

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

С.Ю.Лебедєв

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

З КУРСУ “ФІЗИЧНА ХІМІЯ”

*для студентів напряму підготовки 0908 спеціальності
7.090220 денної та заочної форм навчання*

ЧАСТИНА IV

“БУДОВА РЕЧОВИНИ”

СУМЫ ИЗД-ВО СУМГУ 2004

ЛЕКЦІЯ 1

БУДОВА АТОМА

Історичні відомості про будову атома

Перші відомості про складну будову атома були отримані під час вивчення процесів проходження електричного струму через рідини і гази. У тридцятих роках XIX століття англійський фізик М.Фарадей довів, що заряджені часточки (іони) у розплавах або розчинах здатні переносити не довільні, а чітко визначені порції електрики, кратні найменшій з них. Уже ці досліди наводили на думку, що електрика існує у вигляді окремих одиничних зарядів. Відкриття електрона, катодних променів і радіоактивності підтвердило пропозицію про складну структуру атома.

Перші моделі будови атома базувалися на уявленнях класичної механіки. Одну з них запропонував англійський фізик Дж. Томсон у 1904 році. Він запропонував, що атом є позитивно зарядженою сферичною частинкою, усередині якої розподілені електрони, що компенсують позитивний заряд цієї частинки («пудинг» Томсона). Хоча ця модель і пояснювала деякі експериментальні факти (утворення іонів, електроліз), вона мала великий недолік. Чому власне атом існує, якщо він побудований відповідно до такої моделі? Адже електрони і позитивно заряджена сфера діють один на одного за законом Кулона й атом повинен у такому випадку розвалитися.

У 1911 році англійський фізик Е.Резерфорд опублікував результати своєї багаторічної праці з вивчення проходження α -частинок через речовину. Згідно з «планетарною» моделлю Резерфорда в центрі атома перебуває дуже мале за розмірами ($r_{\text{ат}} \approx 10^{-13}$ см) позитивно заряджене ядро, у якому зосереджена практично вся маса

атома, а довкола нього на значній відстані ($r_{\text{ат}} \approx 10^{-8}$ см) обертаються електрони. Число електронів таке, що атом у цілому електронейтральний.

Планетарна модель будови атома виявилася дуже наочною і корисною для пояснення експериментальних даних. Але ця модель відразу ж виявила і свої недоліки. Зокрема, електрон, рухаючись навколо ядра з прискоренням (тому що на нього діє доцентрова сила), повинен би був відповідно до електромагнітної теорії безупинно випромінювати енергію. Втрачаючи свою енергію, електрон повинен би був рухатися навколо ядра «по спіралі» і зрештою неминуче «упасти» на ядро. Однак експериментальні спостереження показали, що атом стійкий. Звідси випливає, що теорія Резерфорда в чомусь помилкова.

У 1913 році геніальний датський фізик Нільс Бор запропонував свою теорію будови атома. При цьому Бор не відкидав цілком застарілі уявлення про будову атома, як і Резерфорд, він вважав, що електрони рухаються навколо ядра. Суть теорії Бора може бути стисло сформульована у вигляді двох постулатів.

1 Електрон обертається навколо ядра не по довільним, а по строго фіксованим (стаціонарним) круговим орбітам. При переміщенні по цих орбітах електрон не випромінює і не поглинає енергію.

2 Випромінювання ж або поглинання енергії відбувається при переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

Теорія Бора задовільно описувала атом водню, але для більш складних атомів вона давала лише якісний опис. Крім того, як стало відомо пізніше, електрони в атомах рухаються не по круговим, а по більш складним траєкторіям. Крім недоліків, властивих теорії Резерфорда, у теорії з'являлася

неоднозначність в описі руху електрона (рух по орбіті і рух при переході з однієї орбіти на іншу).

Заслуга Бора полягає у тому, що він уточнив теорію Резерфорда теорією квантів Планка (Бор пояснив походження лінійчастих спектрів випускання атомів).

На зміну описаним теоріям, що базуються на законах класичної механіки, з'явилася нова теорія будови атома – квантова теорія, що враховує хвильові властивості електрона.

Основи квантової теорії будови атома **Двоїста природа електрона**

В основу сучасної теорії будови атома покладено уявлення про двоїсту природу мікрочастинок і, зокрема, електронів. Виявляється електрони можуть поводитися і як частинки, і як хвилі – одночасно мають і корпускулярні, і хвильові властивості.

Вперше аналогічна двоїста природа була встановлена для світла. Відповідно до рівняння Планка енергія і частота світла пов'язані між собою співвідношенням $E = h\nu$. Масу фотона можна обчислити за рівнянням Ейнштейна, що встановлює еквівалентність маси та енергії:

$$E = m_{\gamma} c^2.$$

Комбінуючи ці два рівняння, одержуємо

$$\lambda_{\gamma} = h/m_{\gamma}c,$$

де λ_{γ} – довжина світлової хвилі; h – постійна Планка; m_{γ} – маса фотона; c – швидкість світла.

У 1924 році французький вчений Луї де Бройль припустив, що рух будь-якої мікрочастинки і, зокрема, електрона описується аналогічним рівнянням

$$\lambda_e = h/m_e v_e,$$

де індекс e характеризує електрон.

Пропозиція де Бройля незабаром була підтверджена експериментально. У 1927 році було відкрито явище дифракції електронів. Виявилось, що під час проходження електронів через кристалічні ґратки металів на фотопластинці спостерігається така ж дифракційна картинка, як і при проходженні світла. Таким чином, двоїста корпускулярно-хвильова природа електронів є надійно встановленим експериментальним фактом.

Лінійчастий спектр атомів водню

Щоб зрозуміти будову атома, ми розглянемо найпростішу систему – атом водню. Атоми водню утворюються при електричному розряді в газоподібному стані. Наявність атомів водню можна встановити за випромінюванням, що випускається ними. Отже, виявилось, що відмінністю, наприклад, від суцільного спектра світла в спектрі випущення атома водню у видимій області є смуги тільки визначених кольорів. Утвориться **лінійчастий** спектр (рис.1).

Якщо скористатися виразом $E = h\nu$, то це означає, що атом водню може випромінювати у вигляді квантів світла лише деякі визначені кількості енергії. З позицій класичної фізики ці результати були зовсім не пояснені. І тільки завдяки відкриттю де Бройля усе стало на свої місця.



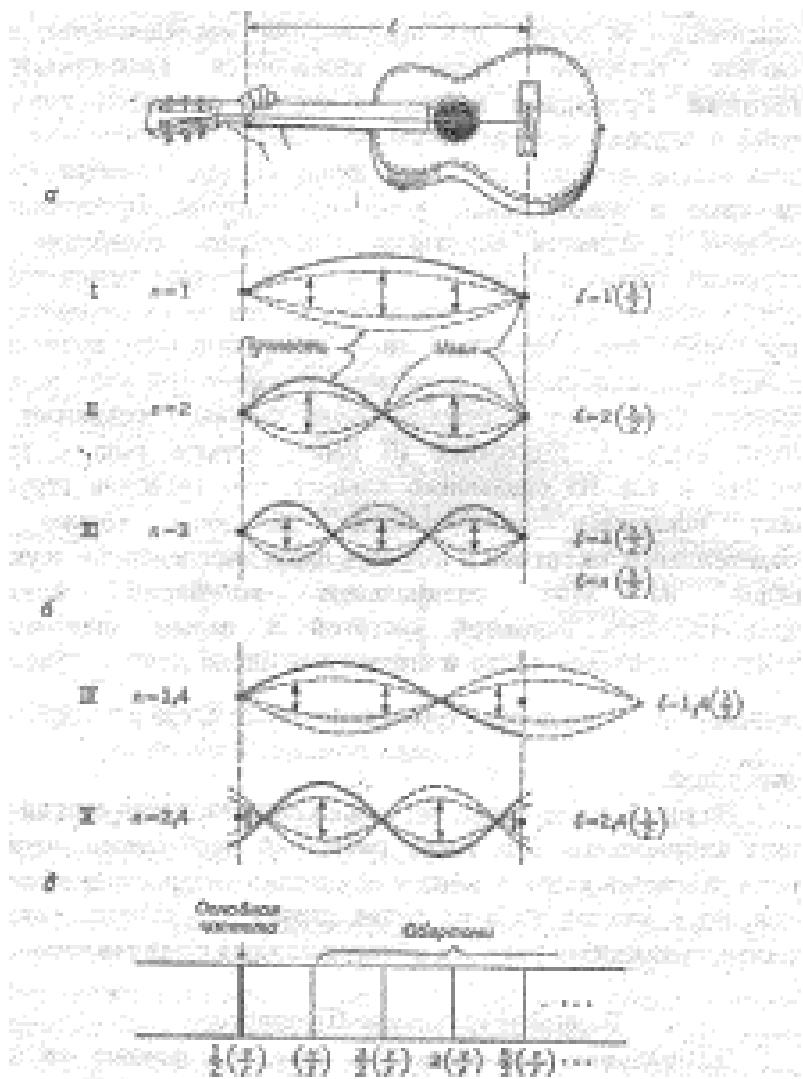
Рисунок 1 – Спектр випущення атома водню у видимій області

Для того щоб краще зрозуміти чому атом має лінійчастий спектр, розглянемо «хвильові властивості» іншої

фізичної системи – коливної струни. Її тон гармоніює з музикою атома. Якщо торкнутися гітарну струну, залунає звук визначеної висоти і тембру. Якщо струну притиснути до одного з ладів, змінивши тим самим її ефективну довжину, висота звуку зміниться. У цьому прикладі можна побачити елементи квантової механіки і сутність стаціонарних станів у атомі.

Розглядаючи більш докладно коливання струни, ми можемо побачити, що є тільки дві точки, у яких струна нерухома, – її кінці. Ці обмеження, що накладаються на рух гітарної струни, називаються **граничними умовами**. Границями в даному випадку є кінці струни, а умова полягає в тому, що зсув струни на її кінцях завжди повинен дорівнювати нулю. На рис. 2 зображені можливі і неможливі коливання струни. Найпростіше коливання I є основним. Наступне коливання II перетворює струну в синусоїду. Усі точки струни зміщуються, однак у центрі зсуву немає ніколи. Ця точка називається вузлом. Зрозуміло, що коливання I має два вузли й одну пучність (максимальний зсув), коливання II має три вузли і дві пучності. Для цього коливання довжина струни I збігається з довжиною хвилі λ .

Колівання III має чотири вузли і три пучності тощо. Із зазначеного випливає, що гітарна струна може робити коливальні рухи тільки з визначеними частотами і видавати лише визначені звуки. Кожне з цих спеціальних коливань можна охарактеризувати основною частотою і цілим квантовим числом n . Квантове число n визначає число довжин напівхвиль, що укладаються на довжині струни



Частота звуку, цикл/а

Рисунок 2 – Дозволені (а) і заборонені (б) коливання струни і спектр, що відповідає цим коливанням (в)

λ
l: l = n($\frac{\lambda}{2}$), де n = 1, 2, 3, ... – цілі числа.

На рис. 2 зображено кілька випадків, коли струна не може вібрувати. Для таких зсувів необхідно, щоб струна рухалася вгору і вниз біля основи гітари або поблизу ладів, але в кожній з цих точок струна закріплена. Таким чином, **граничні умови обумовлюють квантування.**

Хвильове рівняння Шредінгера

Е. Шредінгер зіставив уже відомі факти: те, що атом водню дає лінійчастий спектр (подібно до струни) і що електрон здатний до дифракції (подібно до хвилі). Він дійшов висновку, що рівняння руху електрона повинне бути рівнянням хвильового типу з граничними умовами, що визначають можливі значення енергії. На відміну від одновимірного руху гітарної струни рух електрона в атомі відбувається в тривимірному просторі, що ускладнює його математичний опис.

Класичне рівняння руху узгоджувалося з таким підходом. Його можна описати, взявши енергію електрона як суму потенційної (V) і кінетичної (T) енергій:

$$E = T + V.$$

Кінетична енергія дорівнює $\frac{1}{2} mv^2$. Потенційна енергія є електростатичною енергією електрона, що випробує притягання до протона, який перебуває на деякій відстані r: $V = -e^2/r$. Отже,

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - e^2/r.$$

Щоб одержати рівняння в імпульсній формі, як це трактував Бор, замінимо добуток mv на p :

$$E = \frac{1}{2} p^2/m - e^2/r.$$

Шредінгер вважав, що це ще не хвильове рівняння. Проте він знайшов спосіб одержати з цього рівняння класичний

імпульс \mathbf{p} математичним оператором (оператор – це просто вказівка, як провести деяку математичну операцію над деякою математичною величиною). Зрозуміло, був обраний такий оператор, що перетворив би записане рівняння у хвильове:

$$\mathbf{P} = \hbar/2\pi i (\partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z).$$

Крім того, треба буде «винайти» деяку функцію, щоб оператору було на що діяти. Шредінгер назвав її хвильовою функцією і позначив буквою ψ (псі). Підсумкове хвильове рівняння буде мати вигляд

$$E\psi = [-\hbar^2/8\pi^2 m(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) - e^2/r]\psi.$$

Тепер потрібно визначити граничні умови, адже лінійчастий спектр отримується через них. Керуючись тільки фізичним змістом, Шредінгер встановив, що граничними умовами, що накладаються на хвильову функцію, є:

- 1) у нескінченності ψ повинна дорівнювати нулю;
- 2) функція ψ повинна бути безперервною;
- 3) функція ψ повинна бути однозначно визначена в будь-якій точці простору.

При розв'язанні хвильового рівняння можна одержати дві величини, які нас цікавлять: E – дозволені рівні енергії атома або молекули і для кожного такого рівня функцію просторових координат електрона (хвильову функцію) – ψ . Цікаво, що хвильова функція не містить ніякої інформації про траєкторію руху електрона. Фактично в мікросвіті саме поняття «траєкторія електрона» у атомі або молекулі втратило зміст. Замість нього функція ψ або, точніше, її квадрат ψ^2 дозволяє визначити тільки імовірність перебування електрона в даному об'ємі. Там, де значення ψ^2 велике, велика й імовірність перебування електрона. Де ψ^2 мале, електрон буває рідко. На вузловій поверхні значення ψ^2 дорівнює нулю – там електрона ніколи не буває. На рис. 3

наведена ймовірна картина руху електрона поблизу протона в атомі водню.

