремальну точку з R_0 , яка відповідає мінімальній енергії в системі, а при $R \rightarrow \infty E(R) \rightarrow 0$ відповідає існуванню ізольованих атомів А і В між якими відсутня будь-яка взаємодія. На відстані між ядрами А і В у R_0 утворюється хімічний зв'язок тому, що саме при цій відстані система з двох атомів найстабільніша, а R_0 і буде довжиною зв'язку.

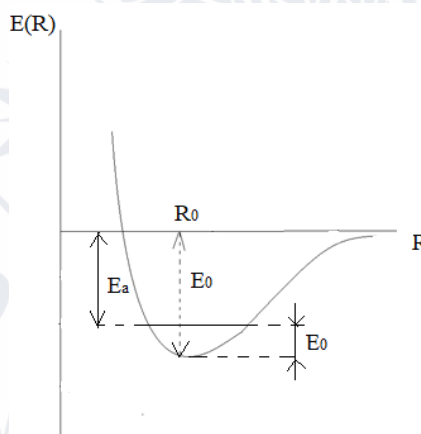


Рис. 2.4 – Крива потенціальної енергії двохатомної молекули

Отже, **довжина зв'язку** це відстань між ядрами двох атомів, якій відповідає мінімальна потенціальна енергія. Проте хіміки часто користуються більш простим визначенням **довжини зв'язку** – це відстань між ядрами хімічно зв'язаних атомів. Енергія, що виділяється при утворенні хімічного зв'язку, називається **енергією зв'язку**. В інших редакціях **енергія хімічного зв'язку** це: - енергія, що потрібна для розриву зв'язку; -енергія, що потрібна для дисоціації двохатомної молекули на атоми (енергія дисоціації); -різниця між енергією вихідного стану та енергії мінімуму на кривій потенціальної енергії.

Практично завжди при визначенні енергії зв'язку вважають, що вихідна енергія дорівнює нулю, і тоді енергії зв'язку відповідає ордината точки

мінімуму на потенціальній кривій (E_0). Під вихідною енергією вважається не енергія окремих атомів, а енергія взаємодії між ними, яка при безмежній відстані між ядрами атомів якраз і дорівнює нулю. Морс для кривої потенціальної енергії запропонував рівняння $E(R) = E_0(e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)})$, де a – стала величина; R – відстань між ядрами R_0 – довжина зв'язку; E_0 – енергія зв'язку, а криву називають кривою Морсе (рис.2.5).

Виявилось що такі криві потенціальної енергії описують і інші мікрооб'єкти, і різні види енергії, що входять до потенціальної. Так в молекулах, крім електронної, такого типу криві відповідають коливальній та орбітальній енергії. Електронна, коливальна та орбітальна енергії відрізняються між собою дуже сильно, а дві останні вносять невеликий вклад в повну енергію. При визначенні енергії зв'язку ними майже завжди нехтують. Якщо малювати криві потенціальної енергії, то на кривій електронної енергії можна показати криві Морсе коливальної у вигляді коливальних рівнів, а між коливальними – орбітальні рівні.

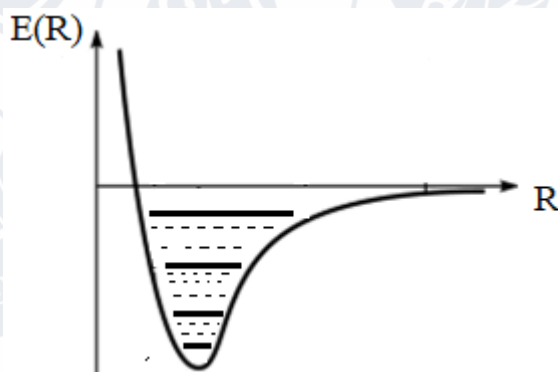


Рис. 2.5 – Коливальні (—) та орбітальні (---) рівні на першому електронному рівні

Згідно так званих "правил відбору, положення яких виходять за межі цього курсу, електрон зв'язку розташовується на першому коливальному рівні незбудженого електронного рівня. Ось чому істинна енергія дисоціації E_2 відрізняється від E_0 на величину ΔE (Рис. 2.5.), яке відповідає за те що електрони знаходяться не на електронному з енергією E_0 , а на коливальному

рівні (вертикальна пряма). Тому $E_2 = E_0 - \Delta\varepsilon$, проте величина $\Delta\varepsilon \ll E_0$ і в першому наближенні $E_a \approx E_0$.

Після того, як розшифровано енергії в гамільтоніані рівняння Шредінгера можна перейти до його розв'язку.

2.3.2. Варіаційний розв'язання рівняння Шредінгера.

Серед ряду наближених методів розв'язку рівняння Шредінгера доволі часто використовують так званий варіаційний метод [39]. Змушеність у використанні наближених методів обумовлено тим, що як і у випадку атома математичних прийомів для точного розв'язання такого не існує. Тим більше, що наявність декількох ядер при утворенні зв'язку між атомами помітно ускладнює і так не просте рівняння Шредінгера. Безумовно адіабатичне наближення (наближення Борна -Опенгеймера) зменшує число вкладів в повну енергію системи і спрощує гамільтоніан в рівнянні Шредінгера. Крім того в гамільтоніані можна залишити тільки електронну складову і проігнорувати коливальну та обертальну. Тоді середня енергія функції $E = \int \psi_e H \psi_e dV \cdot \int \psi_k H \psi_k dV \cdot \int \varphi_0 H \psi_0 dV$ спрощується до

$$E = \int \psi_e H \psi_e dV \text{ (досить часто } \psi = \psi^*), \text{ а для ненормованих функцій}$$

$$\text{до } E = \frac{\int \psi H \psi dV}{\int \psi^2 dV}.$$

В варіаційному методі в рівняння підставляють пробну функцію, розв'язують його і отримують значення енергії, яке повинно бути більшим за реальне. Потім покращують значення розрахованої енергії, варіюючи коефіцієнти для отримання мінімального значення енергії. Існує два основних методи розрахунку енергії з варіаційного рівняння $E = \int \frac{\psi H \psi}{\psi^2} dV$, а саме метод валентного зв'язку (метод ВЗ) та метод молекулярних орбіталей (метод МО). В обох випадках використовують лінійну комбінацію $\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$, проте

хвильові функції ψ_1, ψ_2 задають по-різному, і для зв'язку між двома атомами в двохатомній молекулі виконують наступні операції:

1. Задають лінійну комбінацію атомних орбіталей атом А – φ_a ; атом В – φ_b , які називають базисними функціями в вираз для ψ : $\psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$.

2. Підставляють лінійну комбінацію в варіаційне рівняння Шредінгера, маючи на увазі, що функції обертаються на нуль на безмежній відстані від ядер і $\int \varphi_a H \varphi_b dV = \int \varphi_b H \varphi_a dV$. В результаті отримують наступний вираз для енергії:

$$E = \frac{\int \psi H dV}{\int \psi^2 dV} = \frac{\int (C_a\varphi_a + C_b\varphi_b) H (C_a\varphi_a + C_b\varphi_b) dV}{\int (C_a\varphi_a + C_b\varphi_b)^2 dV} =$$

$$= \frac{C_a^2 \int \varphi_a H \varphi_a dV + 2C_a C_b \int \varphi_a H \varphi_b dV + C_b^2 \int \varphi_b H \varphi_b dV}{C_a^2 \int \varphi_a \varphi_a dV + 2C_a C_b \int \varphi_a \varphi_b dV + C_b^2 \int \varphi_b \varphi_b dV}$$

3. Зашифровують інтеграли для отримання більш простого виразу Е. $\int \varphi_a H \varphi_a dV = K_{aa}$ та $\int \varphi_b H \varphi_b dV = K_{bb}$ – кулонівський інтеграл, який враховує взаємодію пари електронів або з ядром атома А (K_{aa}) або з ядром атома В (K_{bb}). Ці інтеграли в певній мірі можуть оцінювати вклад іонності зв'язку та потенціали іонізації атомів. $\int \varphi_a H \varphi_b dV = \int \varphi_b H \varphi_a dV = O_{ab}$ – обмінний (резонансний, ковалентний) інтеграл враховує те, що електронна пара є спільною і одночасово взаємодіє з ядрами обох атомів і А, і В. $\int \varphi_a \varphi_a dV = P_{aa}$ $\int \varphi_a \varphi_b dV = P_{ab}$ $\int \varphi_b \varphi_b dV = P_{bb}$ – інтеграл перекриття, який дозволяє приблизно оцінити щільність перекриття, його енергію та можливість утворення зв'язку.

Слід зазначити, що до інтегралів K_{aa} , K_{bb} і O_{ab} входить вираз гамільтоніану Н. Якщо це враховує, то вирази інтегралів для H_2^+ мають вигляд:

$$K_{aa} = E_A - \int \frac{\varphi_a^2}{r_A} dV + \frac{1}{R}; \quad K_{bb} = E_B - \int \frac{\varphi_b^2}{r_B} dV + \frac{1}{R};$$

$O_{ab} = E_A \int \varphi_a \varphi_b dV - \frac{\varphi_a \varphi_b}{r_a} dV + \frac{1}{R} \int \varphi_a \varphi_b dV$, де r_A – відстань електрону до ядра атома А, R – міжядерна відстань.

В ці вирази і входять саме ті інтеграли, які правильно називати: кулонівськими або $C = \int \frac{\varphi_a^2}{r_b} dV$, або $C = \int \frac{\varphi_b^2}{r_a} dV$; обмінним (ковалентний, резонансний) $I = \frac{\varphi_a \varphi_b}{r_a} dV$; перекриття $S = \int \varphi_a \varphi_b dV$. В такому випадку $O_{ab} = O_{ba} = ES + I + \frac{1}{R}S$. Проте традиційно інтеграли К,О і П називають кулонівським, обмінним і перекриття, що і буде далі зустрічатись у тексті.

4. Підставити цифри інтегралів в варіаційне рівняння Шредінгера

$$E = \frac{Ca^2K_{aa} + 2CaC_bO_{ab} + C_b^2K_{bb}}{Ca^2P_{aa} + 2CaP_{ab} + C_b^2P_{bb}}$$

5. Мінімізувати E за допомогою частинних похідних $\partial E / \partial C_a = 0$ та $\partial E / \partial C_b = 0$ що дозволяє максимально наблизити $Ca\varphi_a + C_b\varphi_b = \psi$ до істинної, знайти умови найбільшої стійкості системи ($E = \min$) та отримати систему лінійних рівнянь, розв'язок якої є не дуже складною математичною операцією:

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = Ca(K_{aa} - EP_{aa}) + C_b(O_{ab} - EP_{ab}); \quad \frac{\partial E}{\partial C_b} = Ca(O_{ab} - EP_{ab}) + C_b(K_{bb} - EP_{bb})$$

6. Прирівняти обидві частні похідні нулю та отримати систему так званих секулярних рівнянь:

$$\begin{cases} Ca(K_{aa} - EP_{aa}) + C_b(O_{ab} - EP_{ab}) = 0 \\ Ca(O_{ab} - EP_{ab}) + C_b(K_{bb} - EP_{bb}) = 0 \end{cases}$$

7. Система має розв'язок, якщо дискримінант дорівнює нулеві

$$\begin{vmatrix} K_{aa} - EP_{aa} & O_{ab} - EP_{ab} \\ O_{ab} - EP_{ab} & K_{bb} - EP_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

8. Якщо функції φ_a та φ_b нормовані, то $P_{aa}=P_{bb}=1$ і маємо рівняння $(K_{aa} - E)(K_{bb} - E) - (O_{ab} - EP_{ab})^2 = 0$ та $(1 - P_{ab})E^2 + (2O_{ab}P_{ab} - K_{aa} - K_{bb})E + (K_{aa}K_{bb} - O_{ab}^2) = 0$

Квадратне рівняння має два розв'язки, менше значення E відповідає основному, а більше – збудженому стану молекули. У випадку двох однакових атомів рівняння спрощується до $(K - E)^2 = (O - EP)^2$ і $K \pm O = (1 \pm P)E$, а $E = \frac{K \pm O}{1 \pm P}$. Одне з них відповідає нижчому рівню енергії $E = \frac{K+O}{1+P}$ та хвильовій функції $\psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$, а друге вищому $E = \frac{K-O}{1-P}$ та хвильовій функції $\psi = C_a\varphi_a - C_b\varphi_b$.

9. Підставити E в ссекулярні рівняння та визначити коефіцієнти C_a та C_b , хвильові функції ψ , а значить і відповідні їм молекулярні орбіталі.

Отримані в результаті квантово-механічних (квантово-хімічних) розрахунків результати далі можна використовувати для побудови енергетичної діаграми та визначення характеристик зв'язку і нарешті охарактеризувати молекулу в цілому.

