

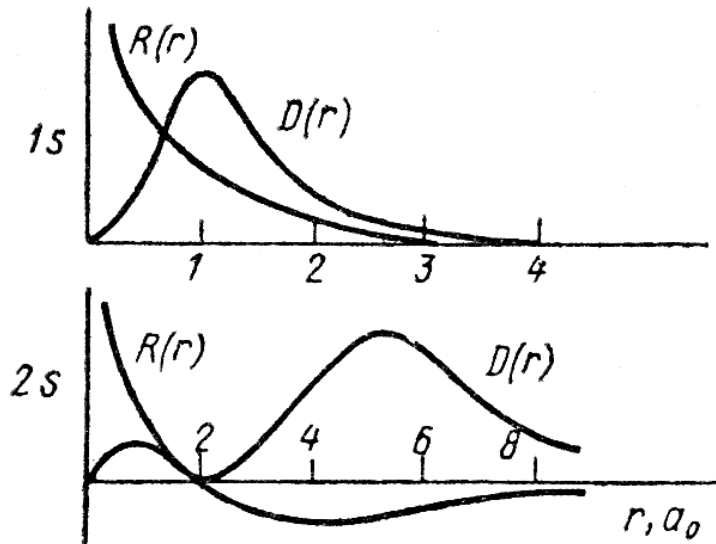
Лекция 2

Свойства свободных атомов (часть 2)

НАПОМНИМ, ЧТО

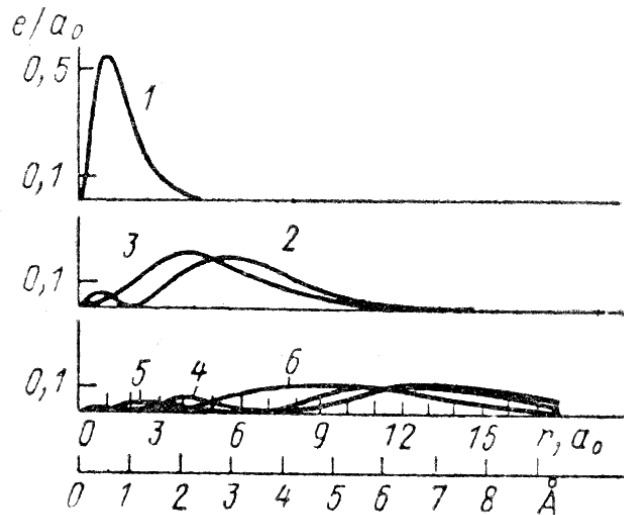
Удобно перейти от *радиальной составляющей волновой функции* к *плотности вероятности нахождения электрона (радиальному распределению)*, которая определяется квадратом модуля волновой функции

$$D_{nl}(r) = e_0 4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$$



Соотношение между
*радиальной составляющей
волновой функции $R(r)$*
*и радиальным распределением
 $D(r)$*
для 1s- и 2s- уровней атома
водорода.

Форма и протяженность электронных оболочек

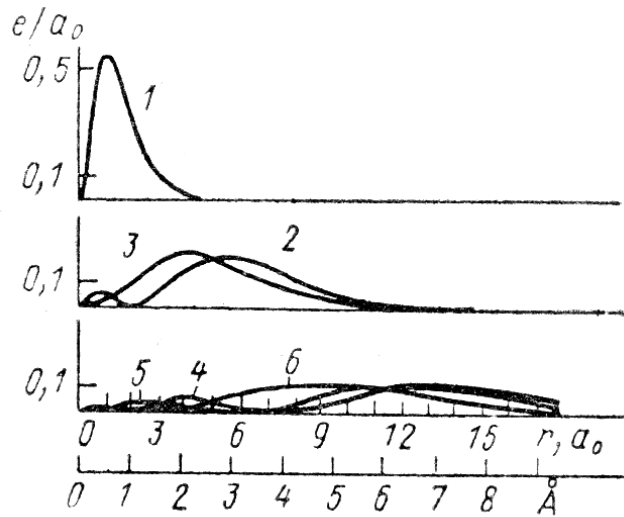


Графики радиальных функций электрона в атоме водорода для разных наборов n и l
1- 1s, 2- 2s, 3- 2p, 4- 3s, 5- 3p, 6- 3d

Функция $D(r)$ становится равной 0 при бесконечном r . При некоторых значениях r имеет хорошо выраженные максимумы.

Для основного состояния атома водорода ($n=1$, $l=0$) максимум 1s-орбитали находится на расстоянии $r_0=a_0=0,529177 \text{ \AA}$, которое называется **боровским радиусом** и является **атомной единицей длины**.

Форма и протяженность электронных оболочек



Распределение электронной плотности имеет несколько макс. и мин., число последних составляет

$$\text{Минимумы} = n - l - 1.$$

$1s$ - 1 макс,

$2s$ - 1 мин + 2 макс,

$2p$ - 1 макс.

При увеличении l в оболочке с одним и тем же n последний максимум функции распределения приближается к ядру.