Внутрішня лінія, найближча до ядра, оточує область, у якій є 10% імовірності перебування електрона. Наступна крива відповідає області з імовірністю надходження електрона 50%. Нарешті, усередині зовнішньої кривої імовірність перебування електрона складає 90%. Наведені криві дають деякі зведення про величину самого атома. Очевидно, що ця величина визначена не чітко – атом не має чітких границь.

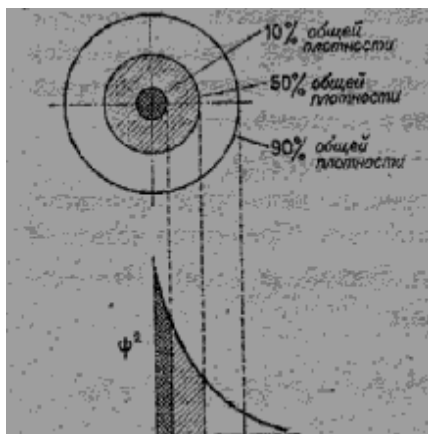


Рисунок 3 – Розподілення електронної щільності в атомі водню

Можна уявити, що розмір атома збігається з областю 50%. Деякі дослідники віддають перевагу області 90% на тій підставі, що поза цим об'ємом електрон перебуває лише 10% усього часу. Таким чином, у квантово-механічному описі атома:

- траєкторія електрона абсолютно не визначена;
- положення електрона відоме тільки з діаграми імовірності;
- хоча положення електрона в будь-який момент часу і невідоме, все-таки він перебуває в якійсь точці; не слід уявляти собі електрон розпиленням у деяку

- «хмару» з розподілом заряду відповідно до функції імовірності;
- діаграма імовірності показує, що атом не має границь, він простягається в нескінченність.

Квантові числа

Хвильове рівняння Шредінгера для атома водню описує електрон як хвилю в трьох вимірах. Природно, що для повної характеристики кожного стану енергії атома водню необхідний набір із трьох цілих чисел. Ці величини називаються квантовими числами (згадаємо, що для опису одновимірного руху гітарної струни досить одного квантового числа). Кожен набір квантових чисел відповідає одній з можливих енергій атома, а також картині розподілу імовірності, за якою можна робити висновок про положення електрона. Таку (імовірність) картину розподілу електронної щільності вчені називають **орбітальною**. Однак потрібно пам'ятати, що цей термін не містить ніякої інформації про траєкторію руху електрона.

Три квантових числа, що визначають кожну конкретну орбіталь, позначаються латинськими буквами **n**, **l**, **m**. Перше з них – **n** – найбільш важливе. Воно називається **головним** квантовим числом, може набувати будь-які цілі значення: 1, 2, 3, 4 тощо, збігається з номером квантового рівня і визначає його енергію. Для атома водню можна записати

$$E_n = -R Z^2 / n^2,$$

де $R = 1314$ кДж/моль – константа; Z – заряд ядра (+1 для атома водню); n – головне квантове число.

Просторові характеристики орбіталі визначаються двома квантовими числами – головним **n** і **орбітальним l**. Наприклад, у квантовій механіці середня відстань r_{cp} електронного ядра визначається як

$$R_{cp} = a n^2 / Z^2 [3/2 - l(l+1)/2n^2],$$

де $a = 5,29 \cdot 10^{-11}$ м – перший борівський радіус.

Орбітальне квантове число характеризує форму орбіталі, воно може набувати цілочислові значення в інтервалі від 0 до $(n - 1)$. Так, при $n = 1$ l може дорівнювати тільки нулю, при $n = 2$ l може набувати два значення – 0 і 1, при $n = 3$ – три значення – 0, 1, 2 і т.д. Прийнято орбіталі з $l = 0$ називати **s** – орбіталями, з $l = 1$ – **p** – орбіталями, з $l = 2$ – **d** – орбіталями, з $l = 3$ – **f** – орбіталями тощо. На рис. 4 показані орбіталі з $n = 2$.

Таким чином, на першому квантовому рівні ($n = 1$) електрони можуть перебувати тільки в s-стані, на другому ($n = 2$) у s- і p-станах, на третьому ($n = 3$) – у s-, p- і d-станах, на четвертому ($n = 4$) – у s-, p-, d- і f-станах.

На рис. 4 зображені три різні p-орбіталі, витягнуті уздовж трьох координатних осей – **p_x**, **p_y**, **p_z**. Ці три орбіталі відрізняються одна від одної значенням третього квантового числа **m**. Воно називається **магнітним** квантовим числом і визначається орієнтацією орбіталі в просторі. Магнітне квантове число може набувати всі цілочислові значення від $+l$ до $-l$, а також 0.

Наприклад, при $l = 1$ m може набувати три значення: $+1$, 0 , -1 ; при $l = 0$ $m = 0$ і т.д. Кількість значень магнітного квантового числа залежить від значення орбітального квантового числа. При фіксованому значенні l може бути $2l + 1$ орбіталей, що мають різні значення m . Звідси s-стану ($l = 0$) відповідає одна орбіталь, p-стану ($l = 1$) – три орбіталі, d-стану ($l = 2$) – п'ять орбіталей і f – стану ($l = 3$) – сім орбіталей.

Рисунок 4 – Форма та орієнтація орбіталей з $n = 2$

Слід зазначити, що три, описані вище, квантових числа характеризують як електронні орбіталі, так і електрони, які на них розміщені. Вивчення тонкої структури атомних спектрів показало, що два електрони, що мають однакові значення n , l і m (однакові енергії, однакові форми орбіталей і однакову їх орієнтацію), можуть відрізнитися деякою особливою магнітною властивістю. Ці два електрони обертаються навколо своєї осі в різних напрямках, що характеризуються величиною, яка одержала назву «спін». Спін електрона може набувати два протилежних значення. Відповідно до цього було введено четверте квантове число S – **спінове** квантове число, що може набувати тільки два значення: $+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$.

Принцип Паулі

У 1925 році Вольфгангом Паулі був сформульований такий принцип:

в атомі не може бути двох електронів, що мають однаковий набір чотирьох квантових чисел.

Іншими словами, даними значеннями квантових чисел n , l , m і s може характеризуватися тільки один електрон. Для іншого електрона в атомі повинне бути інше значення хоча б одного з квантових чисел. З принципу Паулі безпосередньо випливає, що на одній орбіталі (кожній) може знаходитися не більше двох електронів, що будуть відрізнятися один від одного значеннями спінового квантового числа.

Принцип Паулі дозволяє установити максимальну місткість енергетичних підрівнів і рівнів (табл. 1).

Таблиця 1 – Квантовий стан електронів, ємність енергетичних рівнів і підрівнів

| Рівень | Підрівень | | Можливе значення магнітного квантового числа | Кількість орбіталей | | Максимальне число електронів | |
|--------|-----------|-----|--|---------------------|----|------------------------------|----|
| | l | Тип | | l | n | l | n |
| 1 | 0 | s | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 2 | 0 | s | 0 | 1 | 4 | 2 | 8 |
| | 1 | p | -1,0,+1 | 3 | | | |
| 3 | 0 | s | 0 | 1 | 9 | 2 | 18 |
| | 1 | p | -1,0,+1 | 3 | | | |
| | 2 | d | -2,-1,0,+1,+2 | 5 | | | |
| 4 | 0 | s | 0 | 1 | 16 | 2 | 32 |
| | 1 | p | -1,0,+1 | 3 | | | |
| | 2 | d | -2,-1,0,+1,+2 | 5 | | | |
| | 3 | f | -3,-2,-1,0,+1,+2,+3 | 7 | | | |

ЛЕКЦІЯ 2

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА ЯК ПРИРОДНА КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ З ЕЛЕКТРОННИХ СТРУКТУР АТОМІВ

ЕЛЕКТРОННІ СТРУКТУРИ АТОМІВ

На підставі сучасної теорії будови атома вдалося установити електронні структури атомів всіх елементів. Відповідно до квантово-механічних уявлень конфігурація електронної оболонки незбудженого атома однозначно визначається зарядом його ядра. Електрони з однаковим значенням головного квантового числа утворюють квантовий рівень. В міру віддалення від ядра ємність рівнів збільшується (табл. 1). Квантові рівні, у свою чергу, побудовані з підрівнів (s, p, d, f), що поєднують електрони з однаковим значенням орбітального квантового числа. А підрівні складені з орбіталей: на кожній орбіталі може перебувати максимум два електрони.

Електронні конфігурації незбуджених атомів будуються на підставі трьох фундаментальних принципів:

- 1) принципу найменшої енергії;
- 2) принципу Паулі;
- 3) правила Хунда.

Відповідно до **принципу найменшої енергії** електрони в першу чергу заповнюють вільні орбіталі, що мають більш низькі енергії. В міру зростання енергії орбіталі можна розмістити в ряд:

1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-4f-5d-6p-7s-5f-6d...

Принцип Паулі (див. лекцію 1) визначає максимальну місткість рівнів, підрівнів і орбіталей.

У межах одного підрівня послідовність заповнення орбіталей теж не довільна. Вона визначається **правилом Хунда**: електрони заповнюють підрівні таким чином, щоб їх сумарне спінове число було максимальним. Іншими словами, на орбіталі даного підрівня спочатку надходить по одному електрону, а потім – другий.

Порядок формування електронних оболонок атомів можна простежити за періодичною системою елементів.

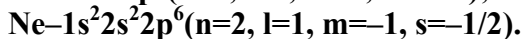
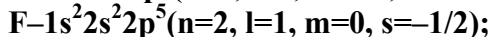
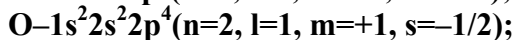
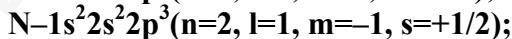
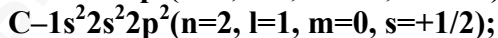
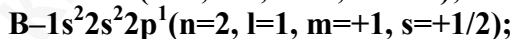
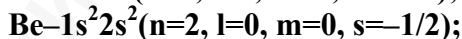
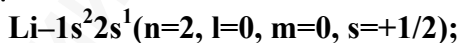
Елементи малих періодів

Перший період складається з двох елементів. В атомі водню електрон повинен знаходитися на першому енергетичному рівні і характеризуватися набором квантових чисел: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $s = +1/2$. Електронна формула незбудженого атома водню – $1s^1$.

Відповідно до принципу Паулі на s -орбіталі може знаходитися 2 електрони, тому електронна формула гелію $1s^2$ (три перших квантових числа зберігаються, а $s = -1/2$).

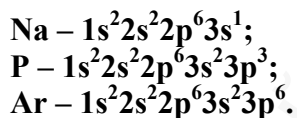
Обидва елементи першого періоду належать до електронного сімейства **s -елементів**, тобто елементів, у яких забудовується електронами s -орбіталі.

Другий і третій періоди містять по вісім елементів. У елементів другого періоду спочатку заповнюється $2s$ -орбіталі, а потім послідовно три $2p$ -орбіталі. При цьому заповнення $2p$ -орбіталей відбувається відповідно до правила Хунда:



Таким чином, загальна кількість елементів у другому періоді відповідає максимальній кількості електронів другого енергетичного рівня. Літій і берилій – s-елементи, а інші елементи другого періоду належать до електронного сімейства **p-елементів**, тобто елементів, у яких зовнішні електрони розміщуються на p-підрівні.

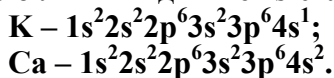
У електронів третього періоду заповнюється енергетичний рівень, що складається з 3s-, 3p- і 3d-орбіталей. Як і у другому періоді, у перших двох елементів заповнюється s-орбіталь, у шести наступних – p-орбіталь. Наприклад:



Таким чином, у елементів третього періоду вільним залишається d-підрівень.

Елементи великих періодів

Четвертий і п'ятий періоди містять по 18 елементів. У атомів елементів четвертого періоду починає заповнюватися електронами 4s-орбіталь. Поява електрона в s-стані за наявності вільних 3d-орбіталей обумовлюється екрануванням ядра щільним і симетричним електронним шаром $3s^2 3p^6$. У зв'язку з відштовхуванням від цього шару для 19-го електрона атома калію і 20-го електрона атома кальцію енергетично більш вигідним є 4s-стан.



У наступного за кальцієм елемента – скандія – стан 3d стає більш вигідним, ніж стан 4p.

В.М.Клечковський, який дослідив послідовність заповнення електронних орбіталей, установив, що енергія орбіталей зростає в міру збільшення суми головного й

орбітального квантових чисел. Ним були сформульовані два правила, що доповнюють принцип найменшої енергії. Перше правило Клечковського формулюється так:

при збільшенні заряду ядра атома заповнення електронних орбіталей походить від орбіталей з меншим значенням суми $(n + l)$ до орбіталей з більшим значенням цієї суми.

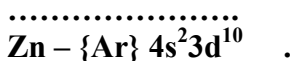
Дійсно, для 4s-орбіталі $(n + l) = 4 + 0 = 4$, а для 3d-орбіталей $(n + l) = 3 + 2 = 5$. Тому електрони спочатку заповнюють 4s-орбіталі.

Але чому ж за підрівнем 4s заповнюється підрівень 3d, а не 4p або 5s, для яких $(n + l) = 5$? Відповідь на це питання дає друге правило Клечковського:

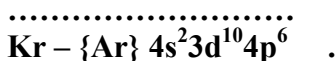
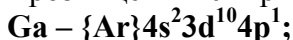
при однакових значеннях суми $(n + l)$ заповнення орбіталей відбувається послідовно в напрямку зростання головного квантового числа n.

Тому після підрівня 4s заповнюється підрівень 3d, потім – 4p і, 5s. Слід, однак, ще раз підкреслити, що заповнення електронами кожного підрівня відбувається з урахуванням правила Хунда: спочатку на кожен орбіталь надходить по одному електрону, а потім додається ще один.