10. Показати, що при лінійній комбінації φ_a і φ_b утворюються два рівні, один з яких вище, а другий нижче вихідної енергії φ_a і φ_b . Цим рівням відповідає енергія $E_1 = \frac{K+O}{1+P}$; хвильова функція – $\psi_1 = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$ – нижній та $E_2 = \frac{K-O}{1-P}$; хвильова функція – $\psi_2 = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$

Величини норміровочних коефіцієнтів можна знайти за рівняннями:

$$\text{для } \varphi_s \quad C_a = C_b = \sqrt{\frac{1}{2(1+P)}}$$

$$\text{для } \psi_a \quad C_a = -C_b \quad C_a = \sqrt{\frac{1}{2(1-P)}}$$

У випадку молекулярного катіона H_2^+ коли $C_a = C_b = C$ то $\psi_s = C(\varphi_a + \varphi_b)$ і $E_s = \frac{K+O}{1+P}$, а коли $C_a = -C_b = C$, то $\varphi_{as} = \frac{K-O}{1-P}$ і $\varphi_{as} = C(\varphi_a - \varphi_b)$. Хвильову функцію ψ_s та енергію E_s називають симетричними, вони

відповідають підвищенню електронної густини між ядрами гідрогенів та мінімуму енергій при утворенні зв'язку (рис.2.6.) .



Рис. 2.6 – Симетрична хвильова функція.

Хвильова функція, в якій є різниці між інтегралами, відноситься до симетричної. На кривій $E=f(r)$ відсутні екстремуми, а підвищена густина між ядрами атомів не утворюється. Ця функція не вносить нічого суттєвого в питання про утворення зв'язку, згідно неї зв'язок не утворюється і у методі ВЗ вона детально не розглядається(рис.2.7.).



Рис. 2.7 – Асиметрична хвильова функція

Більш повні вирази енергій для H_2^+ виглядають наступним чином: $E_s = E_A + \frac{C+I}{1+S} + \frac{1}{R}$ і $E_{as} = E_A + \frac{C-I}{1-S} + \frac{1}{R}$, де $E_A + 1/R$ енергія атома гідрогену А і енергія взаємодії між ядрами. Вираз $\frac{C+I}{1+S}$ показує різницю між енергією H_2^+ і сумою енергій ізольованого атома Н і протона H^+ .

2.3.3. Розв'язання рівняння Шредінгера в методі валентного зв'язку.

Загальний підхід на прикладі молекули H_2 .

Як вже вказувалось в попередніх розділах хвильову функцію ψ в варіаційному рівнянні Шредінгера можна задати двома способами, один з яких

був успішно реалізований в 1927 році В. Гайтлером і Т Лондоном і дозволив провести наближений розв'язок для молекули H_2 . Далі використаний ним підхід отримав назву метод валентних схем або більш популярну у дослідників назву метод валентного зв'язку (метод ВЗ). Якщо ймовірність знаходження електронів 1 і 2 у атомів А і В задається хвильовими функціями $\varphi_A(1)$ і $\varphi_B(2)$ (точніше їх квадратами), то спільна ймовірність, що задає одночасове існування взаємодіючих на далекій відстані А і В, задається добутком окремих атомних хвильових функцій $\psi_{ВЗ} = C(\varphi_A \cdot \varphi_B)$, де C – норміровочний коефіцієнт. В гамільтоніан H_A атома А не входять координати атома В, а значить $H_A \psi = H_A \varphi_A \varphi_B = \varphi_B H_A \varphi_A = \varphi_B E_A \varphi_A = E_A \varphi_A \varphi_B = E_A \psi$. Відповідно в гамільтоніан H_B атома В не входять координати атома В і $H_B \psi = E_B \psi$. В загальному вигляді $H = H_A + H_B$ і $E = E_A + E_B$, це свідчить про те, що хвильова функція $\psi = \varphi_A \varphi_B$ задовольняє рівнянню Шредінгера і може далі використовуватись для квантово-хімічних розрахунків [39].

У випадку ізольованих атомів електрон 1 належить атому А, а електрон 2 належить атому В. Якщо орбіталі атомів перекриваються, то створюється ситуація обміну цим електронами між атомами А і В, яка отримала назву обмінне виродження. В результаті такого обмінного виродження можна записати 2 можливих варіанти для хвильової функції $\psi_{ВЗ} = C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2)$ і $\psi_{ВЗ} = C_2 \varphi_A(2) \varphi_B(1)$. Істинна хвильова функція повинна враховувати обидва ці варіанти у вигляді лінійних комбінацій, які отримали назву симетрична хвильова функція $\psi_S = C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2) + C_2 \varphi_A(2) \varphi_B(1)$ і асиметрична хвильова функція $\psi_A = C_3 \varphi_A(1) \varphi_B(2) - C_4 \varphi_A(2) \varphi_B(1)$. Симетрична хвильова функція задає таку систему атомних орбіталей коли спіни електронів 1 і 2 антипаралельні, а антисиметрична – коли спіни електронів паралельні.

Якщо для молекули H_2 підставити величину $\varphi_A(1) \varphi_B(2)$ замість φ_a , а величину $\varphi_A(2) \varphi_B(1)$ замість φ_b в отримане в попередньому розділі рівняння

для варіаційного розв'язку $E = \frac{C_a^2 \int \varphi_a H \varphi_a dV + 2C_a C_b \int \varphi_a H \varphi_b dV + C_b^2 \int \varphi_b H \varphi_b dV}{C_a^2 \int \varphi_a^2 dV + 2C_a C_b \int \varphi_a \varphi_b dV + C_b^2 \int \varphi_b^2 dV}$, то

отримаємо дуже схоже на нього рівняння і в методі ВЗ для системи з двома електронами:

$$E = \frac{C_a^2 \int \varphi_a(1)\varphi_b(2)H \int \varphi_a(1)\varphi_b(2)dV + 2C_a C_b \int \varphi_a(1)\varphi_b(2)H \int \varphi_a(2)\varphi_b(1)dV + C_b^2 \int \varphi_a(2)\varphi_b(1)H \int \varphi_a(2)\varphi_b(1)dV}{C_a^2 \int \varphi_a^2(1)\varphi_b^2(2) dV + 2C_a C_b \int \varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_a(2)\varphi_b(1)dV + C_b^2 \int \varphi_a^2(A)\varphi_b^2(1)dV}$$

В отриманому рівнянні в чисельнику перший і третій член – це кулонівські інтеграли, що описують взаємодію електронів із своїми ядрами, які в методі ВЗ прийнято позначати I, середній член характеризує обмінне вираження через взаємодію кожного електрону з обома ядрами і є обмінним інтегралом K, а в знаменнику інтеграли перекриття S. За схемою детально описаною в

попередньому розділі можна мінімізувати $E(\partial E / \partial C_A = 0 \text{ і } \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0)$, отримати систему лінійних рівнянь, а їх розв'язок представити у вигляді хвильових функцій та енергій: $\varphi_S = C_a \varphi_a(1)\varphi_b(2) + C_b \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ – симетрична хвильова функція і її енергія, $E_a = \frac{I+K}{1+S}$ $C_a = C_b$ і $\psi_A = C_A \varphi_A(1)\varphi_B(2) - C_B \varphi_A(2)\varphi_B(1)$ та $E_b = \frac{I-K}{1-S}$ $C_a = -C_b$.

Слід врахувати, що ймовірність знаходження електрону визначається не величиною хвильової функції ψ , а її квадратом, який для молекули H_2 має величину $C^2 = (\pm C_A)^2 = (\pm C_B)^2$ і для симетричної функції виглядає як

$$\psi_S^2 = C_S^2 [\varphi_A^2(1)\varphi_B^2(2) + 2\varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_B^2(1)\varphi_A^2(2)], \text{ а } C_a = C_b, \text{ а для антисиметричної функції як } \psi_A^2 = C_A^2 [\varphi_A^2(1)\varphi_B^2(2) - 2\varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_B^2(1)\varphi_A^2(2)] \text{ } C_a = -C_b.$$

Перший та третій члени цих рівнянь описують розподіл електронної густини біля ядер атомів А і В, якщо вони знаходяться на великій відстані один від одного, а електрони 1 і 2 взаємодіють тільки із своїм ядром. Другий член характеризує взаємодію кожного з електронів 1 і 2 одночасово з двома ядрами А і В, що може привести або до збільшення електронної густини між ядрами, якщо член має знак плюс, або до зменшення густини у випадку знаку мінус.

В першому випадку енергія E_s зменшується, діють сили притягання і зв'язок утворюється. Для E_a відбувається ріст енергії, діють сили

відштовхування і зв'язок не утворюється. Аналогічних висновків можна дійти аналізуючи знак обмінного інтегралу K у виразах енергії E_s і E_a . Додатній знак свідчить про зв'язування між атомами і утворення молекули H_2 . На кривій залежності потенціальної енергії від між ядерної відстані (рис.2.8.) у випадку ψ_s наявний мінімум, який відповідає рівноважному стану системи і характеризується координатами $E_0=432$ кДж/моль і $0,0741$ нм, які відповідають енергії і довжині зв'язку в молекулі. У випадку від'ємного знаку хвильова функція ψ_a не має екстремуму, вона збільшується з ростом між ядерної відстані. Енергія тільки поглинається і зв'язок не утворюється.

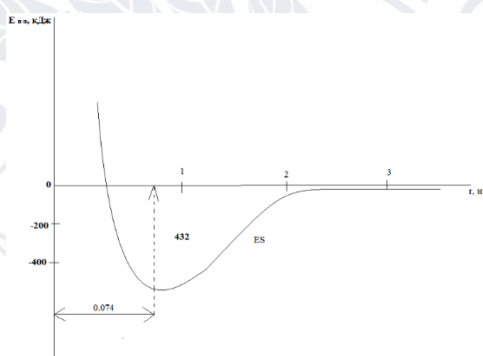


Рис. 2.8 – Крива потенціальної енергії молекули водню

Додатній знак інтегралу перекриття S вказує на перекриття орбіталей, на появу підвищеної електронної густини між ядрами двох атомів H і на утворення зв'язку між ними. Якщо знак від'ємний то підвищеної густини не буде і зв'язок не утворюється.

Як вже згадувалось раніше ситуація з ψ_s і ψ_a залежить не тільки від знаку добутку $\varphi_a\varphi_b$, а і від знаку спінів електронів 1 і 2. Так у ψ_s спіни антипаралельні, а для ψ_a - паралельні. В такому випадку повна хвильова функція буде включати два співмножники, які отримали назви: просторовий $\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ або $\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ і спіновий $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$, $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$,

($\alpha = -\frac{1}{2}$; $\beta = -\frac{1}{2}$). Для стану електронної системи, згідно принципу

Паулі, можна використовувати тільки антисиметричні повні функції.

Симетричною вважається та функція, яка не міняє знак при перестановці електронів, а антисиметричною та, що міняє.

Для просторового множника у випадку суми добутків атомних хвильових функцій при переміні місця електронів знак не міняється $\psi_S = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ і він відноситься до симетричного. Якщо ж до множника входить різниця то знак змінюється $\psi_A = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) - \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ і він відноситься до асиметричного. Аналогічно для спінового множника $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$ – антисиметричний, а $\alpha(1)\alpha(2) - \beta(1)\beta(2)$ і $\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$ – симетричні. Аналіз показує, що тільки чотири комбінації між просторовим і спіновим множником дають асиметричну загальну хвильову функцію, для якої виконується умова, що тільки один із множників буде асиметричним:

$$\psi_S = [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] * [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\psi_A = [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] * [\alpha(1)\alpha(2)]$$

$$\psi_A = [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] * [\beta(1)\beta(2)]$$

$$\psi_A = [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] * [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)].$$

Отже, у випадку симетричної хвильової функції спіни електронів повинні обов'язково бути антипаралельними, а у випадку антисиметричної – паралельними. Це доводить висновок, який без доказу уже було наведено раніше. У симетричної хвильової функції спіни антипаралельні, сумарний спін дорівнює нулеві, мультиплетність $2S+1=1$ і стан синглетний. У випадку паралельних спінів антисиметричної функції спін дорівнює одиниці, мультиплетність $2S+1=3$ і стан триплетний. Це повністю узгоджується з тим фактом, що для симетричної хвильової функції вище наведено одне рівняння, а для антисиметричної – три. Таким чином притягнення відповідає антипаралельним спінам, а це і є умовою виникнення зв'язку Н-Н і утворення молекули молекули H_2 в методі ВЗ [40]. Якщо спіни паралельні то виникає відштовхування, зв'язок не утворюється, а слабка взаємодія між орбіталами і спіновими молекулами (спін-орбітальна взаємодія) викликає розщеплення асиметричного рівня на три компоненти.

Для більш точного виразу орбітальної хвильової функції має сенс врахувати взаємну поляризації $1S$ – орбіталей при наближенні двох атомів гідрогену одне до одного та можливість існування обох електронів у атома $\psi_{\text{іон}} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$. Останнє можна зробити, якщо ввести до функції йонну складаючу $\psi = \psi_{\text{ков}} + \lambda\psi_{\text{іон}}$.

Врахування різного роду поправок дозволило розрахувати довжини та енергії зв'язків з пристойним наближенням до експериментально знайдених. Так самий перший розрахунок виконаний Гейтлером і Лондоном у 1927 році дав $r_0=0.0669$ нм $E=303$ кДж/моль, а розрахунки з поправками дозволили в 1960 році Колосу і Рутану отримати $r_0=0.0741$ нм і $E=458$ кДж/моль, що практично не відрізняється від експериментальних $r_0=0.074116$ нм і $E=457,3$ кДж/моль.