(Макс $2p$ - ближе к ядру, чем последний $2s$ -, а $3d$ -макс ближе к ядру, чем последние макс $3s$ - и $3p$).

Такая особенность отражается на порядке заполнения электронных оболочек элементов в ПС

Правило суммы главного и орбитального квантовых чисел

Орбитали занимаются электронами в порядке увеличения суммы квантовых чисел $(n+l)$ и при этом орбиталь с меньшим значением n занимает первую. правило Маделунга (Правило Клеchkовского)

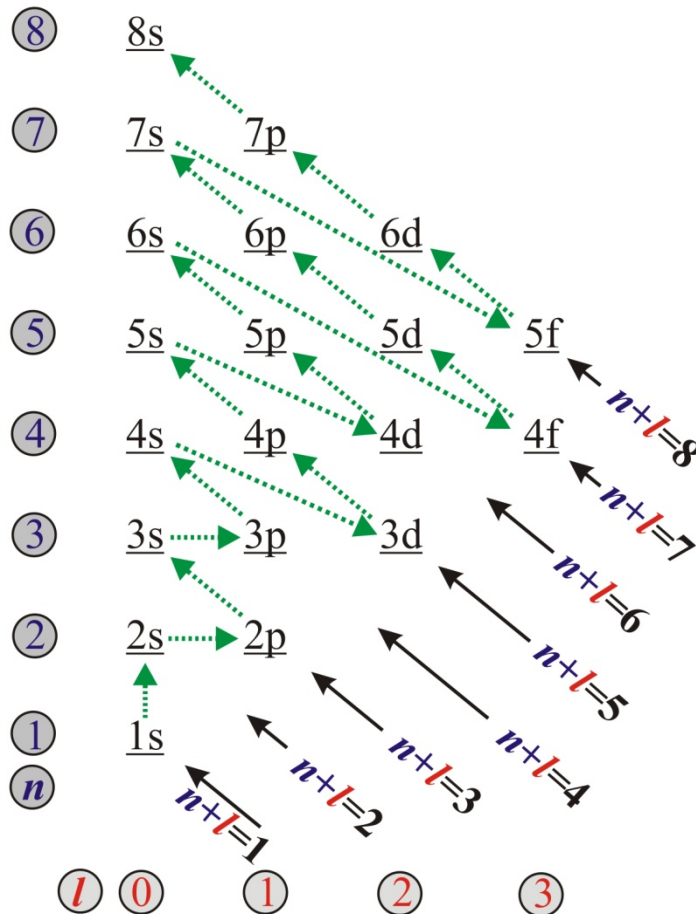
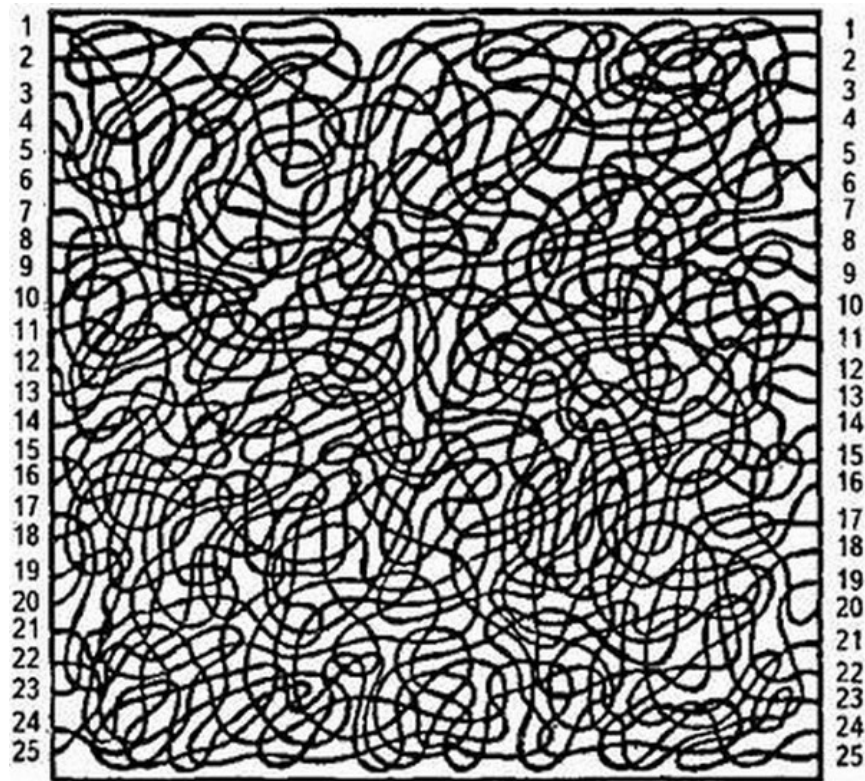


диаграмма помогает использовать указанное выше правило:

так, для $(n+l) = 5$ первыми должны быть заполнены орбитали $3d$, затем $4p$ и только после этого появляются $5s$ -электроны.