Продовжимо запис електронних структур атомів елементів четвертого періоду. У елементів від скандію до цинку відбувається заповнення електронами 3d-підрівня:



Всі елементи належать до електронного сімейства **d-елементів**. Після них розміщені шість p-елементів:



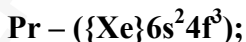
Таким чином, четвертий період починається двома s-елементами і закінчується шістьма р-елементами, але на відміну від другого і третього періодів між s- і р-елементами розміщені десять d-елементів.

Для елементів п'ятого періоду формування енергетичних підрівнів відбувається в тій же послідовності, що й у четвертому: спочатку заповнюється 5s-орбіталь, потім – 4d-орбіталь і, нарешті, 5p-орбіталі. Електронна конфігурація останнього елемента цього періоду – ксенону – $\{\text{Kr}\}5s^24d^{10}5p^6$.

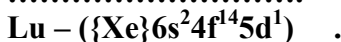
Шостий період складається з 32 елементів. Його починають два s-елементи – Cs($\{\text{Xe}\}6s^1$) і Ba($\{\text{Xe}\}6s^2$). У наступного елемента – лантану – останній електрон переходить на 5d-орбіталь ($\{\text{Xe}\}6s^25d^1$), і тому La належить до d-елементів, але вже у наступного за лантаном церію цей 5d-електрон переходить на 4f-орбіталь, до якого додається ще один:



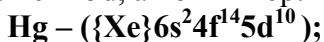
Ще у 13 елементів (Pr – Lu) відбувається заповнення електронами f-підрівня, тому вони належать до електронного сімейства **f-елементів**:



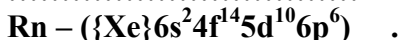
.....



Відповідно до другого правила Клечковського після підрівня 4f заповнюється підрівень 5d, а потім – 6p:

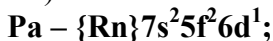


.....

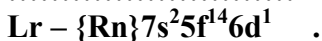


Сьомий (незакінчений) період починається двома s-елементами Fr – $\{\text{Rn}\}7s^2$ і Ra – $\{\text{Rn}\}7s^2$. За ними йдуть

d-елементи: актиній $\text{Ac} - \{\text{Rn}\}7s^2 6d^1$ і торій $\text{Th} - \{\text{Rn}\}7s^2 6d^2$,
і 13 f-елементів (Pa – Lr):



.....



Завершують періодичну систему два 6d-елементи –
курчатовій $\text{Ku} - \{\text{Rn}\}7s^2 5f^{14} 6d^2$ і нільсборій $\text{Ns} -$
 $\{\text{Rn}\}7s^2 5f^{14} 6d^3$.

Розглянуті електронні структури наочно показують,
що в міру зростання заряду ядра атомів відбувається
закономірна періодична повторюваність їх електронних
структур, а отже, і повторюваність властивостей елементів.
Сформульований Д.І.Менделєєвим періодичний закон
показав причину періодичності в зміні такої важливої
характеристики елемента, як «атомна вага». Геніальне
відкриття великого російського вченого з урахуванням
наявних на сьогодні знань може бути виражене в сучасному
формулюванні періодичного закону:

***властивості простих речовин, а також
властивості і форми сполук елементів
знаходяться в періодичній залежності від
заряду ядра атомів елементів.***

Свій періодичний закон Д.І.Менделєєв подав у вигляді
Періодичної системи елементів. З урахуванням сучасної
теорії будови атома розберемося в її структурі.

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ

Існує багато варіантів періодичної системи елементів.
Найбільш поширені клітинні варіанти (кожному елементу
відводиться окрема клітка), а з них – восьми-, вісімнадцяти-
і тридцятидвохклітинні відповідно до ємності квантових
рівнів з 8, 18 і 32 електронів.

Хімічні елементи за електронними структурами незбуджених атомів поділяються на природні сукупності, що відбито в періодичній таблиці у вигляді горизонтальних і вертикальних рядів – періодів і груп.

Період є послідовним рядом елементів, в атомах яких електрони заповнили однакову кількість квантових рівнів. При цьому номер періоду збігається зі значенням номера зовнішнього квантового рівня.

Як ми бачили, у s- і p-елементів заповнюється зовнішній енергетичний рівень, у d-елементів – передзовнішній, у f-елементів – третій ззовні. Тому відмінності у властивостях найбільш чітко виявляються в сусідніх s- або p-елементах. У двох сусідніх d- і особливо f-елементів того самого періоду відмінності у властивостях виявляються менш чітко.

Сімейства 4f-елементів – **лантаноїди** і 5f-елементів – **актиноїди** часто виносять за межі періодичної таблиці.

Вертикальні ряди елементів – групи – складаються з підгруп. **Головні підгрупи містять s- і p-елементи, побічні – d-елементи.** Положення елемента в головній підгрупі визначається загальною кількістю електронів (s- і p-) зовнішнього енергетичного рівня. Наприклад, фосфор ($3s^23p^3$), що має на зовнішньому рівні п'ять електронів, належить до головної підгрупи п'ятої групи, аргон ($3s^23p^6$) – до головної підгрупи восьмої групи, а кальцій ($3s^2$) – другої групи.

Положення елемента в побічній підгрупі визначається сумою s-електронів зовнішнього і d-електронів передзовнішнього енергетичного рівнів. За цією ознакою перші шість d-елементів кожного періоду розміщуються в одній з відповідних груп: скандій ($4s^23d^1$) – у третій, марганець ($4s^23d^5$) – у сьомій, залізо ($4s^23d^6$) – у восьмій тощо. Цинк ($4s^23d^{10}$), у якого d-орбіталі заповнені цілком, належить до другої групи. Через провал одного s-електрона

на d-підрівень у міді ($4s^13d^{10}$), срібла ($5s^14d^{10}$) і золота ($6s^15d^{10}$) передзовнішній рівень заповнений цілком, і перелічені елементи поміщають у першу групу. Кобальт ($4s^23d^7$), нікель ($4s^23d^8$), паладій ($4d^{10}$), іридій ($6s^25d^7$) і платину ($6s^15d^9$) звичайно поміщають у восьму групу.

ПЕРІОДИЧНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Усі властивості елементів, обумовлені електронною оболонкою, закономірно змінюються за періодами і групами періодичної системи. При цьому, оскільки в ряді елементів – аналогів електронні структури подібні, але не тотожні, при переході від одного елемента до іншого спостерігається не просте повторення властивостей, а їх більш-менш чітко виражена закономірна зміна. Розглянемо деякі з цих властивостей.

Енергія іонізації атома

Енергією іонізації I називається енергія, яку необхідно витратити для відриву електрона від незбудженого атома. Енергія іонізації вимірюється в системі СІ в Дж/моль або часто у несистемних одиницях електрон-вольт/атом (ев/атом). Для багатоелектронних атомів можна виміряти енергії відриву першого, другого, третього тощо електронів (I_1, I_2, I_3, \dots). При цьому $I_1 < I_2 < I_3 \dots$, тому що відірвати електрон від позитивно зарядженої частинки важче, ніж від нейтрального атома. Наприклад, для літію $I_1 = 5,39$ ев, $I_2 = 76,62$ ев, $I_3 = 122,42$ ев.

Енергії іонізації значно залежать від електронних конфігурацій атомів. Зокрема, заповнені рівні (елементи головної підгрупи восьмої групи) виявляють підвищену стійкість. Найменшими значеннями енергії іонізації I_1

володіють s-елементи першої групи. Значення I_2 у них різко зростає в порівнянні з I_1 , що пояснюється видаленням електрона із завершеного рівня. Аналогічно для s-елементів другої групи видаленню електрона із завершеного рівня відповідає різке підвищення енергії іонізації I_2 і т.д.

У групах s- і p-елементів зі збільшенням заряду ядра атома енергії іонізації I_2 зменшуються. Наприклад: Li – 5,39 еВ, Na – 5,14 еВ, K – 4,34 еВ, Rb – 4,18 еВ, Cs – 3,89 еВ.

Залежність енергії іонізації I_1 у періоді більш складна (див. рис. 5). Причиною цього є різна стійкість тих чи інших електронних конфігурацій. Зокрема, підвищену стійкість, крім цілком заповненого рівня, мають цілком заповнений підрівень (s^2 , p^6 , d^{10}) і наполовину заповнений підрівень (p^3 , d^5).

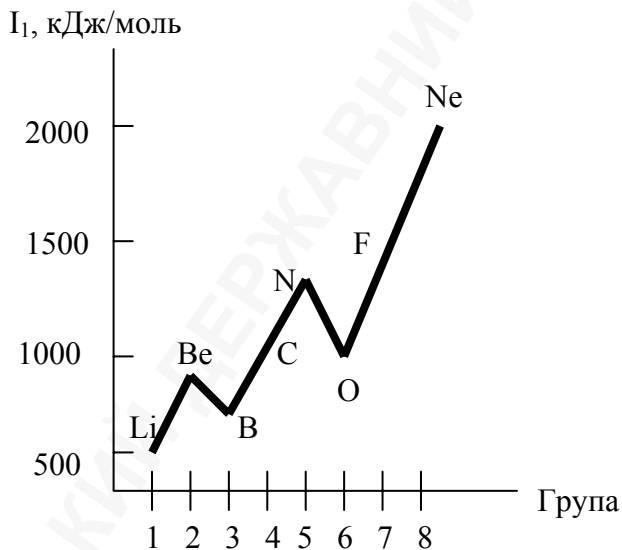


Рисунок 5 – Змінювання I_1 для елементів другого періоду

Спорідненість до електрона

Спорідненістю до електрона F називається енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома. Важливо відзначити, що в цьому процесі енергія може як поглинатися, так і виділятися. Це пов'язано зі стійкістю електронних структур, що утворюються при приєднанні електрона. Надійних значень спорідненості до електрона відомо не так багато, проте у характері його зміни спостерігається чітко виражена

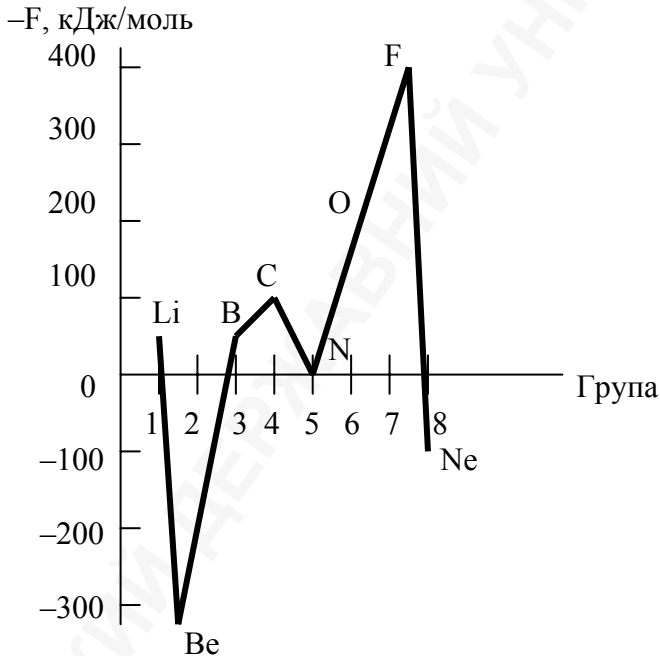


Рисунок 6 – Змінювання F для елементів другого періоду

періодичність. Спорідненість до електрона в підгрупі зменшується, а в періоді спостерігається більш складна його зміна (рис. 6). Найбільшу спорідненість до електрона мають

p-електрони сьомої групи, яким до завершення рівня не вистачає одного електрона. Найменшу спорідненість до електрона мають p-електрони восьмої групи та атоми з конфігурацією s^2 (Be, Mg, Zn). Вимірюється спорідненість до електрона в тих самих одиницях, що й енергія іонізації.

Електронегативність

Один і той самий атом у залежності від умов може приймати електрони, виявляючи до них спорідненість, або віддавати електрони іншому атому, у якого спорідненість до електрона більша. У 1931 році Полінг ввів узагальнену функцію, що характеризує здатність атома даного елемента до відтягування на себе електронів у порівнянні з атомами інших елементів сполуки. Цю функцію він назвав **електронегативністю (ЕН або χ)**. Існує кілька способів оцінного розрахунку електронегативності. Відповідно до одного з них електронегативність атома може бути виражена як напівсума його енергії іонізації і спорідненості до електрона:

$$\chi = \frac{1}{2} (I_1 + F).$$

Найбільш електронегативним елементом є фтор, найменш – францій.

Атомні та іонні радіуси

Внаслідок хвильового характеру руху електрона атом не має чітко визначених границь. Тому виміряти абсолютне значення розміру атома неможливо. Практично доводиться мати справу з радіусами атомів, пов'язаних один з одним тим або іншим типом хімічного зв'язку. Такі радіуси варто розглядати як деякі ефективні, тобто діючі величини. Ефективні радіуси визначають при вивченні будови молекул

або кристалів. У реальній практиці найчастіше стикаються з ковалентними, металевими та іонними радіусами.

Ковалентний радіус це половина між'ядерної відстані в молекулах або кристалах відповідних простих речовин.

Металевий радіус також дорівнює половині відстані між центрами двох сусідніх атомів у кристалічних ґратках металу.

Ефективні радіуси, розраховані для кристалів з переважно іонним типом зв'язку, одержали назву **іонних радіусів**. При цьому розрізняють радіуси катіонів, що завжди менші від атомних радіусів відповідних елементів і радіуси аніонів, що більші від атомних радіусів. Між'ядерна відстань розраховується як сума іонних радіусів катіона та аніона.

Змінювання атомних та іонних радіусів має періодичний характер. У періоді атомні та іонні радіуси в міру збільшення заряду ядра загалом зменшуються. Найбільше зменшення радіусів спостерігається в малих періодах, тому що у атомів елементів цих періодів відбувається заповнення зовнішнього енергетичного рівня. У великих же періодах для d- і f-елементів спостерігається більш плавне зменшення радіусів.