2.3.4. Основні положення методу ВЗ.

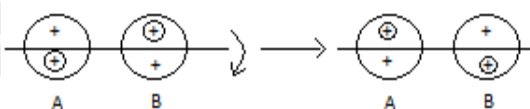
Як вже зазначалося раніше в загальних положеннях про хімічний зв'язок точного розв'язку рівняння Шредінгера на сьогодні математиками не створено, тому для реалізації цього доводиться вводити різні наближення. Якщо до таких наближень додані основні принципи та закони квантової хімії, то все це разом і буде основним положенням методу, в даному випадку методу ВЗ. Деякі з інших положень можна тільки згадати або окреслити, деякі має сенс розглянути більш-менш детально. Слід зазначити, що серед положень є такі що виходять за межі цього курсу і їх можна навіть не згадувати, в основному мова йде про математичні положення, які використовуються при розв'язуванні диференційного рівняння Шредінгера.

Серед основних положень[41] в першу чергу слід відмітити такі, що ділять атомні орбіталі на здатні або не здатні до утворення σ -, π - та δ - зв'язку. Два таких положення враховують симетрію та енергію атомних орбіталей і називаються: *правила заборони симетрії та енергетичне наближення*.

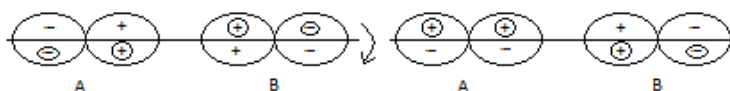
1. При розгляданні **правил заборони симетрії** для зв'язку між двома атомами А та В лімітуючою на утворення σ - або π -зв'язку(далі вид зв'язку) є симетрія атомних орбіталей відносно лінії, що проходить через ядра цих атомів (ось або лінія зв'язку). Якщо при обертанні на 180° навколо осі зв'язку знак хвильової функції не змінюється, то це називають циліндричною симетрією, а орбіталі симетричними (С).

Приклад 1. Лінія зв'язку А-В знаходиться на осі Х. Визначте симетрію s та p_x орбіталей атомів А та В.

Розв'язування: При обертанні s- орбіталей на 180° навколо осі Х знак хвильової функції не змінюється – циліндрична симетрія



У випадку p_x – орбіталей спостерігається аналогічна ситуація:

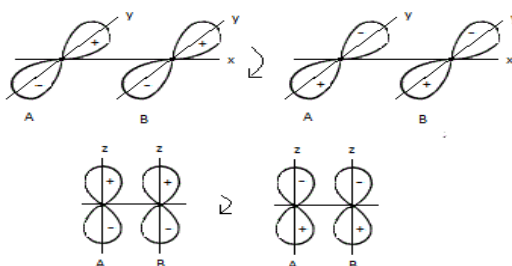


Отже, орбіталі s та p_x в такому випадку симетричні.

Якщо при обертанні навколо лінії зв'язку знак хвильової функції змінюється на протилежний, то орбіталі відносяться до несиметричної.

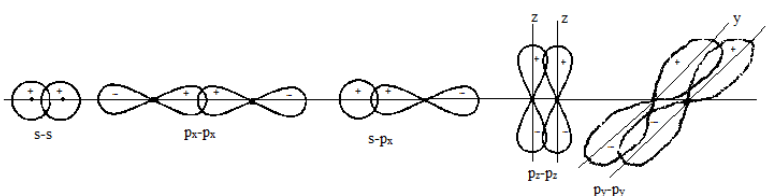
Приклад 2. Лінія зв'язку А-В на осі Х. Визначте симетрію p-орбіталей атомів А і В.

Розв'язання: в попередньому прикладі вже встановлено, що орбіталі p_x відносяться до симетричної. Якщо обернути орбіталі p_y та p_z навколо осі зв'язку, то атомні хвильові функції цих орбіталей змінюють знак на протилежний і орбіталі відносяться до несиметричних (Н).



Приклад 3. Віднесіть перекриття орбіталей $s-s$; p_x-p_x ; $s-p_x$; p_y-p_y ; p_z-p_z $s-p_y$; $s-p_z$; p_x-p_y ; p_x-p_z ; до відповідного типу (вид утвореного зв'язку), якщо ядра А і В розташовані на осі х.

Розв'язання:



Таким чином: $s-s$; p_x-p_x ; $s-p_x$ – σ -перекриття (σ -зв'язки) -перекриття вздовж лінії зв'язку одним знаком хвильової функції; p_y-p_y та p_z-p_z – π -перекриття (π -зв'язки) – перекриття над і під лінією зв'язку двома знаками хвильової функції; $s-p_y$; $s-p_z$; p_x-p_y ; p_x-p_z – перекриття різними знаками хвильової функції не призводить до утворення зв'язку.

Приклад 4. Знайдіть зв'язок між симетрією орбіталі (приклад 1 і 2) та видом зв'язку (приклад 3), що вони утворюють при перекритті.

Розв'язання: $s-s$ (с-с); p_x-p_x (с-с); $s-p_x$ (с-с) – σ - зв'язок ; p_y-p_y (н-н); p_z-p_z (н-н) - π -зв'язок ; $s-p_y$ (с-н); $s-p_z$ (с-н); p_x-p_y (с-н); p_x-p_z (с-н) – зв'язок не утворюється

Таким чином наведений вище приклад дозволяє сформулювати важливі **правила заборони симетрії** для двохатомної молекули при розгляданні її утворення в методі ВЗ:

- при перекритті двох симетричних орбіталей утворюється σ - зв'язок;
- при перекритті двох несиметричних орбіталей утворюється π – зв'язок;
- при перекритті симетричної та несиметричної орбіталей зв'язок не утворюється.

Слід мати на увазі той момент, що конкретизація орбіталей для утворення σ - або π – зв'язку залежить від того на якій осі лежать ядра двох атомів, між якими утворюється зв'язок. Існує правило згідно якого, так звану, головну ось молекули розташовують на одній з декартових осей координат. Частіше за все за таку ось беруть ось z і тоді більшість атомів буде

розташовано в площині xy . Для двохатомної молекули у якої головна ось C_{∞} атоми можна розташувати на будь-якій осі, в тому числі і на осі x , як це зроблено в наведених вище прикладах. А

2. Другим важливим положенням методу ВЗ є **енергетичне наближення**, суть якого полягає в тому, що енергії орбіталей, перекриттям яких утворюється зв'язок, не повинні сильно відрізнятися між собою. Згідно цього правила приймати участь в утворенні зв'язку можуть тільки валентні (зовнішні) орбіталі ns np nd , якщо це елементи головної підгрупи та ns $(n-1)d$ np , якщо це елементи побічної підгрупи. В деяких випадках, в основному в лантанідів та актинідів, до валентних відносяться ще й $(n-2)f$ - орбіталі.

Приклад 5. Наведіть валентні орбіталі атомів C ; P ; V ; Nd .

Розв'язання: атоми C та P розташовані в головних підгрупах і мають $2s3p3d$ та $3s3p3d$ орбіталі відповідно, а атоми V та Nd розташовані в побічних підгрупах і для них валентними будуть $5s4d5p$ та $6s4f5d6p$ -орбіталі.

Виходячи з принципу енергетичного наближення зв'язки не утворюють внутрішні орбіталі, зовнішні nd -орбіталі у атомів s - та p -елементів, якщо вони виконують функцію акцепторів, проте можуть давати зв'язок за обмінним механізмом при промотуванні на них валентних електронів. Зовнішні nd -орбіталі у атомів d -елементів використовують як акцептори при утворенні зв'язків за донорно-акцепторним механізмом в координаційних сполуках, що є і досить сумнівними, і є найголовнішою вадою методу ВЗ при описанні зв'язків в комплексах[41].

3. Одним з положень метода ВЗ є **адіабатичне наближення** (наближення Борна-Оппенгеймера), згідно якому при утворенні зв'язку ядра не рухаються, а значить можна не враховувати кінетичну енергію ядер[39].

4. В багатоядерних системах відповідно за наступним положенням методу ВЗ всі **зв'язки двоцентрові** і їх можна розглядати кожний окремо. Якщо між двома атомами утворюється не один зв'язок то розглядається

окремо утворення двоцентрового σ -і двоцентрових π -зв'язків. Максимально можливе число таких зв'язків між двома атомами дорівнює чотири і серед них тільки один відноситься до σ -зв'язку. В багатоатомних молекулах число σ -зв'язків дорівнює сумі атомів в молекулі мінус один. Якщо виявляється, що в молекулі зв'язків більше за розраховане число для σ , то всі інші зв'язки будуть π і дуже рідко тільки один з них може бути δ [42].

Приклад 6. Вкажіть число і вид зв'язків в молекулі CO.

Розв'язання:

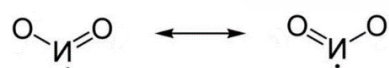


В молекулі CO реалізується 2 механізми спарювання і 1 донорно-акцепторний. Разом утворюється 3 зв'язки, з яких $2-1=1\sigma$ і $3-1=2\pi$.

Досить часто зустрічається випадок, коли число π -зв'язків менше за число периферійних атомів, які вже утворили σ -зв'язок з центральним. В такому випадку молекулу можна навести кількома варіантами будови, що будуть відрізнятися між собою не розташуванням ядер атомів, а різним розподіленням електронів. Такі різні варіанти будови мають назву резонансних структур або канонічних структур і задаються локалізованими σ - та π -зв'язками.

Приклад 7. В кутовій молекулі-радикалі NO₂ між атомами є 2 σ і 1 π -зв'язки. Наведіть дві можливі резонансні (канонічні) структурні формули.

Розв'язання:

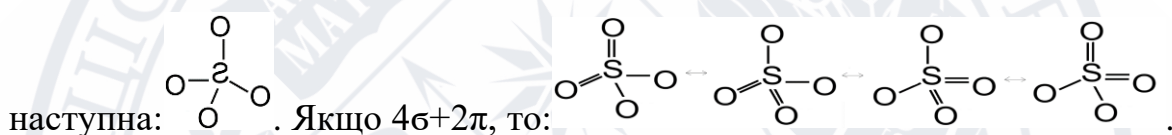


Суттєвою вадю канонічних структур є наявність в молекулі різних за кратністю (сума σ і π -зв'язків) зв'язків. В такому випадку один із зв'язків має мати довжину близьку до середньої довжини одинарного зв'язку 1,45Å для N-O, а другий – до середньої довжини подвійного зв'язку 1,15Å, як в катіоні (O=N=O)⁺. Експериментально

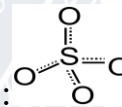
встановлено, що в NO_2 обидва зв'язки мають довжину $1,25\text{\AA}$. Така довжина відповідає тому, що в молекулі кратність зв'язку знаходиться між одиницею та двійкою і зв'язок буде полуторний. В результаті замість двох резонансних структур можна навести один резонансний гібрид: $\text{O} \cdots \overset{\cdot}{\text{N}} \cdots \text{O}$. В ньому 2σ -зв'язки локалізовані між атомами N і O, а один π -зв'язок делокалізований між двома фрагментами NO. Делокалізований зв'язок дає дробний вклад в кратність зв'язку і незалежно від величини дробі позначається трьома пунктирами.

Приклад 8. Наведіть резонансний гібрид і резонансні структури для аніону SO_4^{2-} , якщо останні можуть утворитись за рахунок або 4σ або 4σ і 2π -зв'язків.

Розв'язання: Якщо є тільки 4σ -зв'язки, то резонансна структура



Резонансний гібрид має кратність зв'язку $6/4=1,5$:



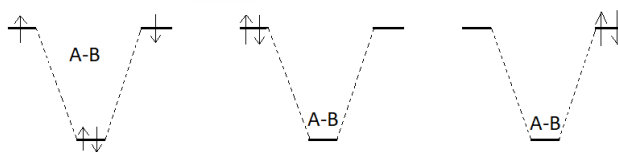
5. Згідно чергового положення метода ВЗ двоцентрові зв'язки в молекулі утворюються за рахунок спільної електронної пари, що можна досягти двома способами, які визначають так званий **механізм утворення зв'язку**[43].

Приклад 9. Запропонуйте 3 варіанти розташування двох електронів у атомів А і В, якщо між ними утворюється спільна пара електронів.

Розв'язання: 1) у кожного атома по одному електрону $\text{A}\cdot + \text{B}\cdot$; 2) два електрона у атома А: ; 3) два електрони у атома В:.

У випадку коли два електрони з протилежними спінами по одному від атомів А і В об'єднуються на валентній орбіталі з утворенням пари зв'язку механізм називають обмінним або спарюванням. В такому випадку кажуть, що відбувається спін-валентна взаємодія одноелектронних атомних орбіталей.