У підгрупах радіуси атомів і однотипних іонів загалом збільшуються. У головних підгрупах розміри атомів і іонів збільшуються більше, ніж у побічних підгрупах, наприклад:

| <i>Головна підгрупа</i> | | <i>Побічна підгрупа</i> | |
|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| Елемент | Атомний радіус, нм | Елемент | Атомний радіус, нм |
| As | 0,148 | V | 0,134 |
| Sb | 0,161 | Nb | 0,145 |
| Bi | 0,182 | Ta | 0,146 |

Варто зазначити ще одну особливість для підгруп d-елементів. Атомні та іонні радіуси d-елементів V і VI періодів приблизно однакові. Це пояснюється тим, що збільшення радіусів за рахунок зростання кількості квантових рівнів при переході від V до VI періоду компенсується **лантаноїдним стиском** (зменшенням атомних радіусів елементів з порядковими номерами 57 – 71), викликаним заповненням 4f-підрівня. При аналогічній структурі валентних електронних рівнів і приблизно однакових розмірах атомів d-елементи V і VI періодів даної підгрупи виявляють між собою особливу близькість властивостей. Так, у підгрупі Ti-Zr-Hf останні два елементи мають практично однакові атомні радіуси (0,145 нм) і мають близькі хімічні і фізичні властивості. У той самий час титан (радіус атома 0,132 нм) значно відрізняється властивостями від цирконію і гафнію.

ЛЕКЦІЯ 3

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. БУДОВА МОЛЕКУЛ

ОГЛЯД ВИДІВ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Вчення про хімічний зв'язок займає центральне місце у сучасній хімії. Усі властивості речовин безпосередньо пов'язані з особливостями хімічного зв'язку в них. Наприклад, залежність електричних властивостей від типу хімічного зв'язку виявляється в електричній провідності. **Хімічний зв'язок** – це взаємодія, що пов'язує окремі атоми в молекули, іони, радикали, кристали.

Серед провідників електричного струму розрізняють провідники 1-го і 2-го роду. У провідниках першого роду (метали, сплави, інтерметалічні сполуки) електропровідність викликана переміщенням електронів і не

пов'язана з перенесенням речовини. Такий тип провідності зумовлений існуванням у подібних сполуках **металевого зв'язку**. Провідники другого роду (солі, оксиди, гідроксиди і т.п.) неелектропровідні у твердому стані, але проводять електричний струм у розплавленому чи розчиненому стані. Носіями електричних зарядів у них є іони. Цей механізм провідності характерний для речовин з **іонним зв'язком**.

Відома досить велика кількість речовин з електронною провідністю, порушеною нагріванням, освітленням, потоком іонізуючого випромінювання тощо. Це напівпровідники. У переважній більшості – це речовини з **ковалентним** типом зв'язку (прості речовини, сполуки металів з неметалами). Речовини, що не є провідниками в жодному агрегатному стані, мають молекулярну будову. Це переважно сполуки неметалів. Між атомами в них діють ковалентні зв'язки, а міжмолекулярна взаємодія зумовлена **силами Ван-дер-Ваальса**.

Основними характеристиками хімічного зв'язку є її довжина, міцність і валентні кути, що характеризують будову речовини. **Довжина зв'язку** – це між'ядерна відстань між хімічно зв'язаними атомами. Кут між уявними прямими, що проходять через ядра хімічно зв'язаних атомів, називається **кутом зв'язку** або **валентним кутом**. Енергія, яку необхідно витратити на розрив зв'язку, – **енергія зв'язку**.

Однозначно встановлено, що будь-який хімічний зв'язок має **електричну природу**, тобто утворюється в результаті одного або іншого електронного перегрупування. Найважливішими формами таких перегрупувань є:

- 1) передачі одного або більшої кількості електронів від одного атома до іншого;
- 2) зсув електронів одного атома в напрямку іншого атома.

Для визначення результату можливого перегрупування електронів варто зіставити взаємодіючі

атоми за їх електронегативністю. Можливі результати перегрупувань для процесів $A\bullet + B\bullet \longrightarrow AB$ наведені в таблиці 2.

КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Ковалентний зв'язок – найпоширеніший вид хімічного зв'язку. Перша теорія ковалентного зв'язку була створена в 1927 році Гейтлером і Лондоном для опису молекули водню, а пізніше поширена Полінгом на багатоатомні молекули. Ця теорія одержала назву **методу валентних зв'язків (ВЗ)**. Паралельно розвивався інший підхід для пояснення ковалентного зв'язку, що одержав назву **методу молекулярних орбіталей (МО)** (Хунд, Малікен та ін.).

Таблиця 2 – Результат електронних перегрупувань

| Співвідношення χ атомів | Відносне розміщення електронів між атомами | Тип зв'язку |
|------------------------------|--|---------------------------|
| $\chi(A) = \chi(B)$ | A : B | Ковалентний Неполярний |
| $\chi(A) < \chi(B)$ | A : B | Ковалентний Полярний |
| $\chi(A) \ll \chi(B)$ | A : B | Іонний |

Метод валентних зв'язків

Основні положення

- Кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою однієї або декількох загальних електронних пар. При цьому відбувається перекривання електронних орбіталей взаємодіючих атомів.

- Міцність зв'язку залежить від ступеня перекривання електронних орбіталей.

Умови утворення ковалентного зв'язку

Квантовомеханічний розрахунок для системи, що складається з двох атомів водню, показав, що необхідною умовою утворення ковалентного зв'язку є антиспрямованість спінів електронів, що належать різним атомам водню. Це приводить до специфічної взаємодії – перекривання електронних орбіталей обох атомів, у результаті чого виникає сумарна електронна орбіталь з найбільшою електронною щільністю між атомами. Завдяки цьому відбувається притягання позитивно заряджених ядер один до одного, що супроводжується зменшенням енергії системи (рис. 7).

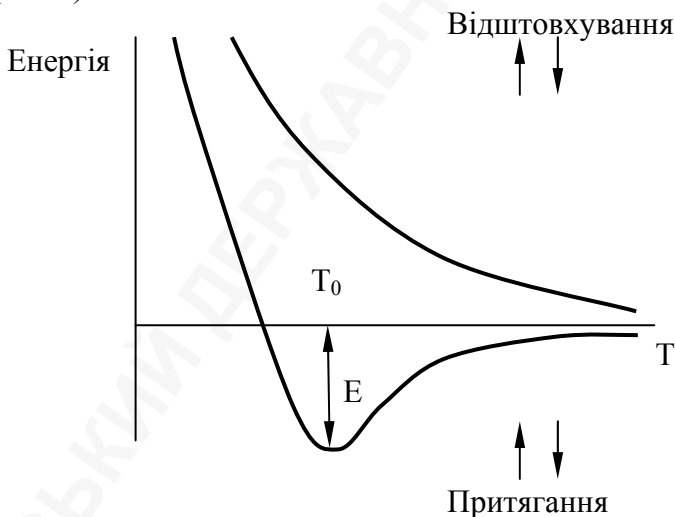
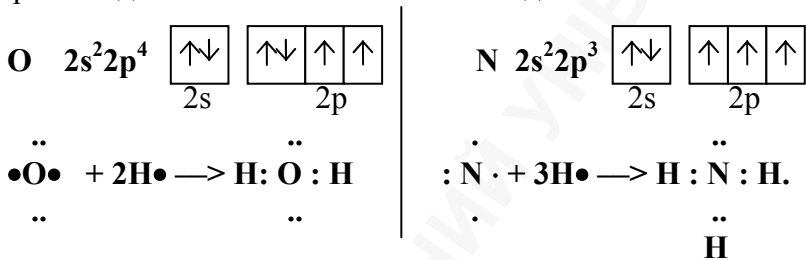


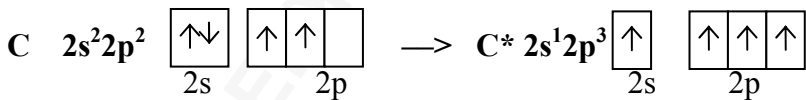
Рисунок 7 – Зміна потенційної енергії в системі з двох атомів водню ($r_0 = 0,074$ нм, $E = 436,2$ кДж/моль)

Ковалентність елементів

Кількість ковалентних зв'язків, що утворює атом, називається **ковалентністю**. Ковалентність визначається кількістю неспарених електронів у незбудженому атомі або кількістю неспарених електронів, що утворюються при порушенні атома. Наприклад, як бачимо з електронних формул, атоми кисню й азоту можуть поєднуватися з двома і трьома одноковалентними атомами водню:

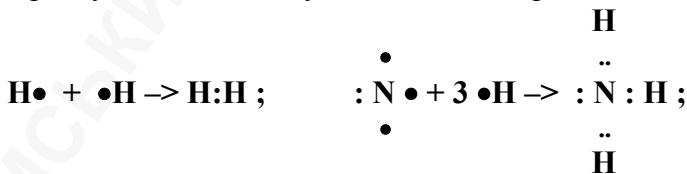


Для атома вуглецю, наприклад, у результаті збудження відбувається перехід одного 2s-електрона на вільну 2p-орбіталь, у результаті чого вуглець стає чотиривалентним:



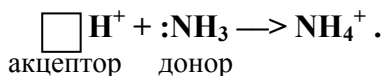
Механізм утворення:

а) **обмінний** – кожен із взаємодіючих атомів надає в загальне користування однакову кількість електронів:



б) **донорно-акцепторний** – один із взаємодіючих атомів (донор) має неподілену електронну пару, інший (акцептор) –

вільну електронну орбіталь; донор розміщує свою пару електронів на орбіталі акцептора:



Донорно-акцепторний механізм здійснюється при утворенні ковалентних зв'язків у комплексних сполуках.

Властивості ковалентного зв'язку

До основних властивостей ковалентного зв'язку відносять її **насичуваність**, **спрямованість** і **поляризованість**.

Насичуваність ковалентного зв'язку визначається здатністю атома утворювати обмежене число ковалентних зв'язків. Завдяки цьому ковалентні сполуки мають чітко визначену сполуку.

Спрямованість ковалентного зв'язку зумовлюється тим, що зв'язок між двома атомами розміщується таким чином, щоб забезпечити максимальне перекривання електронних орбіталей.

Електронні орбіталі мають різну форму та орієнтацію, тому їх взаємне перекривання реалізується різними способами. При перекриванні орбіталей уздовж лінії, що з'єднує центри взаємодіючих атомів, утвориться σ -зв'язок (див. рис. 8).

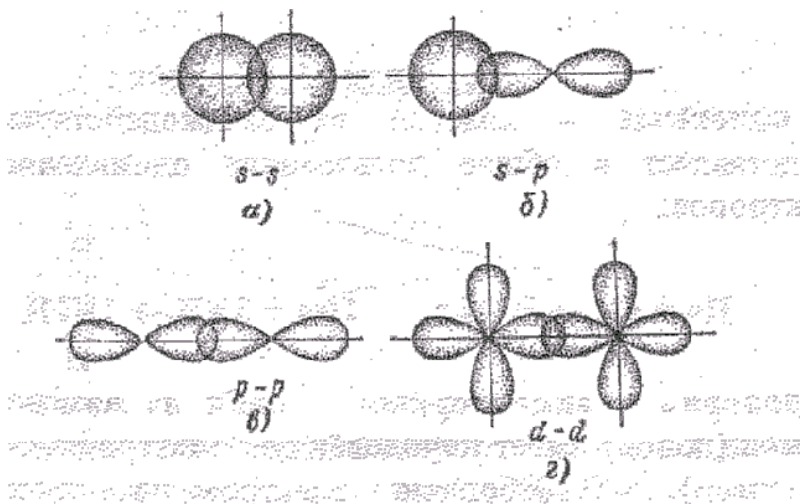


Рисунок 8 – Схема утворення σ -зв'язку

π -Зв'язок утвориться при перекриванні електронних орбіталей у двох областях простору по обидва боки від лінії зв'язку (рис. 9).

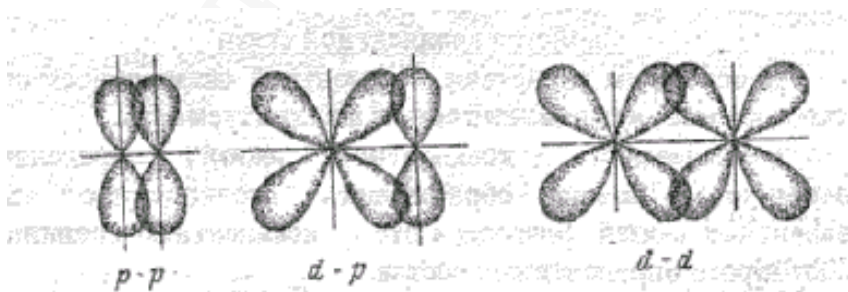
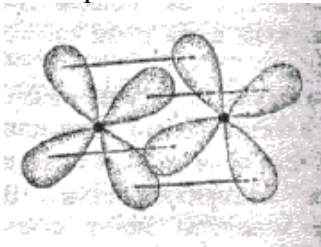


Рисунок 9 – Схема утворення π -зв'язку

δ-Зв'язок утвориться при перекриванні d-електронних орбіталей у чотирьох областях простору, розміщених симетрично щодо лінії зв'язку

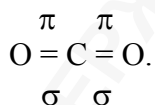


(рис. 10). Виникнення π- і δ-зв'язків відбувається тільки тоді, коли атоми вже зв'язані σ-зв'язком. У подібних випадках говорять про кратність зв'язку, розуміючи під цим терміном число електронних пар, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку.

Рисунок 10 – Схема утворення δ-зв'язку

Наприклад, у молекулі CO₂ кожен атом кисню зв'язаний з атомом вуглецю

двома ковалентними зв'язками – одним σ- і одним π-зв'язком:



Збільшення кратності зв'язку причиняє до зменшення між'ядерної відстані і зміцнення зв'язку між атомами. Однак варто пам'ятати, що σ- і π-зв'язки енергетично неоднакові.

У молекулі, утвореній з атомів того самого елемента (H₂, Cl₂, N₂), область перекривання орбіталей розміщена симетрично в просторі між ядрами. Такий ковалентний зв'язок називається **неполярним**. При виникненні ковалентного зв'язку між атомами різних елементів (HCl, H₂O, BF₃) область перекривання орбіталей зміщена у бік атома більш електронегативного елемента. Такий зв'язок називається **полярним**, а молекула в цьому випадку є

електричним **диполем**. Мірою полярності зв'язку є електричний момент диполя (ЕМД) μ , що є добутком довжини диполя на ефективний заряд. У багатоатомних молекулах сумарний ЕМД молекули дорівнює векторній сумі ЕМД окремих зв'язків. Тому полярність або неполярність молекули залежить від симетричності розподілу зарядів, що визначається геометричною структурою молекули. Так, молекула C_2 є неполярною внаслідок лінійної будови, незважаючи на полярність окремих зв'язків. У той же час молекула води через свою кутову будову є полярною.

Полярність зв'язків і всієї молекули в цілому може змінюватися під дією зовнішнього електричного поля або під дією поля іншої молекули або іона. Здатність до такої зміни характеризується **полярністю**. У результаті поляризації неполярні молекули можуть стати полярними, а полярні перетворитися у ще більш полярні аж до повного розриву окремих зв'язків з утворенням позитивних і негативних іонів.

Геометрична форма молекул

У загальному випадку геометрія молекули визначається кутами зв'язку. У молекулі H_2O атом кисню утворює два σ -зв'язки з атомами водню за рахунок р-орбіталей зовнішнього енергетичного рівня, які орієнтовані в атомі взаємно перпендикулярно. Отже, кут зв'язку Н-О-Н повинен бути близький до 90° . Аналогічно у молекулі NH_3 кути між зв'язками, утвореними трьома р-орбіталами атома азоту, також повинні бути близькі до 90° , а вся молекула в цілому повинна мати форму трикутної піраміди з атомом азоту у вершині. Однак експериментально визначені валентні кути ($104,5^\circ$ у молекулі H_2O і $107,3^\circ$ у молекулі NH_3) відрізняються від розрахованих.

При утворенні σ -зв'язків орбіталями різних типів, наприклад, у молекулі BeCl_2 , BF_3 , CH_4 варто було б очікувати формування зв'язків, що відрізняються один від одного по довжині і міцності. Однак усі ці зв'язки ($\text{Be} - \text{Cl}$, $\text{B} - \text{F}$, $\text{C} - \text{H}$) рівноцінні і розміщуються симетрично один щодо одного.

У рамках теорії ВР ці факти пояснюються на основі концепції гібридизації атомних валентних орбіталей. **Гібридизація** – це явище перерозподілу електронних щільностей, близьких за енергією орбіталей, що спричиняє до їх повної рівноцінності. Відповідно до даної концепції в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь не «чисті», а так звані гібридні орбіталі. Кількість таких орбіталей дорівнює кількості вихідних орбіталей. Умови гібридизації такі:

- 1) у гібридизації можуть брати участь орбіталі з близькими значеннями енергій, тобто s - і p -орбіталі зовнішнього енергетичного рівня і d -орбіталі зовнішнього або передзовнішнього рівня;
- 2) гібридна атомна орбіталь повинна більш повно перекриватися з орбіталями іншого атома;
- 3) гібридні орбіталі повинні бути орієнтовані в просторі таким чином, щоб забезпечити максимальне взаємне віддалення один від одного. У цьому випадку енергія їх відштовхування мінімальна.

На рис. 11 наведені деякі випадки гібридизації.

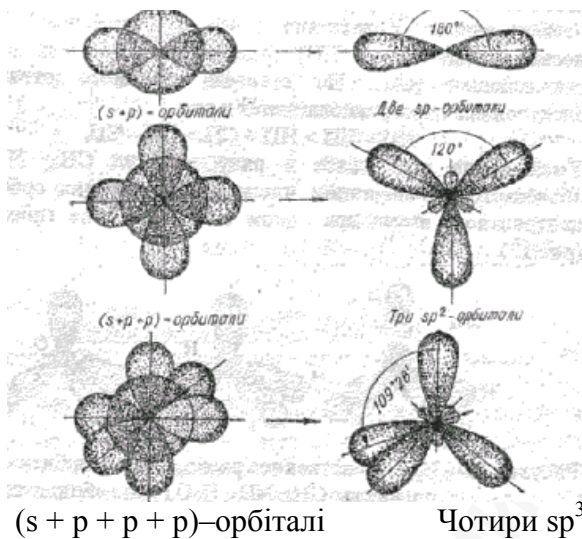
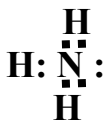


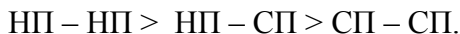
Рисунок 11 – Деякі типи гібридизації орбіталей

Напрямок гібридних орбіталей визначає геометричну форму молекули. Однак часто реальні кути зв'язку відрізняються від кутів, що відповідають типу гібридизації. Одним з найпростіших пояснень цього є уявлення про те, що не всі гібридні орбіталі беруть участь в утворенні зв'язку, частина з них – неєднальні. Електронні пари, що перебувають на цих орбіталях, називаються неєднальними чи неподіленими. Наприклад, біля атома азоту в молекулі аміаку одна пара електронів неєднальна:



Єднальна електронна пара локалізована між двома атомами і тому займає менший простір, ніж неєднальна. Внаслідок цього відразлива дія неєднальної пари (НП) виявляється і більшою мірою, ніж в єднальній (ЄП). За ступенем

взаємного відштовхування електронні пари розміщуються у ряд:



Зменшення кута зв'язку у ряді молекул CH_4 , NH_3 , H_2O пояснюється збільшенням кількості нееднальних орбіталей у центрального атома при тому самому типі гібридизації (рис. 12).

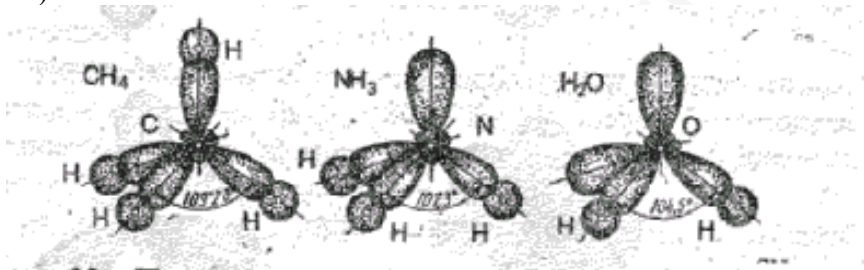


Рисунок 12 – Просторове розміщення орбіталей у молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O (тип гібридизації центрального атома sp^3)

У таблиці 3 наведені види геометричних конфігурацій, що відповідають деяким типам гібридизації центрального атома А з врахуванням впливу нееднальних електронних пар. Число атомів В, безпосередньо пов'язаних з центральним атомом А, називається його **координаційним числом**.

Таблиця 3 – Тип гібридизації і форма молекул

| Тип гібридизації | Кількість електронних пар | | Склад молекули | Форма молекули | Приклад |
|------------------|---------------------------|----|-----------------|----------------------|-------------------|
| | ЄП | НП | | | |
| sp | 2 | 0 | AB ₂ | Лінійна | BeCl ₂ |
| | 3 | 0 | AB ₃ | Трикутна | BCl ₃ |
| sp ² | 2 | 1 | AB ₂ | Кутова | SnCl ₂ |
| | 4 | 0 | AB ₄ | Тетраedr | CH ₄ |
| | 3 | 1 | AB ₃ | Тригональна піраміда | NH ₃ |
| sp ³ | 2 | 2 | AB ₂ | Кутова | H ₂ O |
| | 6 | 0 | AB ₆ | Октаedr | SF ₆ |
| | 5 | 1 | AB ₅ | Квадратна Піраміда | IF ₅ |
| | 4 | 2 | AB ₄ | Квадратна | XeF ₄ |

Метод молекулярних орбіталей

Метод ВР, даючи наочне уявлення про утворення і структуру багатоатомних частинок, не завжди пояснює ряд властивостей речовин, наприклад, спектральні і магнітні характеристики. Так, цей метод не може пояснити експериментально встановлений факт парамагнетизму кисню, тобто наявність у його молекулі неспарених електронів або стійкість частинок, у яких між ядрами немає пари електронів, наприклад, He₂⁺. Багато фактів одержують задовільне пояснення при використанні іншого підходу до пояснення ковалентного зв'язку, що одержав назву **методу молекулярних орбіталей (МО)**.

З позицій методу МО кожен електрон належить усій молекулі і рухається в полі всіх її електронів і ядер, тобто перебуває на орбіталі, що охоплює всю молекулу. Така

орбіталь називається молекулярною. Сукупність усіх МО молекули розглядається як її електронна конфігурація. Описати молекулу відповідно до методу МО означає визначити тип її орбіталей, їх енергію і з'ясувати характер розміщення електронів по орбіталах у порядку зростання їх енергії. У строгій математичній формі така проблема нерозв'язна. Тому звичайно використовують спрощені підходи, найбільш відомий з яких **метод лінійної комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО)**.

Відповідно до нього молекулярні орбіталі постають у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей (АО) вихідних атомів, тобто як результат їх додавання або видалення. При комбінації двох АО виникають дві МО. Одна МО є результатом додавання АО, характеризується підвищеною електронною щільністю в між'ядерному просторі, зв'язує атоми між собою і тому називається **єднальною МО**. Енергія такої орбіталі менше від енергії вихідних АО. Інша МО – результат вирахування АО – характеризується просторовим розривом електронної щільності між ядрами, тобто електронна щільність у цьому місці дорівнює нулю, і ядра атомів відштовхуються одне від одного. Така МО називається **розпушувальною**. Вона енергетично менш вигідна, ніж вихідні АО (рис. 13).

Молекулярні орбіталі залежно від симетрії щодо лінії зв'язку підрозділяються на σ -, π -, δ - або ϕ -орбіталі (за аналогією до АО s -, p -, d -, f -орбіталей). Розпушувальні орбіталі на відміну від єднальних позначаються надрядковою позначкою *.

Утворення МО з вихідних АО ілюструється звичайно за допомогою енергетичної діаграми, на якій схематично зображуються атомні і молекулярні орбіталі, розміщені в порядку зростання їх енергій (рис. 14).

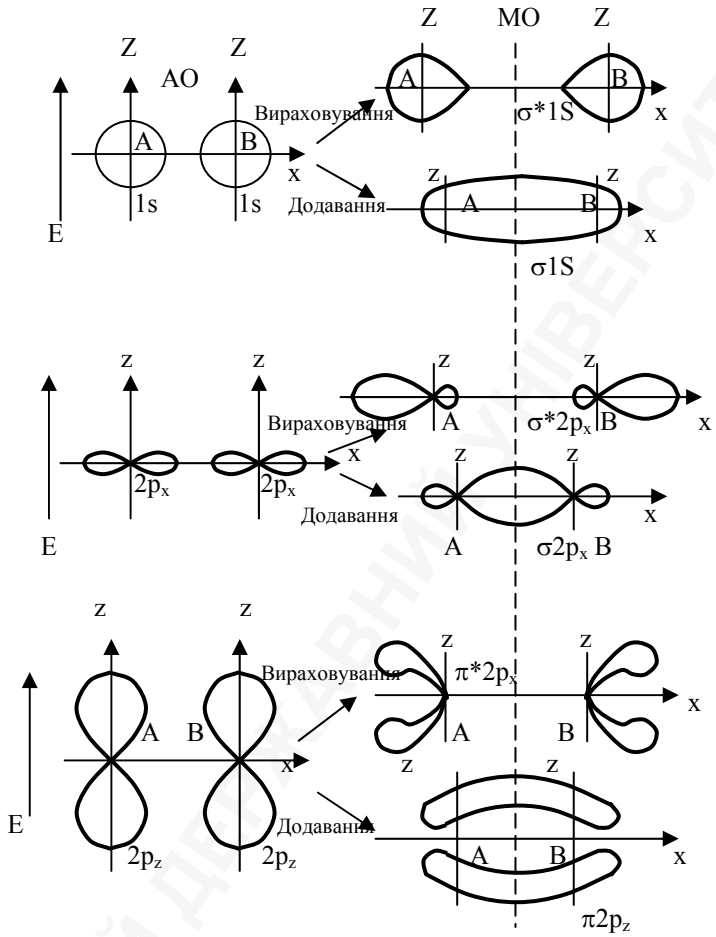


Рисунок 13 – Утворення єдналих і розпушувальних МО

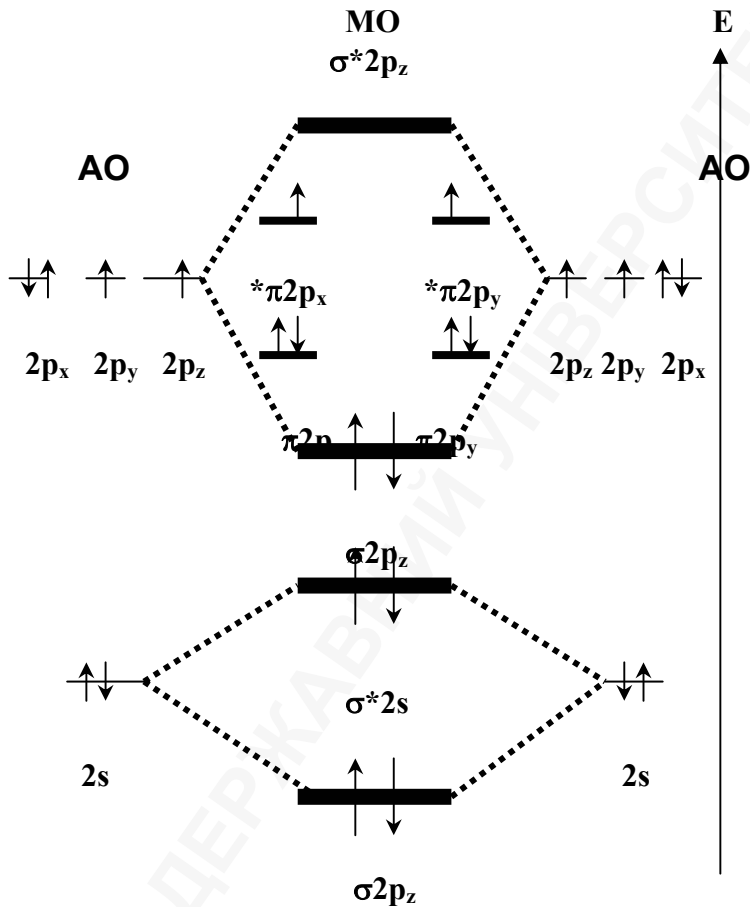


Рисунок 14 – Енергетична схема молекули O₂

Принципи розподілу електронів за МО такі самі, що і за АО:

- електрони заповнюють МО в порядку зростання їх енергії, починаючи з найбільш низьких;
- на кожній МО може перебувати не більше двох електронів (принцип Паулі);

- за наявності однотипних МО їх заповнення відбувається за правилом Хунда.