В іншому випадку може реалізовуватись донорно-акцепторна взаємодія електронної пари одного атома (донор) з валентною орбітальною другого (акцептор):

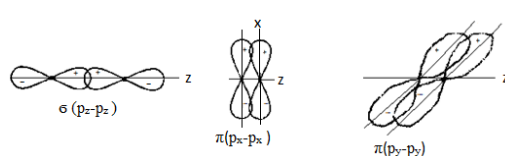


6. Важливим положенням метода ВЗ є збудження. При аналізі утворення молекули H_2 дві s -орбіталі атомів перекриваються, а пара зв'язку утворюється за обмінним механізмом. Зона перекриття має циліндричну симетрію, як і s -орбіталі, і утворюється доволі міцний σ -зв'язок, основними характеристиками якого є $E_{\text{H-H}}=436\text{кДж/моль}$ і $l=0,0741\text{нм}$. За аналогічною схемою можна розглянути утворення молекули Li_2 ($E_{\text{Li-Li}}=102\text{кДж/моль}$; $l=0,267\text{нм}$) в результаті перекриття двох валентних $2s$ -орбіталей. Так само просто можна проаналізувати утворення зв'язку і в молекулі F_2 , розташованій на осі z . У двох атомів F зв'язок може утворитися тільки за механізмом спарювання і може бути тільки один з енергією $E_{\text{F-F}}=159\text{кДж/моль}$; $l=0,141\text{нм}$. Не набагато складніше виглядає аналіз двохатомних гомоядерних молекул, атоми яких мають більше за один неспарений електрон[44].

Приклад 9. Проаналізуйте валентні можливості атома нітрогену.

Розв'язання: У атома N валентні $2s$ і $2p$ -орбіталі, а електронна формула $2s^2 2p_z^1 2p_y^1 2p_x^1$ з трьома неспареними електронами і s -парою електронів. При утворенні зв'язку s -орбіталь донор, $p_{x,y,z}$ здатні до спарювання, акцептори відсутні.

Дані отримані при розв'язуванні прикладу 9 вказують на те, що при утворенні молекули азоту N_2 за механізмом спарювання утворюються три зв'язки, один з яких σ і два- π . Таким чином в молекулі N_2 потрійний зв'язок з $E_{\text{N=N}}=945\text{кДж/моль}$, $l=0,110\text{нм}$.



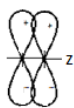
У випадку двохатомної молекули кисню аналіз в рамках методу ВЗ свідчить про можливість утворення зв'язків тільки за механізмом спарювання, як це вже було показано для молекули N_2 .

Приклад 10. Проілюструйте утворення зв'язків і визначте кратність зв'язку в молекулі O_2 , розташованій на осі z

Розв'язання: В атомі кисню є два неспарених p_z і p_x електрони, які можуть приймати участь в утворенні зв'язків за механізмом спарювання. Перекриття p_z-p_z відбувається вздовж лінії, що зв'язує ядра і дає σ -зв'язок:



. Орбіталі p_x перекриваються перпендикулярно до лінії зв'язку ядер, вище та нижче цієї лінії, що вказує на утворення π -зв'язку:



. Отже, молекула O_2 утворюється за рахунок σ і π -зв'язків, обидва за механізмом спарювання ($E_{O-O}=498$ кДж/моль; $l=0,121$ нм). Використання аналогічного, за описаного вище, підходу дозволяє описати молекули B_2 ($E_{B-B}=280$ кДж/моль; $l=0,159$ нм) і C_2 ($E_{C-C}=605$ кДж/моль; $l=0,124$ нм).

Приклад 11. Проаналізуйте можливості до утворення зв'язку між атомами неону.

Розв'язання: Неон р-елемент VIII-групи, має електронну формулу $2s^2 2p^6$ з повністю заповненим валентним рівнем. Промотування електрона на $3s$ орбіталь вимагає дуже великої енергії ($E=1925$ кДж/моль), яку неможливо перекрити виділенням енергії при утворенні зв'язку. Зв'язок між двома атомами неону неможливий.

Аналіз, проведений в прикладі 11 підтверджується тим, що молекулу Ne_2 не синтезовано і теорія повністю узгоджується з практикою. Інша ситуація виникає при розгляді молекули Be_2 , яку також не вдалось синтезувати. У атома берилію є $2s^2 2p^0$ валентна конфігурація з можливістю промотувати електрони з $2s$ на $2p$ -орбіталь, що вимагає затрат 259 кДж/моль енергії, а утворення одного σ - і π -зв'язку супроводжується виділенням 578 кДж/моль енергії при наявності конфігурації $2s^1 2p^1$ у кожного атома берилію. В такому випадку

розрахований енергетичний баланс буде: $\Delta E = 578 - 2 \cdot 259 = 60$ кДж/моль, що і повинно відповідати енергії зв'язку $E_{\text{Be=Be}}$. В даному випадку розбіжність між теорією та практикою можна було б пояснити тим, що чутливість сучасних приладів дозволила б зафіксувати газуватий Be_2 за $t > 900^\circ\text{C}$, а молекули з енергією зв'язку $E_{\text{Be=Be}} = 60$ кДж/моль навряд чи буде існувати за $t > 600^\circ\text{C}$. Проте таке пояснення мабуть і не потрібне бо очевидно, що енергія в 60 кДж/моль є малою для утворення навіть одного σ -зв'язку, вже не кажучи про подвійний зв'язок.. В такому випадку не має сенсу очікувати утворення молекули Be=Be , що і буде далі показано в методі МО. Збудження з операцією змушеною і не відноситься до позитивних якостей методу ВЗ, хоча і дозволяє суттєво розширити валентні можливості атомів. Ясно, що збудження відбувається тільки в тому випадку, коли енергія зв'язків перевищує енергію збудження, а енергія зв'язку з кратністю $n+1$ більша за енергією з кратністю n .

Приклад 12. В молекулі ацетилену $E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 812$ кДж/моль, в молекулі $\text{C}=\text{C}$ $E_{\text{C}=\text{C}} = 605$ кДж/моль, енергія промотування електрону s - p в атомі C дорівнює 400 кДж/моль. Проаналізуйте можливість утворення молекули $\bullet\text{C}\equiv\text{C}\bullet$.

Розв'язання: На промотування електрону з s на p -орбіталі у двох атомів карбону витрачається $400 \cdot 2 = 800$ кДж/моль. Сумарна енергія утворення одного σ - і двох π -зв'язків 812 кДж/моль. В такому випадку в молекулі $\bullet\text{C}\equiv\text{C}\bullet$ енергія зв'язку повинна складати всього $812 - 800 = 12$ кДж/моль. Отже, значно вигідніше $\text{C}=\text{C}$ з $E_{\text{C}=\text{C}} = 605$ кДж/моль і молекула $\bullet\text{C}\equiv\text{C}\bullet$ не утворюється.

В цілому для реально існуючих гомоядерних молекул A_2 не зафіксовано жодного випадку використання збудження при розрахунку енергії зв'язку.

Інша ситуація буває з гетероядерними AB або багатоядерними AB_n молекулами, для математичного моделювання зв'язків в яких обов'язково потрібне збудження атомів.. Без збудження атома карбону ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$) неможливо пояснити утворення молекули CH_4 , а слід обмежитися лише молекулою CH_2 . В той же час при промотуванні електронів з s на p_z орбіталь число можливих спарювань у $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ збільшиться до чотирьох і молекулі CH_4 зв'язки утворюються за механізмом спарювання. Єдиною

перепорою для збудження можуть бути енергетичні міркування: енергія зв'язків, як мінімум, повинна перевищувати енергію збудження.

Приклад 13. Проаналізуйте можливість утворення CH_4 , якщо енергія промотування $E_{\text{п}}=400\text{кДж/моль}$, а енергія $E_{\text{с-н}}=347\text{кДж/моль}$.

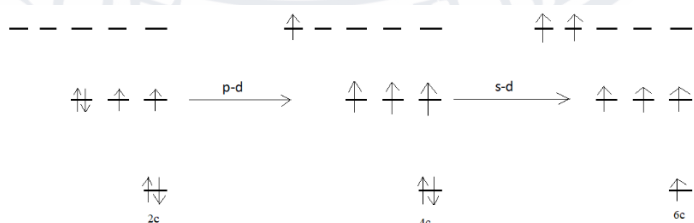
Розв'язання: На промотування розходується 400кДж/моль , а при утворенні чотирьох σ -зв'язків C-N виділяється $347 \cdot 4 = 1388\text{кДж/моль}$. Таким чином виграш становить $\Delta E = 1388 - 400 = 988\text{кДж/моль}$, промотування відбувається і молекула CH_4 утворюється.

В більшості випадків в межах валентних орбіталей збудження відбувається і енергетичні перепони для нього бувають відсутні з міркувань, що продемонстровані в прикладі 13.

Взагалі збудження - це порушення правила мінімальних енергій або правила Хунда заповнення орбіталей електронами. Порушення правила мінімальних енергій в результаті переносу електрону на більш високий валентний підрівень збільшує число неспарених електронів і називається промотуванням.

Приклад 14. Електронно-графічними формулами покажіть можливості атома сульфуру до промотування електронів.

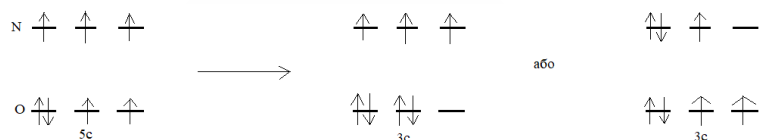
Розв'язання: В незбудженому стані атом S має електронну формулу валентного рівня $3s^2 3p^4 3d^0$. Наявність двох пар електронів і 5 вільних d -орбіталей свідчать про можливість двох варіантів промотування: $p-d$ і $s-d$ зі збільшенням неспарених електронів від $2s$ до $4s$ або $6s$ відповідно:



В деяких випадках вигідніше буває збудження з порушенням правила Хунда в результаті спарювання електронів із зменшенням числа неспарених електронів. Промотування енергетично більш вигідніше за спарювання тому останнє відбувається лише тоді, коли перше неможливе.

Приклад 15. Охарактеризуйте два варіанти спарювання у р-орбіталей двох периферійних атомів, один з яких нітроген, а другий кисень.

Розв'язання: На р-орбіталах атомів міститься 3 електрони у N і 4 електрони у O. Виникає можливість спарювання або у кисню, або у нітрогену:



Довгий час замість спарювання розглядався ще один варіант збудження, який отримав назву семиполярний зв'язок. Суть його полягає в тому, що центральний атом передавав один із спарених електронів периферійному. При цьому на центральному атомі з'являвся додатній заряд і збільшувалось число неспарених електронів. Периферійний атом, що приймав електрон від центрального, заряджався від'ємно, а число неспарених електронів у нього зменшувалося.

Таким чином потреби в збудженні атомів при утворенні зв'язків в гомоядерних двохатомних молекулах A_2 практично ніколи не виникає. Неспарених електронів буває досить для утворення різних за кратністю зв'язків, які в таких молекулах співпадають з валентністю обох атомів. Не виникають проблеми і при розгляді утворення гетероядерних молекул АВ в методі ВЗ. В молекулі СО зв'язки утворюються за двома механізмами: -при перекритті $2p_z$ орбіталей вздовж лінії зв'язку за механізмом спарювання утворюється σ -зв'язок С-О;-при перекритті $2p_x$ орбіталей над і під лінією, що зв'язує ядра, за механізмом спарювання утворюється π -зв'язок С=О;-при перекритті $2p_y$ орбіталей за донорно-акцепторним механізмом утворюється ще один π -зв'язок С \equiv О.Таким чином в молекулі СО утворюється потрійний зв'язок з $E_{C=O}=1076\text{кДж/моль}$; $l=0,113\text{нм}$, а орбіталі перекриваються які і у випадку розглянутої раніше гомоядерної молекули N_2 . У цих двох молекулах в утворенні зв'язків приймають участь однакові орбіталі з однаковим сумарним числом валентних електронів: $N\equiv N$: (5+5=10 електронів), :С \equiv О:

($4+6=10$ електронів). Такого типу молекули називаються ізоелектронними і вони мають однакову будову, незалежно від механізму утворення зв'язків. Однакове число валентних електронів Σ і у молекул C_2 і BeO (8 електронів), що мають подвійний зв'язок $E=O$. Проте вони не будуть ізоелектронними тому, що мають різне розташування неподілених пар електронів.

Приклад 16. Проаналізуйте будову молекули BeO .

Розв'язання:, З урахуванням симетрії орбіталей перекриваються $2s$ -орбіталі Be з $2p_z$ -орбітальною O і пара σ -зв'язку утворюється за механізмом спарювання. В утворенні π -зв'язку приймають участь електрони розташовані на $2p_x$ -орбіталах, а механізм і в цьому випадку обмінний. Таким чином структурна формула молекули: $Be=\ddot{O}$. Наявність неподілених пар електронів тільки не атомі O і є різницею в будові цієї молекули в порівнянні з $:C=C:$.

В цілому при утворенні двохатомних молекул потреба в збудженні виникає не часто тому, що величини валентностей атомів в таких сполуках невеликі. В той же час для багатоатомних молекул, в яких центральний атом завжди намагається бути максимально валентним, потреба в збудженні стає необхідною.

Приклад 17. Енергія промотування s -р у атома карбону $E=400$ кДж/моль, а енергія зв'язку $E_{C-H}=317$ кДж/моль. Доведіть доцільність збудження атома карбону при утворенні CH_4 .