Електронна конфігурація молекули кисню може бути також записана у вигляді

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1(\pi^* 2p_y)^1.$$

Як бачимо з діаграми, молекула O_2 має два неспарених електрони, що і обумовлює її парамагнітні властивості.

У методі МО кратність зв'язку визначається як різниця кількості пар еднальних і розпушувальних електронів. При цьому ефект розпушувальної пари електронів більший, ніж едального ефекту, тому при однаковій кількості пар цих електронів двоатомна молекула існувати не може (наприклад, He_2 , Ne_2 тощо). Кратність зв'язку може бути і дробовою, це не суперечить експериментальним фактам (табл. 4).

Таблиця 4 – Характеристики зв'язку в молекулярних структурах на основі атомів кисню

| Молекулярна структура | Порядок зв'язку | Довжина зв'язку, нм | Енергія зв'язку, кДж/моль |
|-----------------------|-----------------|---------------------|---------------------------|
| O_2^+ | 2,5 | 0,112 | 629 |
| O_2 | 2 | 0,121 | 494 |
| O_2^- | 1,5 | 0,126 | 393 |

Метод МО описує і гетероядерні і багатоатомні молекули, однак енергетичні схеми в цих випадках стають більш складними. З принципами побудови таких схем можна ознайомитися в спеціальній літературі.

ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Природу іонного зв'язку, а отже, структуру і властивості іонних сполук можна пояснити з позицій

електростатичної теорії. Іонний зв'язок здійснюється шляхом електростатичної взаємодії різнойменно заряджених іонів, що утворилися при зсуві електронів від одного атома до іншого. Її можна розглядати як випадок найбільш різко вираженого ковалентного полярного зв'язку (див. табл. 2), коли валентна пара електронів цілком зміщується до більш електронегативного атома. У таблиці 5 показана залежність ступеня іонності зв'язку від різниці електронегативностей атомів, що утворюють хімічний зв'язок.

Таблиця 5 – Ступінь іонності хімічного зв'язку

| | | | | | | | | |
|---------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\Delta\chi$ | 0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,3 |
| Ступінь іонності, % | 0 | 6 | 18 | 34 | 54 | 71 | 82 | 89 |

Зрозуміло, що навіть у граничному випадку Cs ($\chi_{\text{Cs}}=0,7$; $\chi_{\text{F}}=4,0$) зв'язок не на 100% іонний. Це свідчить про те, що в описі іонного зв'язку з'являються умовності, пов'язані з деякою нереальністю описуваних взаємодій. Прийнято вважати, що якщо $\Delta\chi > 2,5$, то пов'язок умовно можна вважати іонним. Іонний тип зв'язку характерний для сполук лужних або лужноземельних металів (низька енергія іонізації) з галогенами, киснем, сіркою і деякими іншими неметалами (велика спорідненість до електрона).

Іонний зв'язок характеризується **неспрямованістю** в просторі і **ненасичуваністю**. Обидві ці властивості обумовлені сферичною симетрією електричного поля навколо іона, який можна подати як точковий заряд. Дійсно, з якого боку до центрального іона не підійшов протіон, вони обов'язково будуть взаємодіяти, тому говорять про неспрямованість іонного зв'язку. Крім того, один іон не може цілком компенсувати електричне поле іншого, тому останній може взаємодіяти і з іншими іонами, тобто іонний зв'язок є ненасиченим. Тому в сполуках з великою часткою іонності

зв'язки звичайно є не молекулярними, а виникають тверді тіла з іонною кристалічною будовою.

Іони в кристалічних ґратках взаємодіють один з одним. Ця взаємодія приводить до взаємної поляризації іонів, тобто до зсуву зовнішніх електронів іонів щодо їх ядер. Найбільш поляризовано діють позитивно заряджені іони з великим зарядом і малим радіусом – Zn^{2+} , Cd^{2+} . Поляризованість іонів, тобто порушення будови зовнішніх електронних оболонок, зростає зі зниженням їх зарядів і збільшенням радіусів. Найбільш легко поляризуються об'ємні аніони Γ , S^{2-} та ін., а також і малозарядні катіони з 18-електронною зовнішньою оболонкою – Ag^+ , Hg^{2+} та ін.

Поляризаційні ефекти призводять до того, що повний поділ зарядів в іонних сполуках, наприклад, в A^+B^- , а тим більше в $A^{2+}B^{2-}$, $A^{3+}B^{3-}$, $A_2^{3+}B_3^{2-}$ та ін., не може здійснитися. Ще більш нереальні високі заряди, приписувані атомам у складних іонах, наприклад, +7 марганцю в MnO_4^- або +6 хрому в CrO_4^{2-} , або в сполуках зі свідомо ковалентним типом зв'язку – $P_2^{5+}O_5^{2-}$, $S^{6+}O_3^{2-}$. Ці приписувані атомам заряди (ступені окиснення) не мають нічого спільного з реальними зарядами атомів у сполуках – ефективними зарядами. Вивчення властивостей кристалів дозволило визначити ефективні заряди багатьох атомів у їх кристалах: $Na^{+0,8}Cl^{-0,8}$, $Zn^{+1,16}O^{-1,16}$, $KMn^{+0,3}O_4$, $K_2Cr^{+0,2}O_4$ і ін.

ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Перш ніж почати розгляд цього особливого типу зв'язування частинок, звернемося до літературних даних за температурами кипіння деяких однотипних сполук (рис.15).

Розглядаючи, наприклад, температури кипіння сполук у ряді $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$, можна побачити закономірну зміну температури кипіння для трьох останніх сполук, у той час як для води спостерігається аномально велике значення

$T_{\text{кип}}$. Якби лінійна залежність температур кипіння від номера періоду здійснювалася і для води, то вода кипіла б при $\approx -80^{\circ}\text{C}$. Насправді температура кипіння води майже на 200° вища і складає $+100^{\circ}\text{C}$ (рис.15). Причина цієї аномалії, що спостерігається і для деяких інших водомістких сполук, криється в наявності між молекулами (у даному випадку – води) додаткового зв'язування, викликаного наявністю водневого зв'язку.

Водневий зв'язок – зв'язок, що виникає між атомом водню однієї молекули й атомом сильного електронегативного елемента іншої молекули тієї самої речовини.

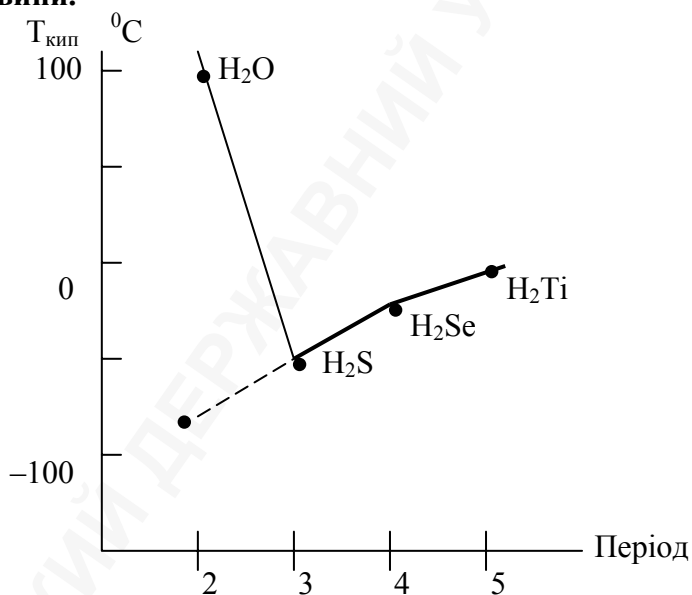
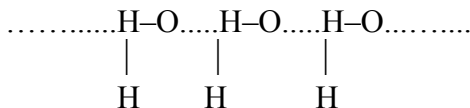


Рисунок 15 – Температури кипіння сполук елементів VI групи періодичної системи і водню
Утворення водневого зв'язку у воді можна ілюструвати схемою



Енергія водневого зв'язку на порядок менша, ніж енергія ковалентного зв'язку, і складає 20–40 кДж/моль. Але вона дуже впливає на властивості сполук. Наприклад, наявністю водневих зв'язків пояснюється різко виражена схильність до асоціації молекул HF і H₂O. Саме тому на відміну від своїх аналогів вода і фтороводень – рідини. З цієї ж причини схильні до асоціації аміак, спирти, органічні кислоти й інші сполуки.

МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Молекули будь-яких речовин здатні до фізичної взаємодії між собою. Наявність такої взаємодії обумовлює перехід з газоподібного в конденсований стан і як наслідок визначає багато фізичних властивостей речовин: температуру кипіння і плавлення, електропровідність, теплопровідність, твердість, щільність тощо. Сили міжмолекулярної взаємодії (їх ще називають силами Ван-дер-Ваальса) невеликі і швидко зменшуються зі збільшенням відстані між молекулами.

Розрізняють три види міжмолекулярної взаємодії, обумовленої електростатичним притяганням молекул:

- **орієнтаційна (диполь-дипольна) взаємодія** – здійснюється в результаті взаємної орієнтації відповідних полюсів полярних молекул при їх зближенні;
- **індуктивна взаємодія** – це електростатична взаємодія полярної і неполярної молекул. У неполярній молекулі під дією поля полярної виникає наведений (індукований) диполь, що притягується до постійного диполя полярної молекули;

- **дисперсійна взаємодія** – виникає в результаті взаємного притягання так званих миттєвих диполів, що виникають в неполярних молекулах в будь-який момент часу внаслідок розбіжності електричних центрів ваги електронних орбіталей і ядер.

Найуніверсальнішою з перелічених взаємодій є дисперсійна, вона виявляється між будь-якими молекулами. Завдяки їй можливий перехід у рідкий чи твердий стан газоподібних речовин, які складаються з неполярних молекул, таких, як водень, азот, кисень, благородні гази.

Відносна величина внесення окремих складових у загальну енергію міжмолекулярної взаємодії залежить від двох основних електростатичних характеристик молекули – її полярності і поляризованість, які, у свою чергу, визначаються розмірами і структурою молекул.

ЛЕКЦІЯ 4

БУДОВА КРИСТАЛІВ

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ РЕЧОВИН

Тверді тіла бувають кристалічними та амфотерними. Амфотерні тверді тіла характеризуються *ближнім порядком*, тобто відсутністю строго фіксованого розміщення частинок у просторі всього кристала. В них можуть зустрічатися лише окремі ділянки із закономірною послідовністю розміщення атомів, молекул або іонів. Причому розміри таких ділянок залежать від способу й умов одержання речовини. Тому амфотерні тверді тіла не мають постійних фізико-хімічних констант, таких, як температура плавлення, електропровідність, теплопро-відність тощо.

Для кристалічних речовин характерний *дальній порядок*, тобто строго визначене розміщення частинок у всьому об'ємі кристала. Характерними зовнішніми ознаками кристалічних речовин є визначена і різко виражена температура переходу в рідкий стан і визначена геометрична форма кристала.

Речовина в амфотерному стані завжди має більшу енергію Гіббса в порівнянні з кристалічним, унаслідок чого можливий перехід з амфотерного стану в кристалічний (більш стійкий). Цей перехід супроводжується виділенням невеликої кількості теплоти.

Найважливішою властивістю кристалічних речовин є їх **анізотропія**, тобто залежність властивостей від обраного напрямку в кристалі. Особливо різко ця властивість виявляється для монокристалів. Цю властивість кристалів враховують при виробництві лазерів, у різних технологічних процесах обробки монокристалів напівпровідників, наприклад, при різанні їх по визначених площинах, при готуванні так званих р-п-переходів. Для кварцових резонаторів і ультразвукових генераторів треба вирізати пластини кварцу за визначеними напрямками у залежності від конкретних задач. Типовим прикладом речовини з яскраво вираженою анізотропією є графіт. Кристалічна структура графіту представлена паралельними шарами атомів вуглецю. Енергія зв'язку між атомами в шарі ~ 168 Дж/моль; шари пов'язані силами Ван-дер-Ваальса з енергією в десять разів слабкіше. Теплопровідність уздовж шарів у п'ять разів вища за теплопровідність у перпендикулярному напрямку. Електропровідність у напрямку шару близька до металевого та у сотні разів більша за електропровідність у перпендикулярному напрямку.

Дуже часто одна речовина може утворювати кристали різної форми. Це явище одержало назву **поліморфізму**, а різні кристалічні форми речовини називаються

поліморфними модифікаціями. Прикладами поліморфних модифікацій є алмаз і графіт, біле олово і сіре олово, α - і β - γ - і δ -Fe, α - і β -кварц тощо.

Часто різні за складом речовини утворюють кристали однакової форми. Це явище має назву **ізоморфізму**. Ізоморфними, наприклад, є алюміній і хром, їх оксиди, срібло і золото, BaCl_2 і SrCl_2 , KMnO_4 , BaSO_4 і багато інших.

Найважливішою характеристикою будь-якого кристала є енергія його кристалічних ґраток. Під **енергією ґраток U** розуміють ту енергію, яка виділяється при утворенні кристалів з частинок, що складають ґратки (атомів, іонів, молекул) і перебувають в стані ідеального газу.

Експериментальне визначення енергії кристалічних ґраток є складним. Однак можна пов'язати енергію ґраток з іншими енергетичними характеристиками за допомогою термодинамічного циклу Борна – Габера, у якому кристалічна сполука MX підлягає таким перетворенням (рис. 16):

- один моль MX розпадається на прості речовини за стандартних умов. При цьому поглинається енергія, яка дорівнює ентальпії утворення даної речовини $\Delta_f H(\text{MX}_T)$;
- атоми простих речовин у їх стандартних станах перетворюються у газоподібні іони, що пов'язано зі зміною енергії на величини $\Delta H(\text{M}^+)$ для катіона і $\Delta H(\text{X}_r^-)$ для аніона. Позначаючи енергію іонізації катіона I , а енергію спорідненості до електрона аніона F , можна записати

$$\Delta H(\text{M}^+) = \Delta H(\text{M}_r) + I \quad \text{і} \quad \Delta H(\text{X}_r^-) = \Delta H(\text{X}_r) - F,$$

де $\Delta H(\text{M}_r)$ і $\Delta H(\text{X}_r)$ – ентальпії утворення газоподібних атомів із простих речовин у їх стандартних станах;

- газоподібні іони M^+ і X_r^- переходять у твердий стан і утворюють кристал MX . При цьому енергія змінюється

на величину, що дорівнює енергії кристалічних ґраток $U(MX)$.