Розв'язання: Збудження атома карбону буде доцільним, якщо енергія двох зв'язків $C-H$ буде більшою за енергію промотування електрону з s на p підрівень. $\Delta E=2E_{C-H} - E=2 \cdot 317 - 400 = 234$ кДж/моль. В результаті маємо виграв в енергії 234кДж, що і робить збудження атома карбону доцільним при утворенні молекули CH_4 .

7. Черговим положенням методу ВЗ є **напрявленість** розташування атомів у просторі. При наближенні атомів один до одного відбувається перекриття орбіталей (інтерференція електронних хвиль) і утворюється зона

підвищеної електронної густини між ядрами. По суті утворюється молекулярна орбіталь, орієнтація якої у просторі залежить від форми та розташування атомних орбіталей, що у останніх задається орбітальними та магнітними квантовими числами. Якщо центральний атом, під яким мається на увазі менш електронегативний, утворює зв'язок з одним периферійним атомом, то з розташуванням молекулярної орбіталі проблем не виникає.

Коли мова йде про багатоатомні молекули, то саме метод ВЗ пояснює напрямленість хімічних зв'язків, а через них конфігурацію молекули. Якщо в методі ВЗ розглянути утворення молекули H_2Se то можна вважати, що дві p_x і p_y орбіталі селену, що мають по неспареному електрону перекриваються з двома $1s$ -орбіталями гідрогену і за механізмом спарювання утворюють 2σ -зв'язки. Кут між p -орбіталями 90° , тому слід очікувати утворення кутової молекули з кутом $\text{H}-\text{Se}-\text{H}$ в 90° (рис 2.9.).

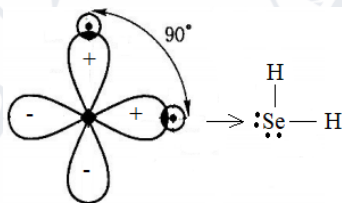



Рис 2.9 – Схема утворення σ -зв'язків в молекулі H_2Se

На рисунку показано перекриття орбіталей p_x-s і p_y-s за умови, що орбіталь p_z розташована перпендикулярно до площини молекули. На орбіталі p_z і s залишаються пари електронів, відштовхування між якими значно більше ніж між неподіленою парою і парою зв'язку. Останнє повинно було б зробити теоретичний валентний кут менше за 90° , тоді як експериментально визначений кут $\text{H}-\text{Se}-\text{H}$ дорівнює 91° . Ще сильніше такі теоретичний і експериментальний кути відрізняються у молекули H_2O : теоретичний 90° , а експериментальний $104,5^\circ$. Отже з оптимальним розташуванням зв'язків у просторі не все так просто, як здається на перший погляд навіть, коли в утворенні цих зв'язків приймають участь атомні орбіталі одного типу. При використанні ж орбіталей різного типу ситуація стає просто патовою, що можна показати на наступному прикладі.

Приклад 18. Проаналізуйте конфігурацію молекули BeH_2 при утворенні зв'язків атомними орбіталями.

Розв'язання: в атомі Be ($2s^2 2p^0$) спочатку відбувається промотування електрону з s на p -орбіталь і електронна конфігурація збудженого атома берилію $2s^1 2p^1$ вже дозволяє утворювати 2σ -зв'язки з гідрогенами. Орбіталь $2p_z$ розташована у просторі вздовж осі z і з орієнтацією одного зі зв'язків Be-H

проблем не виникає:  Орбіталь $2s$ повно симетрична і приєднання до неї $1s$ -орбіталі гідрогену у просторі невизначено. Не вдається встановити конфігурацію BeH_2 , вона може бути як кутовою, так і лінійною.

Отже, у випадку, коли в утворенні зв'язку приймають участь крім напрямлених p -, d -, та f -орбіталей ще й s -орбіталі спрогнозувати конфігурацію молекули в методі ВЗ стає взагалі проблематичним. Разом з тим реальні молекули, при утворенні зв'язків в яких приймають участь різні за типом орбіталі, мають конкретну конфігурацію: CH_4 -тетраедричну, CH_2F_2 -викривлену тетраедричну BCl_3 -трикутну, CO_2 -лінійну та ін.

Другою проблемою при утворенні зв'язків в молекулі різними за типом атомними орбіталями є різниця в енергії таких зв'язків. У випадку перекриття з s -орбіталлю центрального атома орбіталі периферійного густина перекриття та енергія зв'язку буде більшою за перекриття з p -орбіталями. В той же час експериментально визначені енергії всіх зв'язків в молекулах CH_4 , BCl_3 , CO_2 однакові і не залежать від типу орбіталі, що їх утворювала. В молекулі CH_4 чотири зв'язки C-H мають енергію $E_{\text{C-H}}=414$ кДж/моль; в BCl_3 три зв'язки B-Cl мають $E_{\text{B-Cl}}=448$ кДж/моль, в CO_2 енергії двох зв'язків C=O однакові і становлять $E_{\text{C=O}}=800$ кДж/моль. Таким чином теоретичний прогноз конфігурації молекул та енергії двохцентрових зв'язків в ній явно не відповідають експериментальним даним.

Щоб усунути таке протиріччя між теорією і практикою Дж. Слетер і Л. Полінг запропонували модель, в якій крім звичайного існує ще й специфічне збудження центрального атома, яке вони назвали гібридизацією..

Гібридизація це вирівнювання орбіталей за формою та енергією в процесі математичного моделювання[41-44]. Гібридизацією центрального атома можна скористатися тільки у разі, якщо виконується ряд вимог, найбільш важливі з яких будуть наведені далі:

1. Енергетичні затрати на гібридизацію повинні перекиватися екзотермічним ефектом утворення σ -зв'язків у молекулі.

Приклад 19. Енергія збудження в атомі s-p карбону $E_z=400$ кДж, затрати на гібридизацію $E_r=257$ кДж, екзоефект утворення зв'язків $C_{(гібридне)} + 4H = CH_4$ $\Delta H^\circ = -2313$ кДж/моль. Оцініть можливість sp^3 гібридизації атома карбону при утворенні молекули метану CH_4

Розв'язання: Сумарні енергетичні затрати на збудження $2s^22p^2 \rightarrow 2s^12p^4$ та гібридизацію складають $400+257=655$ кДж, а різниця між екзотермічним ефектом утворення зв'язків та затратами енергії дорівнюють: $-2313 + 657 = -1656$ кДж. В результаті при утворенні зв'язків виділяється достатньо енергії, що компенсує затрати на гібридизацію і сприяє утворенню тетраедричної молекули CH_4 .

2. Гібридні орбіталі повинні мати таку форму яка забезпечують щільніше перекриття при утворенні зв'язку ніж у випадку гібридних. Це значить що енергія зв'язку через гібридну орбіталь буде вищою, що сприяє використанню гібридизації.

Приклад 17. Енергія зв'язку C-H утвореного негібридною орбіталлю $E_{C-H}=347$ кДж, а чотири зв'язки в молекулі CH_4 мають $E=1656$ кДж. Розрахуйте виграш в енергії при утворенні C-H зв'язку sp^3 гібридною орбіталлю.

Розв'язання: енергія одного C-H зв'язку утвореного sp^3 гібридною орбіталлю карбону $E^0_{C-H}=1656/4=414$ кДж. За рахунок гібридизації маємо виграш $\Delta E=414-37=67$ кДж.

Стає зрозумілим, що гібридизація не просте усереднення орбіталей за формою та енергією, а нове утворення, яке дозволяє отримати гібридні орбіталі, а останні дають більш щільне перекриття з орбіталами периферійних атомів і дозволяють отримати виграш в енергії зв'язку в порівнянні з

усередненими. Більш щільне перекриття забезпечує своєрідна форма гібридних орбіталей, яка схожа на p-орбіталь але не симетрична відносно ядра. Основну частину такої орбіталі витягнуто в ядерному просторі, а невеличка частина міститься за ядром центрального атома (рис. 2.10).

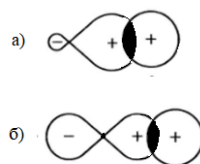


Рис. 2.10 – Перекриття гібридної sp (а) та негібридної p (б) орбіталі центрального атома з s -орбіталлю периферійного

3. Важливою умовою гібридизації є невелика різниця в енергії орбіталей, що у ній приймають участь. З ростом головного квантового числа центрального атома ця різниця зменшується і схильність орбіталей до гібридизації зростає. У елементів другого періоду такими орбіталями є $2s$ та $2p$, між якими і буває sp -, sp^2 - і sp^3 - гібридизація. В третьому періоді треба враховувати, що при промотуванні електронів на вільні d -орбіталі вони притягуються до ядра і за енергією наближається до p - та s -орбіталей. Отже, в III періоді крім sp^n буває sp^3d та sp^3d^2 гібридизація. У елементів побічних підгруп, завдяки великому числу координаційних сполук, є вражаюче різноманіття гібридизацій sp , ds , sp^2 , d^2s , sp^3 , d^3s , dsp^3 , sp^3d^2 , sp^3d^3 , sp^3d , sp^3d^2 , dsp^2 , d^2sp^2 , d^4sp^2 . У лантанідів та актинідів в гібридизації можуть приймати участь і f -орбіталі особливо у випадку великих координаційних чисел центральних атомів в комплексах.

4. Гібридні орбіталі можна уявити собі, як результат інтерференції електронної густини різних за формою та енергією атомних орбіталей. Цю ситуацію можна описати у вигляді лінійних комбінацій вихідних орбіталей центрального атома. Число таких комбінацій, а значить і число гібридних орбіталей дорівнює числу атомних. Так в молекулі BeF_2 атом Be знаходиться

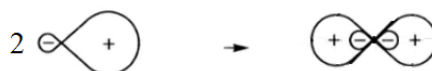
sp гібридному стані, а хвильові функції, що описують гібридні орбіталі мають вигляд: $\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_s + \varphi_{p_z}); \psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_s - \varphi_{p_z});$

У випадку sp^3 гібридизації чотири хвильові функції гібридних орбіталей мають вигляд: $\psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_z} + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y}); \psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_z} - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y});$
 $\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_z} - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y}); \psi_4 = \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_z} + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y}).$

5. Декілька гібридних орбіталей так орієнтуються у просторі, щоб їх витягнуті частини знаходились на максимальній відстані одна від одної. Отже суттєвою особливістю гібридизації є **напрявленість** гібридних орбіталей у просторі.

Приклад 17. Розташуйте у просторі дві sp гібридні орбіталі.

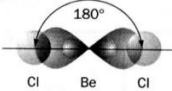
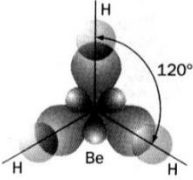
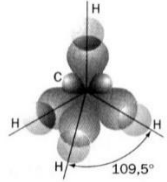
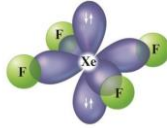


Розв'язання: якщо орбіталей дві, то максимальна відстань між ними буде тоді, коли вони розташовуються під кутом 180 градусів.



Для найбільш характерних типів гібридизації форми гібридних орбіталей та їх розташування у просторі наведено в таблиці 2.3

Таким чином в першу чергу саме гібридизація задає геометрію молекули і відповідає за їх симетрію, якщо координаційне число, число периферійних атомів і число гібридних орбіталей співпадає (таблиця 2.4).

Таблиця 2.3 – Форми гібридизації орбіталей і структурні формули молекул

Гібридизація	Розташування гібридних орбіталей	Молекулярна формула	Структурна формула	Валентний кут
sp		BeH_2	$H-B-H$	180°
sp^2		BH_3	$\begin{array}{c} H \\ \\ B \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \end{array}$	120°
sp^3		CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ C \\ / \quad \backslash \\ H \quad H \end{array}$	109.5°
		NH_3	$\begin{array}{c} \\ H-N-H \\ \\ H \end{array}$	107.3°
		H_2O	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ H-O-H \\ \\ \cdot\cdot \end{array}$	104.5°
dsp^2		XeF_4	$\begin{array}{c} F \quad F \\ \backslash \quad / \\ Xe \\ / \quad \backslash \\ F \quad F \end{array}$	90° 180°
sp^3d		PCl_5	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl-P-Cl \\ \\ Cl \end{array}$	90° 120° 180°
sp^3d		SF_6	$\begin{array}{c} F \\ \\ F-S-F \\ \\ F \end{array}$	90° 180°

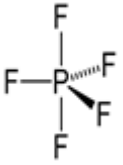
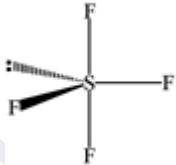

Слід відмітити, що у випадку коли число гібридних орбіталей більше за координаційне, частину гібридних орбіталей займають не поділені електрони, що також впливає на симетрію молекул.

Таблиця 2.4 – Типи симетрії молекул

Координаційне число	Тип гібридизації	Симетрія молекул (іонів)
2	sp, pd, sd, sd	лінійна кутова
3	sp ² , p ² d spd pd ²	трикутна симетрично трикутна тригонально пірамідальна
4	sp ³ , d ³ s, sp ³ d ² , p ³ d, pd ³ dsp ² , p ² d ²	тетраедрична викривлено тетраедрична квадратна
5	sp ³ d, d ³ sp d ² sp ² , d ⁴ s, pd ⁴ , p ³ d ² p ² d ³	тригональна біпіраміда тригональна піраміда п'ятикутник
6	sp ³ d ² d ⁴ sp, pd ⁵ p ³ d ³	октаедрична тригональна призма тригональна антипризма
8	d ⁴ sp ³	додекаедрична

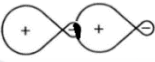
Приклад 18. Проаналізуйте можливу симетрію (геометрію) молекул PF₅, SF₄, IF₃, центральний атом в яких sp³ гібридизований.

Розв'язання:

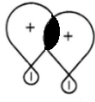
Молекула	Координаційне число	Число неподілених парелектронів	Структурна формула
PF ₅	5	0	
SF ₄	4	1	
IF ₃	3	2	

6. Таким чином на гібридних орбіталях можуть розташовуватись пари зв'язку та не поділені пари. Виникає питання, це відноситься до всіх видів зв'язку за типом перекриття орбіталей σ , π , δ чи ні?

Приклад 19. Проаналізуйте доцільність перекриття однієї р- і однієї sp-гібридної орбіталей при утворенні σ - і π -зв'язку.

Розв'язання: при утворенні σ -зв'язку орбіталі перекриваються вздовж лінії, що зв'язує ядра  і щільність перекриття більша ніж у

випадку перекриття двох р-орбіталей . При утворенні π -зв'язку

перекриття відбувається над і під лінією зв'язку . Асиметричність гібридної орбіталі призводить до того, що перекриття меншої її частиною при утворенні π -зв'язку просто не буде відбуватися. Для π -зв'язку перекриття негібридних орбіталей має перевагу перед гібридними.

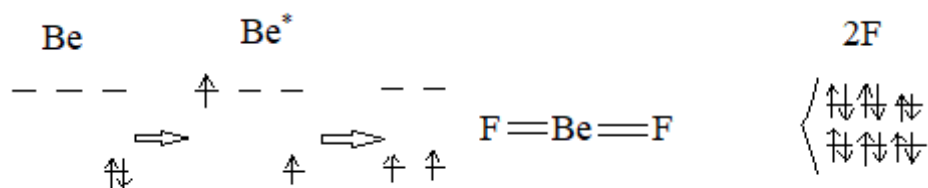
Таким чином центральний атом використовує гібридні орбіталі для утворення тільки σ -зв'язку і не використовує при утворенні π та δ зв'язків. Отже, у центрального атома гібридизації піддаються всі орбіталі з електронами крім тих що йдуть на утворення π та δ зв'язків зв'язків. Неправильно вважати що гібридизація визначається числом σ зв'язків тому, що на гібридних орбіталях можуть знаходитись неодилені електрони. Тільки для карбону в органічних сполуках, де він завжди чотирьох валентний, гібридизацію можна визначити числом сигма зв'язків: алкани – sp^3 4 σ зв'язки; алкени – sp^2 3 σ і 1 π зв'язки; алкіни – sp 2 σ і 2 π зв'язки та інші.

В цілому число різних зв'язків зв'язано з поняттям валентності, яке в методі ВЗ широко використовується. **Валентність** центрального атома - число зв'язків, які він утворює з периферійним[40]. Валентність периферійних атомів дорівнює валентності центрального поділений на число периферійних атомів[40]. Крім загальної валентності для центрального атома часто використовують поняття координаційної валентності. **Координаційна валентність** це число σ -зв'язків центрального атома з периферійними. У випадку бінарних сполук першого роду координаційна валентність співпадає з числом периферійних атомів. В координаційних сполуках периферійні атоми (ліганди) характеризується **дентатністю** - число σ -зв'язків лігандів з центральним атомом. Тоді координаційне число (валентність) центрального атома є сумою добутків числа лігандів на дентатність для всіх лігандів.

Приклад 20. Збуджений атом берилію може утворити 2 зв'язки за механізмом спарювання і 2 як акцептор за донорно-акцепторним механізмом. Два атоми фосфору можуть дати 2 зв'язки за рахунок неспарених електронів і 4 зв'язки як донор. Визначте валентності берилію та фтору, координаційне число берилію і намалюйте структурну формулу.

Розв'язання: 2 зв'язки берилій-фтор утворюється за механізмом спарювання, а 2 за донорно-акцепторним, в якому берилій акцептор, а фтор

донор пари електронів. Алгоритм утворення зв'язків можна представити схемою, в яку включено і гібридизацію.



Таким чином валентність Be =4, валентність F=4/2=2. Координаційне число Be дорівнює числу σ -зв'язків і дорівнює 2.

Приклад 21. В комплексних феррат-аніонах ліганд CN^- монодентатний, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – бідентатний, PO_4^{3-} - тридентатний. Визначте координаційне число центрального атома Fe^{3+} в комплексах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ і $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$

Розв'язання: к. ч. = Σ число лігандів помножене на дентатність ліганду

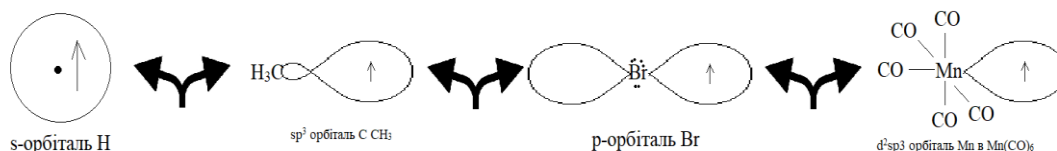
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ к.ч.= $6 \cdot 1=6$; $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ к.ч.= $3 \cdot 2=6$; $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$ к.ч.= $2 \cdot 3=6$.

Отже, координаційне число Fe^{3+} у всіх комплексах дорівнює шести.

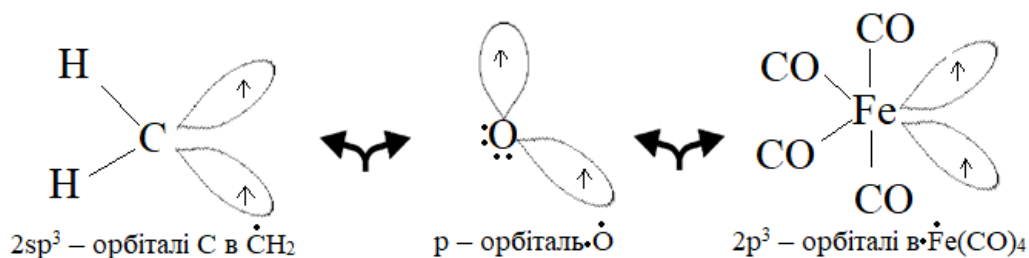
Таким чином використання цих шести положень гібридизації досить для пояснення симетрії, енергетики та виду зв'язків в гомоядерних молекулах. У випадку багатоядерних молекул в молекулі можна розглядати окремі одноядерні фрагменти за умови, що зв'язок між ними відомий.

8. Ще одним з положення в методі валентного зв'язку є **ізолабільність**, яка дозволяє знаходити симетрію в будові різних за класом, на перший погляд взагалі не схожих, молекул. Проте, якщо в таких молекулах фрагменти, в яких вищі за енергією орбіталі мають однакові симетрію та заселеність електронами, то такі фрагменти називають **ізолабільними**. Це дозволяє прогнозувати можливість синтезу невідомих молекул, будову яких можна описати ізолабільними фрагментами[45].

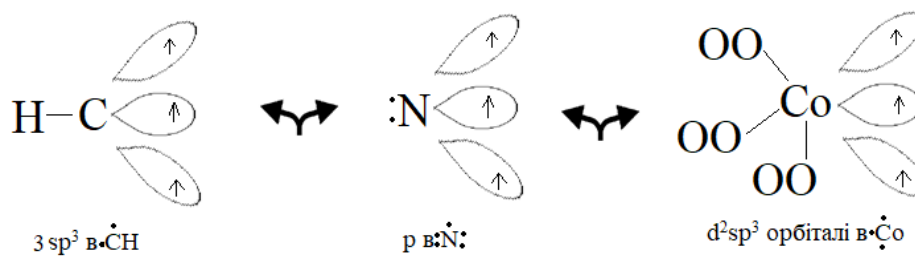
Існує ряд ізолабільних родин, три з яких буде розглянуто далі. Сімейство з електроном на одній орбіталі:



Двухорбітальне сімейство:



Трьохорбітальне сімейство:

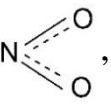
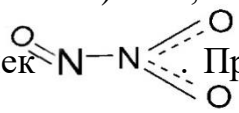
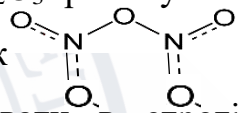


Скориставшись ізолобальністю можна передбачити утворення $O(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$, $Co(CO)_{12}$, $Co(CO_3)OH$.

Таким чином підготовлено лекційний матеріал, об'єм якого дозволяє використовувати його в різних варіантах:

- в повному обсязі для самостійної роботи або дистанційного навчання;
- для дистанційного навчання на платформі MOODLпісля доповнення його практичними завданнями;
- без великого числа прикладів він може бути прочитаний за дві академічні лекції, що відповідає часу, відведеного на це в програмі університетів;
- в курсі для нехімічних спеціальностей, якщо залишити тільки визначення та основні положення без конкретизацій;
- доквантовомеханічний період в лекціях курсу з історії хімії.

2.4. Алгоритм побудови структурної формули методом ВЗ

Даний алгоритм може бути використаний для зображення структурної формули моноядерної молекули, іона, радикала, або фрагмента багатоядерної молекули. За його допомогою можна з'ясувати структуру моноядерної частинки , $\bullet\text{N} = \text{O}$, її іонів $(\text{N} \equiv \text{O})^+$, $(\text{O} = \text{N} = \text{O})^+$ або, скориставшись фрагментами $\bullet\text{NO}$ і $\bullet\text{NO}_2$, утворити зв'язок молекул . При конструюванні багатоядерних молекул з фрагментів обов'язково треба знати яким чином поєднуються між собою фрагменти: безпосередньо центральними атомами фрагменту або ж містком з іншого атома, частіше за все оксигена, сульфура, галогена, що зв'язує центральні [46]. Так у N_2O_3 реалізується безпосередній зв'язок N-N, а у N_2O_5 через оксигеновий місток .

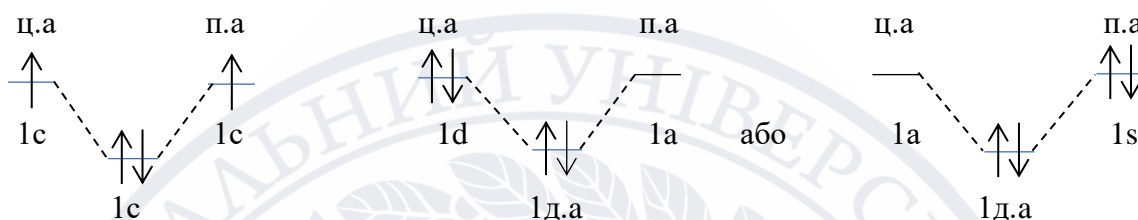
Алгоритм включає ряд операцій, які слід виконувати в строгій послідовності. Цю послідовність дій в алгоритмі, можна представити наступними етапами:

1. Треба зобразити електронно-графічну формулу центрального атома (далі ц.а), враховуючи тільки валентні орбіталі та електрони. Так в I періоді до них відноситься 1s-орбіталь, у II 2s2p, в III 3s3p3d, а в наступних nsnpnd або ns(n-1)dnp. В окремих випадках використовують (n-2)f – орбіталі. Якщо з'ясовується структурна формула аніона, то до периферійних атомів (п.а.) слід додати таке число електронів, що дорівнює заряду йона. Слід мати на увазі, що у випадку, коли п.а. є галоген, електрони слід додавати до центрального атома. Якщо треба зобразити структурну формулу катіону, то завжди від ц.а. відкривається таке число електронів, що дорівнює заряду катіона.

Загальне число зв'язків в молекулі задається числом орбіталей ц.а, а не п.а, тому у останніх можна не наводити s-орбіталі. От же число можливих зв'язків задається числом валентних орбіталей у ц.а і складає: 1(1s – одна орбіталь) – в I періоді, 4(2s – одна, 2p – 3 орбіталі) – в II періоді, 9(3s – одна, 3p – три, 3d – п'ять орбіталей) – в III періоді та 16(ns – одна, np – 3, nd – 5, nf –

7 орбіталей) в наступних періодах. Кожний центральний атом намагається утворити, по можливості, максимальне число зв'язків але за різних причин йому це не завжди вдається.

2. Треба встановити максимальне число зв'язків, що можуть утворити ц.а та п.а окремо. Для цього слід врахувати два можливих механізми утворення зв'язку: обмінний та донорно-акцепторний.