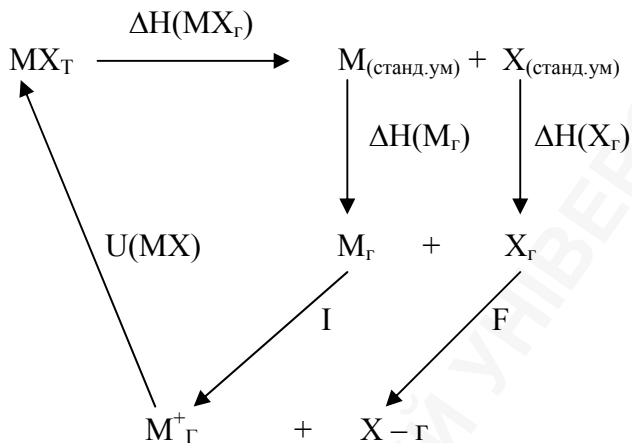
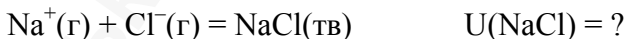
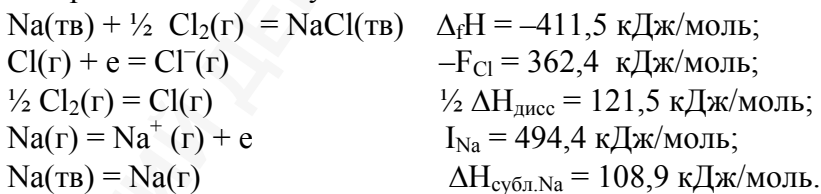


Рисунок 16 – Цикл Борна–Габера

Застосування до цієї системи закону Гесса дає можливість обчислити енергію кристалічних ґраток:

$$U(MX) = -\Delta H(MX_r) + \Delta H(M_r) + \Delta H(X_r) + I + F.$$

Для кристалічних ґраток NaCl процеси циклу Борна–Габера можна подати у вигляді:



$$U(NaCl) = \Delta_f^* \Delta H_{субл.Na} + \frac{1}{2} \Delta H_{дисс} + I_{Na} + F_{Cl} = 773,9 \text{ кДж/моль}$$

ФОРМА КРИСТАЛІВ

Ще М.В. Ломоносов вважав, що зовнішня форма кристала є відображенням схованої внутрішньої будови та обумовлена правильним розміщенням частинок, з яких складається кристал. В наш час правильність цієї думки доведена рентгенографією, електронною графією та іншими сучасними методами. Кристалічні тіла є сукупністю величезної кількості атомів або іонів молекул, розміщених у визначених місцях простору (вузлах), які утворюють кристалічні ґратки.

Різні форми кристалів можна класифікувати, вивчаючи їх геометрію і симетрію. Російський вчений Є.С.Федоров у 1890 році систематизував кристали на основі їх симетрії і розробив методи кількісної оцінки ступеня симетрії за елементами симетрії, які є в кристалах. Для опису форми кристалів Федоров користувався системою трьох кристалографічних осей a , b і c , що на відміну від координатних осей x , y і z (відрізки нескінченної довжини, розміщені під кутом 90°) є відрізки кінцевої довжини, розміщені під довільними кутами α , β , γ . Паралелепіпед, побудований на кристалографічних осях, називається **елементарним осередком**. Спрощено елементарний осередок можна визначити як найменшу частину кристалічних ґраток, яка ще передає характерні риси її будови.

Найважливішими елементами симетрії є центр симетрії, площина симетрії і вісь симетрії n – го порядку. **Центр симетрії** – це точка усередині кристала, що поділяє навпіл будь-яку пряму, яка проходить через неї, проведену до перетинання з границями кристала (рис. 17а). **Площина симетрії** – це площина, що поділяє кристал на дві частин, кожна з якої є дзеркальним відображенням іншої (рис. 17б). **Вісь симетрії** – лінія, при обертанні навколо якої на 360°

кристал сполучається сам із собою n разів (рис. 17в, лінія АВ, $n = 4$). Число сполучень кристалів n називається порядком осі симетрії.

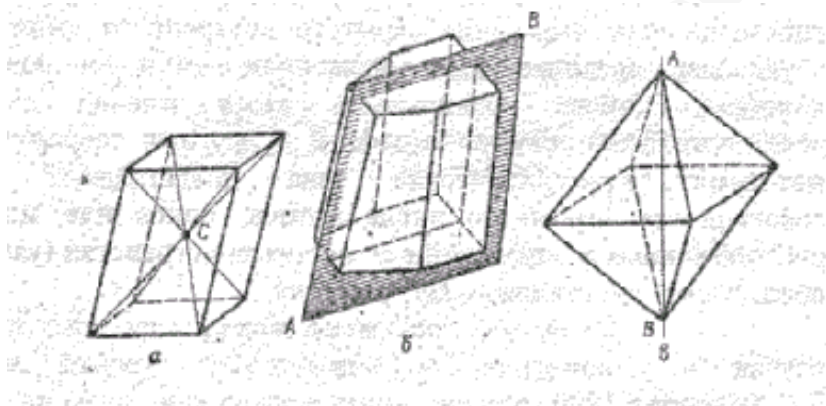


Рисунок 17 – Фігури, які мають елементи симетрії:
а – центр симетрії С; б – площина симетрії АВ;
в – вісь симетрії АВ четвертого порядку

Відповідно до геометричної форми кристалів можливі такі їх системи, або сингонії: кубічна, тетрагональна, гексагональна, ромбічна, моноклінна, триклинна. Всього шість систем, що відрізняються розміщенням кристалографічних осей і їх довжиною (табл. 6).

Елементарні осередки з описаним у таблиці 6 розміщенням осей точно відповідають існуючим кристалом. Існують, однак, додаткові типи елементарних осередків. Вони характеризуються введенням додаткових вузлів в елементарні осередки тих стандартних типів, що наведені у таблиці. Такі додаткові вузли можуть з'явитися в центрі

елементарного осередку або в центрах двох чи всіх її граней (рис. 18).

Таблиця 6 – Характеристики кристалічних систем

| Система | Співвідношення осей | Кут між осями | Приклад сполуки |
|---------------|---------------------|---|---|
| Кубічна | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ | KCl ($\approx 8\%$) |
| Тетрагональна | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ | Sn, SnO ₂ ($\approx 5\%$) |
| Гексагональна | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$ | H ₂ O, SiO ₂ , NaNO ₃ ($\approx 7\%$) |
| Ромбічна | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ | S, KNO ₃ ($\approx 28\%$) |
| Моноклінна | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^0$ $\beta \neq 90^0$ | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O KClO ₃ ($\approx 42\%$) |
| Триклинна | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$ | K ₂ Cr ₂ O ₇ ($\approx 10\%$) |

Зовнішня форма та особливості внутрішньої будови кристалів визначаються за **принципом щільнішого упакування:**

найбільш стійкою, а отже, найбільш ймовірною структурою є така структура, яка відповідає найбільш щільному укладанню частинок у кристалі, тобто при якій залишається найменший за обсягом вільний простір.

При укладанні частинок однакового розміру найбільш щільне упакування може бути виконано двома способами: у кубічних гранецентрованих ґратках та у найщільнішому гексагональному упакуванні (див. рис. 18). Ці два способи дають однаковий ступінь заповнення об'єму ($\sim 74\%$). Дослідження кристалів металів показало, що велика частина їх належить до одного з цих двох типів структур.

Коли розміри частинок відрізняються більш значно, вигіднішими стають інші структури: наприклад, NaCl кристалізується у формі примітивних кубічних ґраток. Якщо

до складу сполук належать не два, а кілька елементів, то структури стають ще більш складними і різноманітними. При цьому симетрія ґраток зменшується.

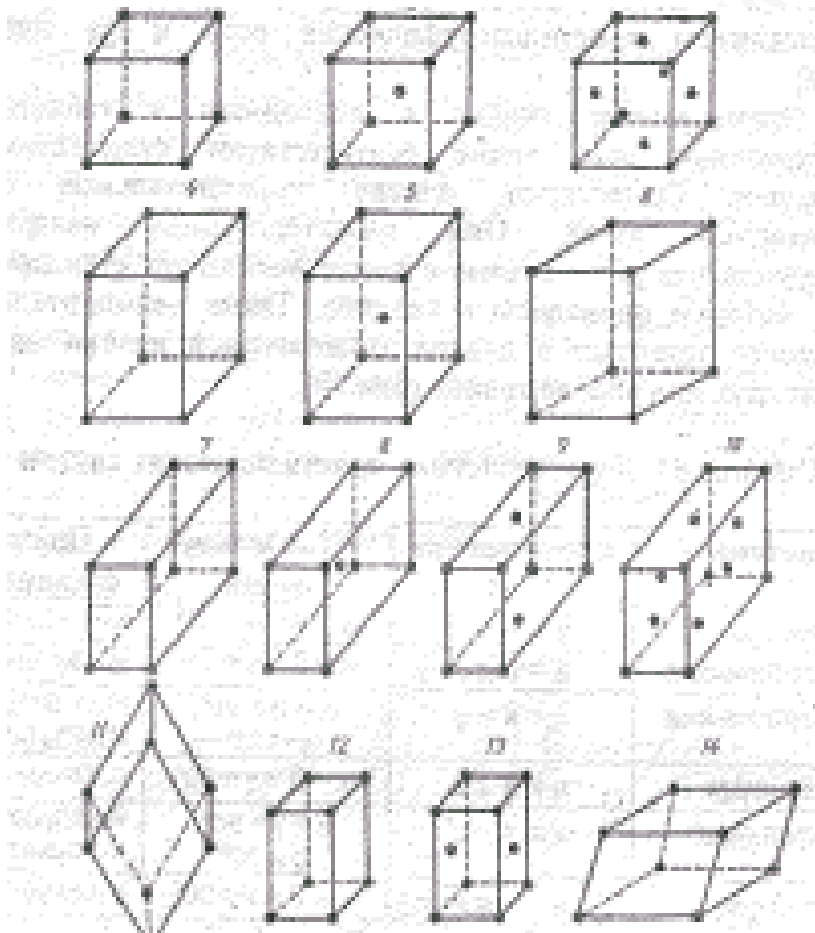


Рисунок 18 – 14 типів кристалічних ґраток:

I Кубічні: примітивний (1), об'ємно-центрований (2), гранецентрований (3). II Тетрагональні: примітивний (4), об'ємно-

центрований (5). III Гексагональні (6). IV Ромбічні: примітивний (7), об'ємно-центрований (8), базоцентрований (9), гранецентрований (10). V Ромбодринні (11). VI Моноклінні: примітивний (12), базоцентрований (13). VII Триклинні (14)

ТИПИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В КРИСТАЛАХ

Відповідно до природи частинок кристалічної ґратки можуть бути іонними, атомними (ковалентними чи металевими) і молекулярними.

Іонні кристали побудовані з різнойменно заряджених іонів. Іони можуть бути простими (Na^+ , Cl^-) і складними (NH_4^+ , NO_3^-). Енергія іонних ґраток створюється за рахунок сил електростатичної взаємодії. Геометричні форми кристалів простих іонних сполук не дуже складні. Найбільш простими кристалічними ґратками іонного типу є ґратки NaCl (кубічна гранецентрована) і CsCl (кубічна примітивна).

Важливою характеристикою будь-яких кристалічних ґраток є їх координаційне число. Координаційним числом називається кількість однакових частинок, розміщених на найкоротшій відстані від даної (кількість найближчих "сусідів"). Унаслідок ненасичуваності і неспрямованості іонного зв'язку іонні кристали характеризуються високими значеннями координаційних чисел. Так, у кристалах NaCl координаційне число дорівнює 6, а в кристалах CsCl – 8. Кристали іонних сполук мають відносно високі температури плавлення.

Атомно-ковалентні ґратки побудовані з атомів, зв'язаних між собою ковалентними зв'язками. Ці хімічні зв'язки визначають геометрію кристалів. Атомно-ковалентні ґратки утворюють алмаз, графіт, кремній, діоксид кремнію тощо. Координаційне число атомно-ковалентних ґраток простої речовини залежить від розподілу електронів зовнішнього рівня і кількості валентних орбіталей. Це добре видно з правила Юм-Розері, що має вигляд

$$K = 8 - N,$$

де K – координаційне число; N – номер групи, у якій перебуває елемент у періодичній системі елементів. Відповідно до цього правила координаційне число кристалічних ґраток алмаза дорівнює чотирьом. Речовини з таким типом кристалічних ґраток мають високі температури плавлення, велику твердість і малолеткість.

Атомно-металеві чи просто **металеві** відрізняються від усіх інших кристалів високою пластичністю, електропровідністю, теплопровідністю. Ці властивості, а також багато інших обумовлені особливим типом зв'язку між атомами металу – **металевим зв'язком**. Він виникає між атомами металу в результаті їх зближення за рахунок перекривання зовнішніх орбіталей. Однак цей зв'язок не є ковалентним неполярним зв'язком, тому що електрони не фіксуються між двома атомами, а переходять у стан провідності і належать всім атомам даного кристала.

Особливістю кристалічних ґраток металів є їх високі координаційні числа ($8 - 12$), що свідчать про велику щільність упакування атомів металів. Це пояснюється тим, що «основи» атомів, позбавлених зовнішніх електронів, укладаються в просторі як кулі однакового радіуса. Для металів характерні три типи кристалічних ґраток: кубічні гранецентровані (к.ч. = 12), кубічні об'ємно-центровані (к.ч. = 8) і гексагональні – найщільніше упакування (к.ч. = 12).

У вузлах **молекулярних кристалічних ґраток** розміщуються молекули, пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса. Речовини, що мають молекулярні ґратки, звичайно мають низькі температури плавлення, високий тиск насиченої пари. До такого типу речовин відносять, наприклад, тверді H_2 , O_2 , N_2 , галогени, CO_2 , усі благородні гази і багато органічних речовин.

ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ

Кристалічний стан речовини характеризується строго закономірним, періодично повторюваним розміщенням частинок у ґратках кристала. Кристал з таким ідеальним розміщенням атомів називається досконалим. У реальному кристалі завжди виявляються відхилення і порушення ідеального розміщення атомів. Ці порушення називаються дефектами кристалічних ґраток. Із третього закону термодинаміки випливає, що тільки при абсолютному нулі кристалічні ґратки не мають дефектів, тому що при 0^0 К ентропія кристала дорівнює нулю, тобто кристал має максимально можливий ступінь порядку.

За природою і походженням дефекти підрозділяються на такі типи: точкові (нульвимірні), лінійні, або дислокації (одновимірні), поверхневі (двовимірні) і об'ємні (тривимірні).

Основний тип дефектів – **точкові дефекти**. Існує два механізми утворення таких дефектів. По одному механізму при утворенні кристала в його об'ємі можуть залишитися незайнятими окремі вузли кристалічних ґраток, тобто виникнуть **вакансії**. Вакансії можуть виникнути також у результаті їх дифузії з поверхні, де вони з'являються, або у результаті випарювання атома з поверхневого шару, або виходу його з поверхневого шару на саму поверхню. Дефекти цього типу називаються **дефектами за Шотткі** (рис. 19). За іншим механізмом вакансії виникають у результаті переходу атома або іона з даного вузла в сусіднє міжвузля без виходу їх з об'єму кристала. При цьому поряд з вакансією з'являється атом у міжвузлі. Такі дефекти називаються **дефектами за Френкелем** (рис. 19). Точкові дефекти часто виникають у результаті розміщення атомів або іонів – домішок у вузлах кристалічних ґраток, де вони заміняють атом або іон основної речовини.

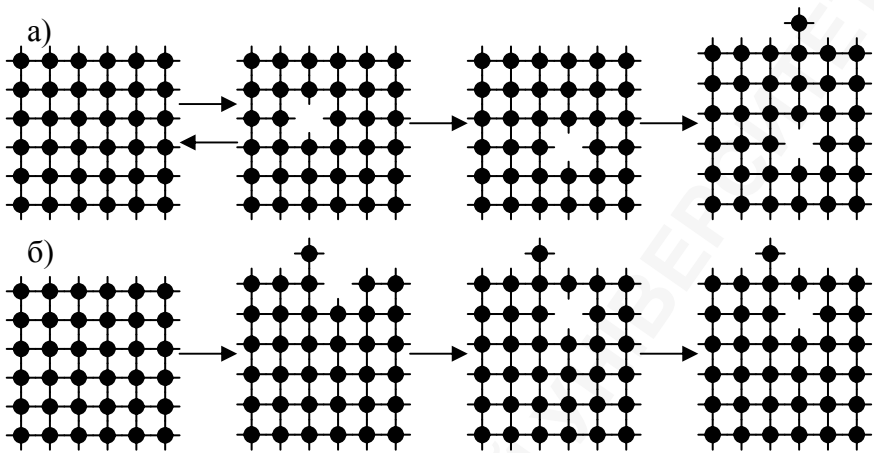


Рисунок 19 – Схема утворення дефектів за Френкелем (а) і за Шотткі (б) у кристалічних ґратках

Лінійні дефекти, або дислокація, виникають у місцях обриву площин кристалічних ґраток (крайові дислокації), при закручуванні цих площин (гвинтові дислокації), а також при послідовному поєднанні точкових дефектів у вигляді ланцюжків. Дислокації можуть переміщатися у тілі кристала, накопичуватися у місцях найбільших напруг. Дислокації можуть виходити на поверхню кристала і створювати порушення поверхневого шару. Центри виходу дислокацій на поверхню кристала є високоактивними точками поверхні, здатними до подальшого росту у вигляді гвинтових ниткоподібних кристалів («вусів»), що мають дуже велику міцність в напрямку росту. Одержання таких ниткоподібних кристалів у даний час засновано промисловістю.

Поверхневі дефекти утворюються між двома кристалічними поверхнями, поверненими або зміщеними відносно один одного; при неправильному упакуванні

частинок у шарі; на межі включень іншої фази у вигляді сітки дислокацій.

Об'ємні дефекти – це скупчення вакансій, що утворюють порожнечі, пори, канали усередині кристала; частинки, що впровадилися в кристал при його утворенні (розчинник, пухирці газу); зародки нової кристалічної фази, що виникають за нерівноважних умов існування кристала.

Дефекти будь-якого типу впливають на властивості кристалів. Точкові дефекти можуть підвищувати і знижувати міцність кристалів, впливати на їх твердість, фарбування, електропровідність, теплопровідність. Наявність дислокацій і їх рухливість приводять до зміни пластичності кристалів, обумовлюють напруги і можуть викликати руйнування кристалів. Якщо точкові дефекти дозволяють змінювати властивості кристалів у потрібному напрямку, і в цьому відношенні важлива їх роль у створенні матеріалів із заданими властивостями, то дислокації, і особливо об'ємні дефекти, часто дуже негативно впливають на механічні властивості кристалів. Разом з тим для проведення багатьох гетерогенних процесів, наприклад, гетерогенного каталізу, потрібно тверде тіло із сильно розвинутою внутрішньою поверхнею, пронизане мережею каналів, пор і тріщин, для одержання таких тіл використовуються різні прийоми створення об'ємних дефектів.

ОСНОВИ ЗОННОЇ ТЕОРІЇ КРИСТАЛІВ

Як уже було зазначено (див. лекцію 2), властивості речовин залежать від типу хімічного зв'язку в них. Особливо наочний вплив типу зв'язку на електричні властивості твердих тіл. Відомо, що всі тверді тіла за їх електричною провідністю можна розділити на провідники (метали), напівпровідники і діелектрики. Пояснення електричної

провідності твердих тіл дається на основі квантової теорії будови кристалів – так званої **зонної теорії**.

Розглянемо деякі загальні питання цієї теорії.

Зонною теорією кристалів називають метод молекулярних орбіталей, поширений на групу частинок, пов'язаних у кристалі. Відповідно до методу молекулярних орбіталей взаємодія атомів приводить до утворення єднальних і розпушувальних молекулярних орбіталей. Це також означає, що при взаємодії атомів відбувається розщеплення атомних енергетичних станів на молекулярні. Вже при взаємодії двох однакових атомів дискретні атомні енергетичні рівні розщеплюються і перетворюються в полюси (утворюється одна єднальна та одна розпушувальна орбіталь). У системі з чотирьох орбіталей виникають чотири енергетичних стани за кількістю молекулярних орбіталей (дві єднальні і дві розпушувальні). У системі, що складається з 1 моль атомів, кожен атомний енергетичний стан розщеплюється на N_A молекулярних станів ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$), тому що утвориться N_A молекулярних орбіталей. Оскільки ця кількість дуже велика, сусідні молекулярні орбіталі енергетично настільки близькі один до одного (розходження складає всього 10^{-22} еВ), що зміну енергії електронів у N_A молекулярних орбіталах можна подати як безупинну смугу енергетичних рівнів (зону).

Енергетичні рівні, на яких знаходяться валентні електрони, утворюють **валентну зону**. Вільні енергетичні рівні, розміщені енергетично вище від валентної зони (у деяких випадках – у межах її), формують **зону провідності**. У залежності від природи взаємодіючих атомів і типу кристалічних ґраток валентна зона і зона провідності можуть перекриватися або не перекриватися одна одною. В останньому випадку між валентною зоною і зоною провідності з'являється розрив – **зона заборони**.

У залежності від типу атомних орбіталей (s, p, d, f) енергетичні зони кристалів розподіляють на s-, p-, d- і f-зони. Орбіталі енергетичної зони заповнюються електронами як звичайні молекулярні орбіталі з урахуванням принципу найменшої енергії і принципу Паулі. Тому максимальне число електронів дорівнює $2N_A$ у s-зоні, $6N_A$ – у p-зоні, $10N_A$ – у d-зоні і $14N_A$ – у f-зоні.

Взаємне розміщення зон і їх заповнення електронами обумовлюють властивості кристала як провідника, напівпровідника і діелектрика. У металах валентна зона і зона провідності перекриваються між собою. Це й обумовлює здатність валентних електронів у металі вільно переміщатися за об'ємом кристала або рухатися спрямовано під впливом зовнішнього електричного поля. Відсутність забороненої зони в металі пояснюється тим, що в їх

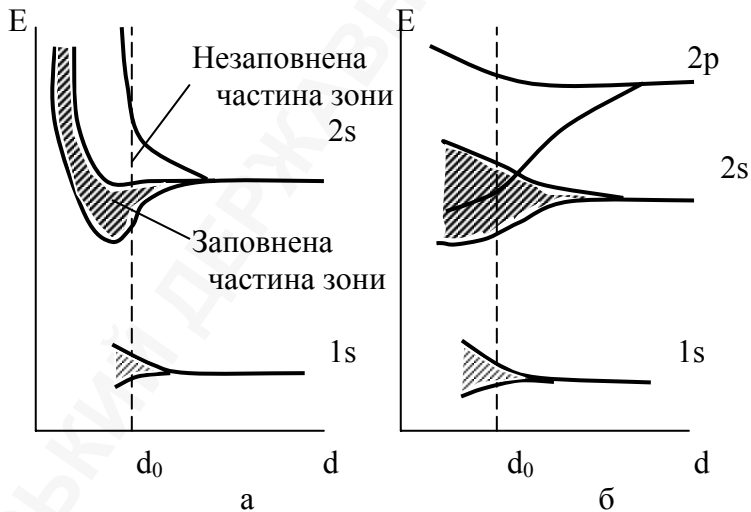


Рисунок 20 – Розміщення енергетичних зон у кристалах літію (а) і берилію (б)

кристалах s- і p-зони перекриваються, а кількість валентних електронів мала в порівнянні з кількістю вільних орбіталей у валентній зоні. Наприклад, у кристалі літію 2s-зона зайнята лише наполовину, а у кристалі берилію 2s-зона зайнята повністю, але вона перекривається вільною p-зоною (рис.20).

При утворенні кристалів алмазу і кремнію зв'язки між атомами утворені чотирма sp^3 -гібридними орбіталями, що утворюють єдину sp^3 -гібридну валентну зону, повністю зайняту електронами. Електрони цієї зони локалізовані на своїх енергетичних рівнях і можуть переміщатися тільки усередині валентної зони. Найближчою за енергією зоною провідності до sp^3 -гібридної валентної зони в кристалі алмаза є s-зона наступного квантового рівня. І у випадку алмаза, і у випадку кремнію ці зони не перекриваються валентними зонами, тобто розділені зоною заборони. Для переходу електронів у зону провідності необхідно їх порушення (нагрівання, опромінення тощо). Якщо ширина зони заборони ΔE перевищує 4ев, то збудити електричну провідність у речовині шляхом нагрівання неможливо, тому що кристал розплавиться раніше, ніж виникне провідність. У кристалі кремнію $\Delta E = 1,12$ ев, і валентні електрони при невеликому нагріванні або збудженні іншим шляхом переходять у зону провідності. У кристалі алмаза унаслідок великої різниці в енергії електронів другого і третього рівнів ширина забороненої зони дорівнює 5,7 ев. Речовини, у яких ширина забороненої зони складає 0,1 – 4,0 ев, належать до напівпровідників, а речовини з $\Delta E > 4,0$ ев – до діелектриків.

Для іонних кристалів ширина забороненої зони складає близько 6 ев. У молекулярних кристалів енергетичні рівні локалізовані в межах молекул і енергетичні зони не виникають. Тому зазначені речовини – діелектрики.

Зупинимося більш докладно на речовинах, що мають напівпровідникові властивості. Усі напівпровідники можна розділити на прості (власні і домішкові) і складні. У власних напівпровідниках (кремній германій і ін.) виникнення провідності пов'язане з переміщенням електрона однієї або декількох хімічних зв'язків у зону провідності. При цьому на місці електронів, що перемістилися, виникають «дірки». В електричному полі електрони рухаються до катода, а дірки – до анода. Це і є власна провідність. Варто мати на увазі, що рух дірок – це не рух носія позитивного заряду, а наслідок перескоків електронів. У такого типу напівпровідників число електронів дорівнює числу дірок.

Електричні властивості більшості напівпровідних речовин пояснюються тим, що число електронів не дорівнює числу “дірок”. Такі напівпровідники називаються домішковими, тому що такий стан досягається введенням домішок. Домішки, що віддають електрони, називаються донорними (P, As, Sb у кристалічних ґратках германію). Для таких напівпровідників електронна провідність перевершує діркову. Якщо ж у кристалічні ґратки германію ввести домішки (Al, Ga, In), атоми яких будуть захоплювати електрони (акцепторні домішки), то діркова провідність буде переважати над електронною. Таким чином, з'являється можливість регулювати провідність кількісно і якісно.

Напівпровідникові властивості виявляють багато хімічних сполук. Такі властивості мають сполуки р-елементів III групи з р-елементами V групи (GaP, InP, InSb), р-елементів II групи з р-елементами VI групи (Zn, ZnTe, CdSe, CdS), р-елементів IV групи (Si). Відомо чимало напівпровідників і більш складних, наприклад, $GaAs_xP_{1-x}$, $In_xGa_{1-x}Sb$, $ZnS_{1±x}$. У подібного типу напівпровідниках варіювання провідності досягається за рахунок зміни співвідношення атомів металу і неметалу в кристалі.

Виявлено напівпровідникові речовини і серед органічних речовин (деякі органічні барвники, нафталін і т.д.).

Наприкінці зазначимо, що принципова відмінність металів від напівпровідників полягає в залежності їх електропровідності від температури: при підвищенні температури електропровідність напівпровідників зростає, а металів – зменшується. Говорять, що при зниженні температури метали стають надпровідниками, а напівпровідники – діелектриками.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Стромберг А.Г., Семиченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978.
3. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. – М.: Химия, 1969. – Т.1; 1973. – Т.2.