Один непарний електрон на орбіталі може дати одне спарювання і це позначається як 1с, два електрони на орбіталі це донор – 1д, а вільна орбіталь це акцептор – 1а. Сума $c + d + a$ і є максимальна можлива валентність ц.а, а для п.а це сумарна максимальна валентність мінус один (не враховано s-орбіталь). Майте на увазі, що вільні зовнішні nd-орбіталі не бувають акцепторами на відміну від внутрішніх (n-1)d,a в спарюванні вони можуть приймати участь.

3. Зробити однаковим число спарювань (с) у ц.а та п.а в результаті переводу атома у збуджений стан, що можна зробити двома способами: розпарити електрони (промотування); спарити електрони (спарювання). Способи реалізуються в наведненій нижче послідовності:

- збільшити число неспарених електронів у ц.а, якщо він має вільні орбіталі;
- якщо ц.а не має вільних орбітелей і розпарювання неможливе то доведеться виконати менш вигідну операцію і спарити електрони у п.а. Крім того, слід мати на увазі, що і промотування і спарювання змінює число неспарених електронів на два. Ось чому, якщо число спарювань у ц.а і п.а парно – парне або непарно – непарне, то урівняти число спарювань можливо, а якщо парно – непарне або непарно-парне, то урівняти неможливо, на один неспарений електрон більше повинно бути у ц.а і він так і залишиться з непарним електроном в молекулі.

4. Встановити загальне число зв'язків в молекулі, проаналізувавши число спарювань, донорів та акцепторів. Одне спарювання у ц.а і одне у п.а дають в молекулі одне спарювання один донор і один акцептор дають одну донорно-акцепторну взаємодію. Сума спарювань і донорно-акцепторних взаємодій і є загальне число зв'язків в молекулі.

5. Визначити число σ - і π -зв'язків. Для цього від загального числа атомів в молекулі віднімаємо одиницю і маємо число σ -зв'язків. Зрозуміло, що це число дорівнює числу периферійних атомів, але останнє співпадіння буває лише для гомоядерних молекул, тоді як перше справедливе і для багатоядерних молекул.

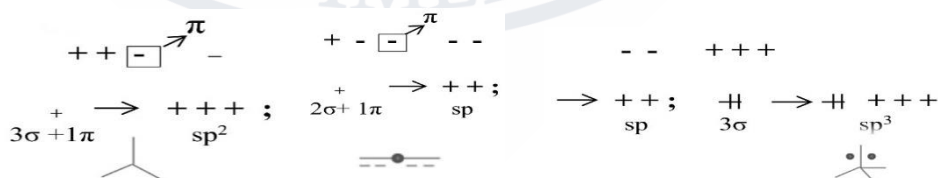
Приклад 1: порівняйте розраховане двома способами число σ -зв'язків в молекулах CH_4 та C_2H_5 .

Розв'язання: CH_4 : $n_\sigma = 5 - 1 = 4$, або зразу 4 по числу гідрогенів.

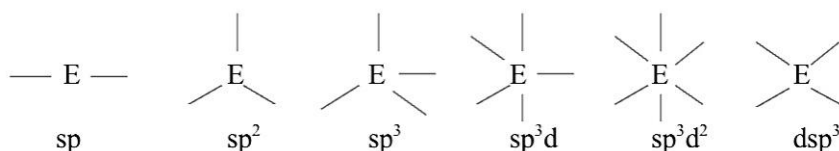
C_2H_5 : $n_\sigma = 7 - 1 = 6$, тоді як по числу гідрогенів 5, що не вірно.

6. Встановити тип гібридизації ц.а. В гібридизації приймають участь всі орбіталі з електронами, крім тих, що йдуть на утворення π -зв'язків. Слід враховувати, що останній утворюється після σ -тому на його утворення йдуть найгірші за енергією орбіталі ц.а., а до таких відносяться ті, що вищі за енергією, а серед них вільні. Після виключення орбіталей, що йдуть на π -зв'язки, всі що залишилися і мають електрони приймають участь в гібридизації.

Приклад 2: визначте гібридизацію центрального атома II періода, якщо він утворює $(3\sigma + 1\pi)$ і має 3e; $(2\sigma + 2\pi)$ і має 2e; (3σ) і має 5e.



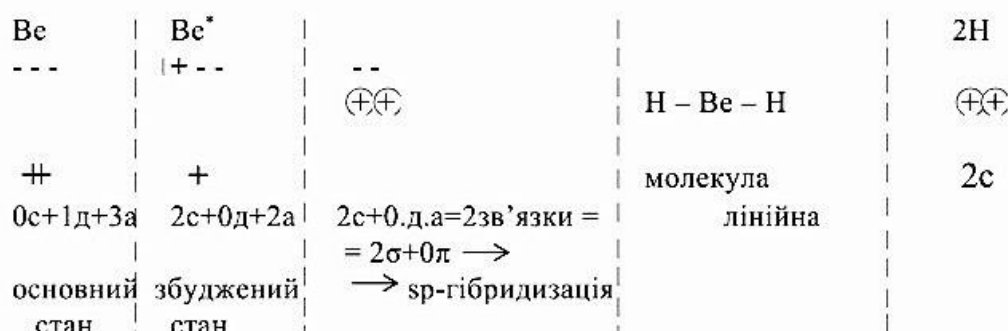
7. Намалювати структурну формулу молекули. Для цього від ц.а. рисками намалювати напрямки гібридних орбіталей [47]



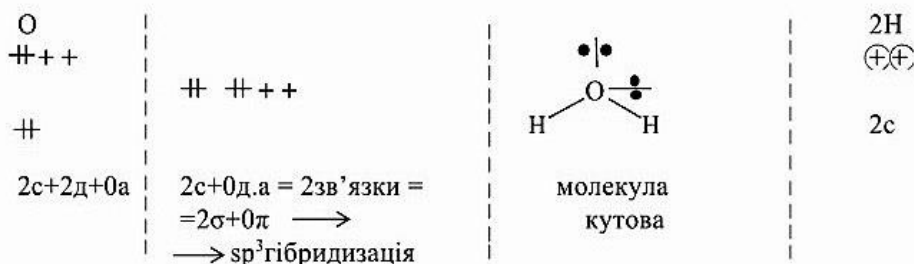
Гібридні орбіталі йдуть на утворення σ -зв'язків або несуть неподілені пари електронів. Для створення σ -зв'язку слід вибрати по одній орбіталі у ц.а. та п.а. і провести або спарювання або донорно-акцепторну взаємодію. Після σ -слід аналогічно утворити і π -зв'язки, маючи на увазі, що якщо число п.а. і π -зв'язків однакове, то вони локалізовані (сплошна риска), а якщо число п.а. більше за число π -зв'язків то вони делокалізовані (пунктир з трьох рисочок - - -). У випадку наявності делокалізованого зв'язку молекула, що його має, відноситься до резонансного гібриду.

Приклад 4. Порівняйте будову BeH_2 і H_2O .

Розв'язання: треба намалювати структурні формули цих молекул, виконавши операції з Алгоритму ВЗ.



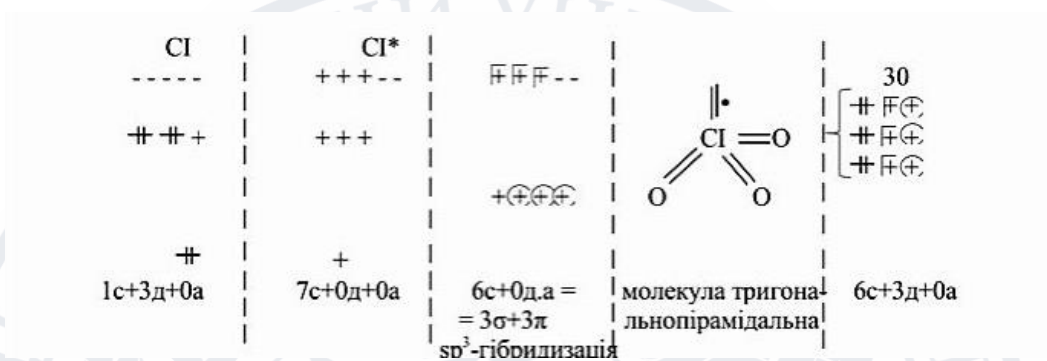
1. У ц.а. Be є валентні s- і p-орбіталі (II період)
2. У Be є вільні p-орбіталі, на які промотують електрон.
3. Вільні орбіталі в гібридизації не приймають участь.



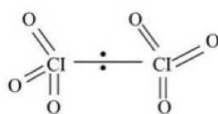
1. У ц.а. O валентні s і p-орбіталі.
2. На гібридних sp орбіталах знаходять 2 неподілені пари електронів.

Приклад 5. Намалюйте структурну формулу оксиду ClO_3 та поясніть його існування за с.у. у вигляді димеру Cl_2O_6 .

Розв'язання: 1. Хлор – елемент III періоду, тому у нього валентними будуть орбіталі $3s$, $3p$ і $3d$, а вільні d -орбіталі не бувають акцепторами.
2. У випадку непарно-парного числа електронів ($1s$ у Cl – $6s$ у O), при збудженні Cl у нього повинно бути не одне спарювання більше ніж у O ($7s$ Cl – $6s$ у O).



- Утворенням σ -зв'язку показано колом, а π -зв'язку квадратом.
- За рахунок неспарених електронів з мономерів може утворитися димер.



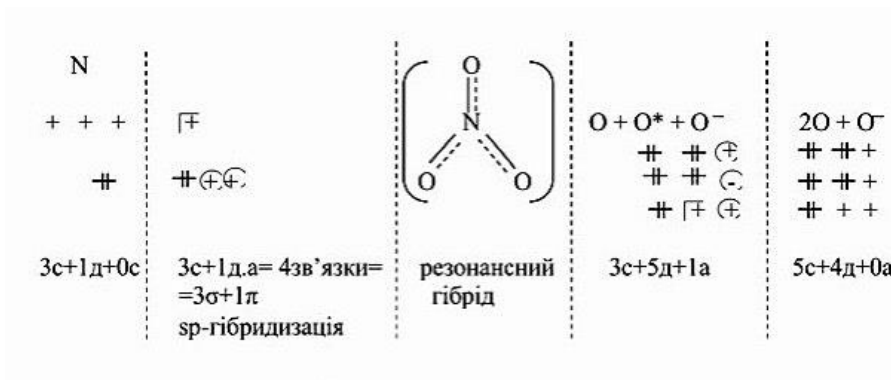
Приклад 6. Методом ВЗ визначте можливу будову N_2O .

Розв'язання:

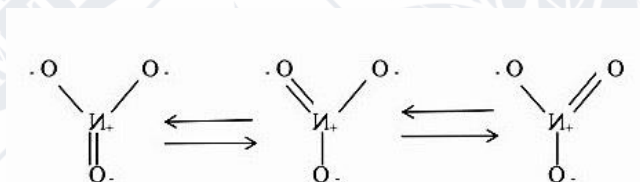
- Центральним атомом буде більш електроодатний атом N .
- У N неможливо збільшити число спарювань, тому збуджувати доведеться периферійні атоми, зменшивши число неспарених електронів спарюванням.
- В першому варіанті електрони спарюють у N , а в другому – в O .
- Виникає дві можливі резонансні будови, з яких можна запропонувати резонансний гібрид $\text{N}\equiv\text{N}^{\ominus}\text{O}^{\oplus}$.

Приклад 7. Визначте структурну формулу NO_3^- .

Розв'язання:

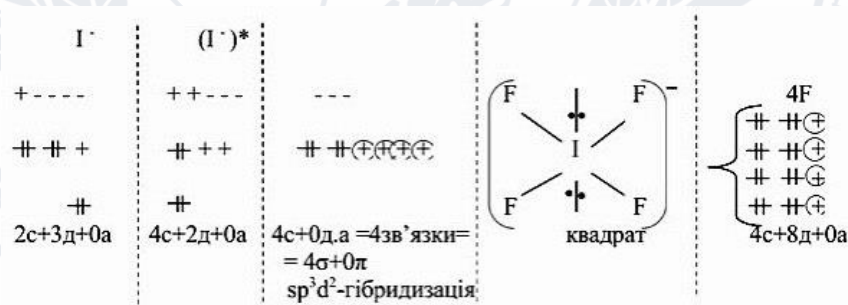


- Щоб врахувати заряд аніона електрон слід додати периферійному атому O.
- У периферійного атома O спарюють електрон, тому що промотування у N неможливо (відсутні вільні орбіталі).
- Можливі три резонансні структури, тому що на три периферійних атоми O припадає тільки 1π-зв'язок.



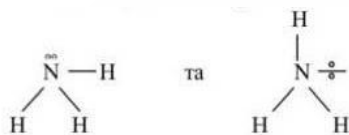
Приклад 8. Наведіть структурну формулу IF_4^- .

Розв'язання:



- Електрон, що задає заряд аніону, слід додати до центрального атома, тому що периферійні відносяться до галогенів.
- Щоб урівняти число спарювань треба промотувати один електрон у йода на d-орбіталь і врахувати, що I не буває акцептором..
- Кути F-I-F при sp³d² гібридизації різні (90° та 180°), тому, згідно принципу ВВЕП (Гіллеспі), фтори спочатку займають позиції з кутами F-I-F 180° (найбільша відстань між фторами)

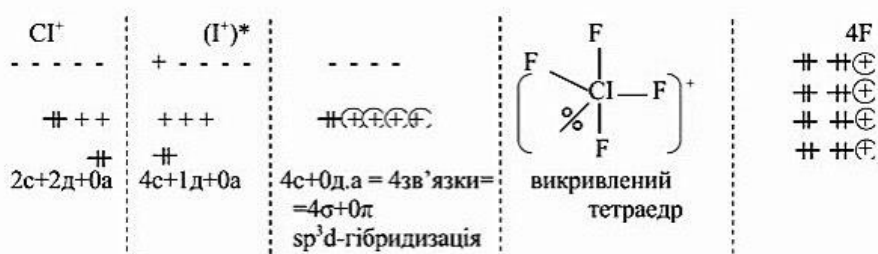
8. В молекулах при різних гібридизаціях центрального атома можуть утворюватися або різні або однакові валентні кути п.а.-ц.а.-п.а. Для гібридизації sp (кути 180°), sp^2 (3 кути 120°) та sp^3 (4 кути $109,5^\circ$) всі кути однакові і послідовність утворення гібридними орбітальми σ -зв'язків неважлива (рекомендація утворювати зв'язок знизу при sp^3 -гібридизації лише для більшої наглядності, щоб не сплутати тригональну піраміду з



трикутником:

.У випадку гібридизацій з d -орбітальми валентні кути різні: dsp^3 ($120^\circ, 90^\circ, 180^\circ$); dsp^2 ($90^\circ, 180^\circ$); d^2sp^3 ($90^\circ, 180^\circ$). Тому, згідно методу ВВЕР (метод Гіллеспі) спочатку утворюються зв'язки з кутами 180° (найбільша відстань між парами зв'язку), а потім з іншими кутами.

Приклад 9. Розставте чотири F навколо Cl, якщо гібридизація останнього sp^3d .



1.У центрального атома (Cl) на один електрон стає більше за рахунок заряду катіону ClF_4^+ ..

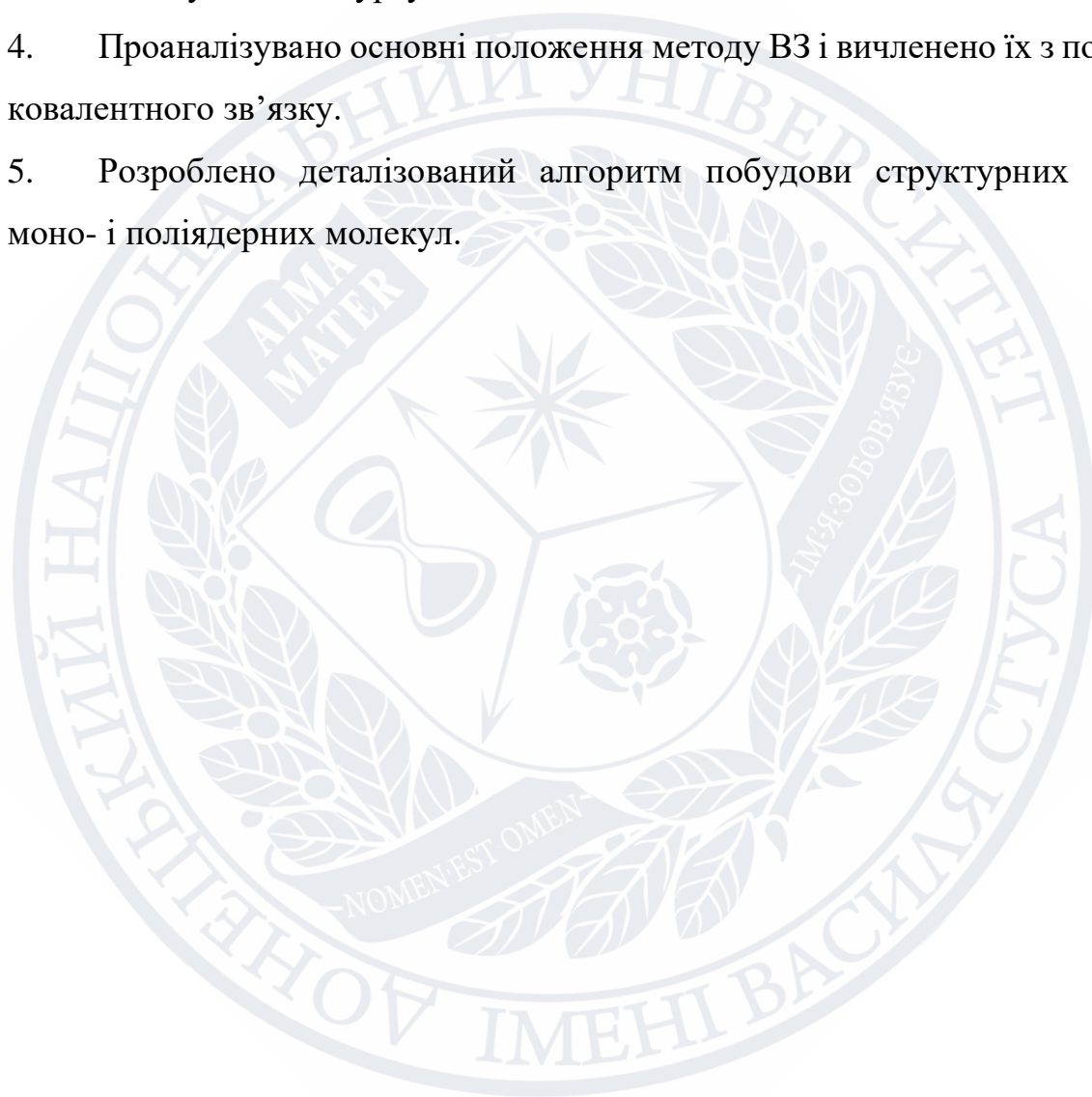
2.Промотування електрона у Cl на вільну d -орбіталь (інші d -орбіталі – не акцептори)

3.Перші 2F утворюють кут F-Cl -F 180° , а 2 інших кути: 4F-Cl -F 90° і 1F-Cl -F 60° . В результаті маємо викривлений тетраедр.

Отже катіон і аніон складу AB_4 мають різну конфігурацію: аніон – квадрат (sp^3d -гібридизація), а катіон – викривлений тетраедр (sp^3d^2 -гібридизація).

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто еволюцію теорій хімічного зв'язку. Показано роль доелектронних теорій і трансформацію основних понять.
2. Продемонстровано, що метод ВЗ базується на теорії Льюїса.
3. Розроблено лекцію Метод ВЗ в розділі Хімічний зв'язок в курсі Загальна хімія для студентів 1 курсу.
4. Проаналізувано основні положення методу ВЗ і вичленено їх з положень ковалентного зв'язку.
5. Розроблено деталізований алгоритм побудови структурних формул моно- і полімерних молекул.



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. - 4-е изд., испр. - М.: Высшая школа, Изд. центр "Академия", 2001. - 743 с.
2. Агеева Л.Д. Общая и неорганическая химия. Ч. 1. Общая химия: Учебное пособие. - Северск: Изд. СГТА, 2007, 113 с.
3. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. Том 1. М: Мир, 2004. - 679с.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Перевод с английского д-ра хим. наук, проф. Ю.А. Устынюка. — М.: Мир, 1979. — 680с.
5. Young S.M., Vining W.J., Day R., Botch B. General Chemistry: Atoms First. Boston: Cengage Learning, 2018. — 898 p.
6. Gallup Gordon A. Valence Bond Methods. Theory and applications Cambridge University Press. 2003. - 238 p.
7. Гутенев М.С., Иванова Н.И. Химия. Электронная структура атома и химическая связь Учебное пособие по неорганической химии для технических вузов. — Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета. 2015. — 116 с.
8. Боос Г.А., Амиров Р.Р., Бычкова Т.И. и др. Учебное пособие по общей и неорганической химии для самостоятельной работы студентов. Часть I. Общая химия. Казанский (Приволжский) федеральный университет. — Казань: 2011. — 141 с.
9. Атрахимович Г.Э. и др. Общая химия. Учебно-тренировочные материалы. Учебно-методическое пособие. — 12-е издание. — Минск: БГМУ, 2018. — 154с.
10. Булавін В.І., Школьнікова Т.В., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Крамаренко А.В., Волобуєв М.М., Степанова І.І., Рищенко І.М., Русинов О.І., Мельник Т.В., Асєєва І.В. Загальна хімія. Навчальний посібник. — 2-ге вид., перероб. та допов. — Харків: Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" (НТУ "ХПІ"), 2019. — 376 с.

11. Боднарюк Ф.М. Загальна і неорганічна хімія. Частина I (загальнотеоретична). Навчальний посібник. – Рівне : НУВГП, 2004. – 241 с.
12. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Общая химия. XXI век. 2-уровневое учебное пособие. — Санкт-Петербург, ХИМИЗДАТ, 2011. — 328 с.
13. Пресс И.А. Строение вещества: Учебное пособие. - СПб.: СЗТУ, 2004. - 150с.
14. Левченков С.И. Краткий очерк истории химии. -Ростов Н/Д: Изд-во Рост. Ун-та, 2006, 112с.
15. Миттова И.Я.,Самойлов А.М. История химии с древнейших времен до конца XX века. Т.1. -Долгопрудный: ИД Интеллект, 2009, 416с.
16. Зефиров С.Н. Краткий курс истории и методологии химии. -М.: Анабасис, 2007, 140с.
17. Всеобщая история химии. История классической органической химии.- М.: Наука, 1992, 444с.
18. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии.-М.: Академия, 2007, 464с.
19. Hunt, D. M.; Dulai, K. S.; Bowmaker, J. K.; Mollon, J. D. The Chemistry of John Dalton's Color Blindness // Science. — 1995. — Vol. 267, no. 5200. — P. 8.
20. C. L. Berthollet. Recherches sur la lois de l'affinite. Paris, An. 9 [1801].
- 21.. C. L. Berthollet. Essai de Statique chimique Part. 1 et 2. Paris. An. 11 [1803]. 984—988.
22. *Partington J. R.* A history of chemistry, v. 4, L., 1964.
23. Жерар Ш. Введение к изучению химии по унитарной системе Шарля Жерара. СПб., 1859, с. 1—2.
24. Картмелл, Фоулс. Валентность и строение молекул.-М.: Химия, 1979. 360 с.
25. Нечепоренко Л.С. Подоляк Я.В., Пасынок В.Г. Классическая педагогика. – Харьков: Основа, 1998. – 420 с.

26. Архангельский С.И. Учебный процесс в высшей школе, его закономерные основы и методы. – Москва: Высшая школа, 2000. – 368с
27. Ортинский В.Л. Педагогіка вищої школи: Навч. посіб.– К.: Центр учбової літератури, 2009. – 472 с.
28. Образцов, П.И. Информационно-технологическое обеспечение учебного процесса в вузе // Высшее образование. 2001. – № 6. – С. 46–51.
29. Models of molecular geometry, Gillespie R. J., Robinson E.A. Chem. Soc. Rev., 2005, 34, 3 A spectroscopic determination of the bond length of the LiOLi molecule: Strong ionic bonding, D. Bellert.
30. Гиллеспи Р. Геометрия молекул / Пер. с англ. Е. З. Засорина и В. С. Мاستрюкова, под ред. Ю. А. Пентина. — М.: Мир, 1975. — 278 с.
31. Н. Breckenridge, J. Chem. Phys. 114, 2871 (2001); 96—407.
32. PAC, 1994, 66, 1077. (Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)) on page 1135W.
33. Lewis G. N. The Atom and the Molecule. — “J. Amer. Chem. Soc.”, 1916, v. 38, p. 762—785.
34. Langmuir I. The arrangement of electrons in atom and molecules. — “J. Amer. Chem. Soc.”, 1919, v. 41, p. 868–934.
35. Гиллеспи Р., Харгитгаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. — М.: Мир, 1992. — 292 с.
36. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. Учебное издание.— М.: Мир, 2001.— 532 с.
37. Коулсон Ч. Валентность — М.: Мир, 1965 г., — 425 с.
38. Шредингер Э. Избранные труды по квантовой механике. М., "Наука", 1976. - 422с.
39. Юхновський І. Р., Козловський М. П Основи квантової механіки. — К. : Либідь, 2002. — 392 с.
40. Марел Дж., Кеттл Дж. Теория валентности. М.: Мир. - 1968. – 405 с.

41. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высш. школа. – 1979. – 405 с.
42. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир,- 2001.- 532 с.
43. Бердетт Дж. Химическая связь. М.: Бинوم. Лаборатория знаний,- 2008.- 248 с.
44. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир,- 1980. - 384 с.
45. R. Hoffmann. Building bridges between inorganic and organic chemistry // *Angew. Chem.* 1982. В. 21. S. 711-724.
46. M.V.Potz, M.Ferbinteanu, F.Cimpoesu. *Structural Chemistry. Principles, Method and Case Studies.* Springer, -2018,- 802p.
47. Ulrich Muller. *Inorganic Structural Chemistry.* John Wiley Sons, Ltd.,-2006,- 280p.