Размерные характеристики **свободных** атомов



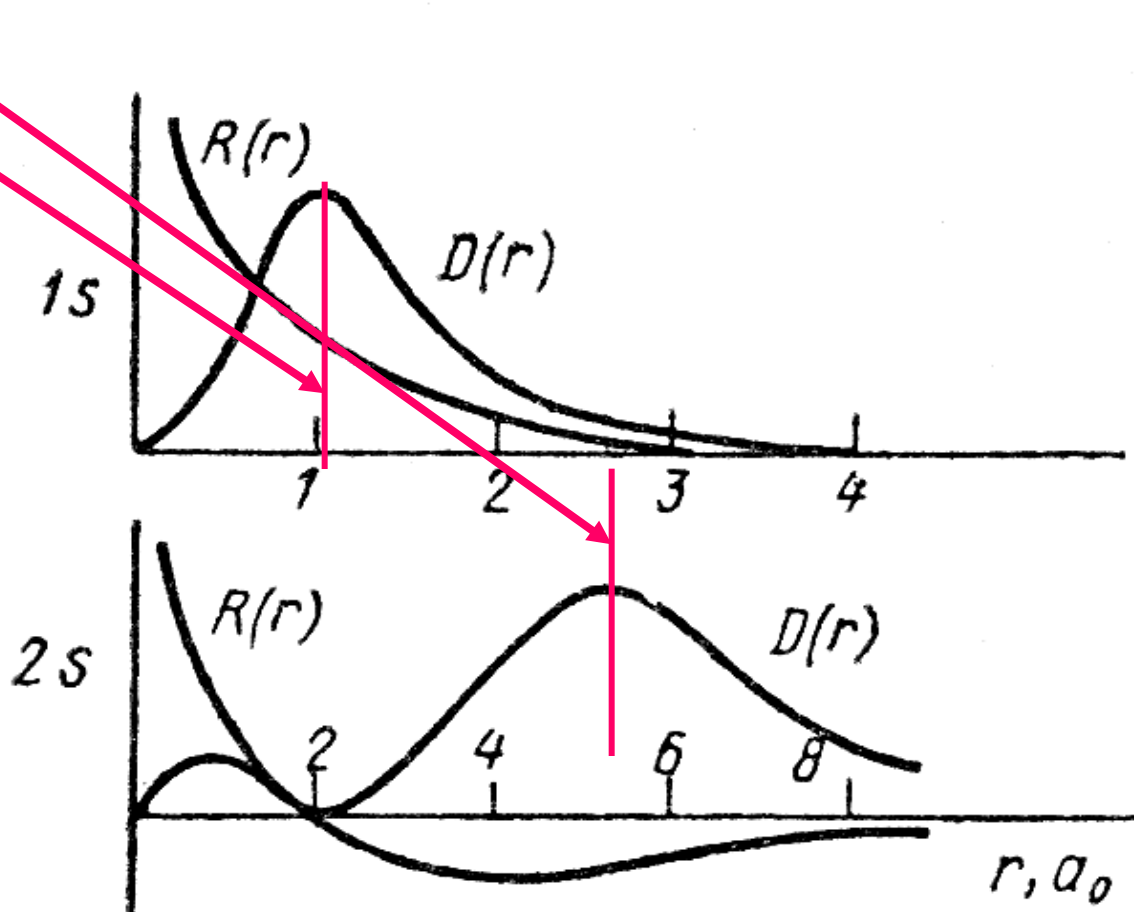
Путаница

с многочисленными существующими системами размеров атомов и ионов **в свободном состоянии** и **в кристаллах** может привести к серьезным методическим ошибкам.

Орбитальный радиус атома (иона)

Рассчитанные методами квантовой механики радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов называются *орбитальными радиусами* r_0 .

для 1s- и 2s-
уровней атома Н



Орбитальный атома (иона)

- Как видно, *орбитальный радиус не является! границей распространения электронной плотности* в данном состоянии, а указывает только **на наибольшую вероятность** встретить электрон именно на этом расстоянии от ядра.
- Вероятность пребывания электрона на больших расстояниях еще довольно велика, хотя и быстро уменьшается с удалением электрона от ядра.
- Так, в случае 1s-состояния атома Н вне сферы радиуса $r_0 = a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ находится более половины (**60%**) электронной плотности.

Орбитальный и средний радиус

- *Средний радиус* орбитали nl определяется по формуле

$$\langle r \rangle_{nl} = \int_0^{\infty} r^3 |R(r)_{nl}|^2 dr$$

$R(r)_{nl}$ радиальная составляющая волновой функции.

средний радиус $1s$ -орбитали атома Н равен $=1.5a_0 = 0.79\text{\AA}$.

Внутри сферы - 60% электронной плотности орбитали.
Даже при выборе радиуса сферы равным $1.4\text{\AA}$ вне её остается около 10% полного электронного заряда.

И только сфера с радиусом $4a_0 \approx 2\text{\AA}$ практически полностью исчерпывает область вероятного пребывания $1s$ -электрона атома Н.

Орбитальный и средний радиус

Средний радиус для электронных уровней атома водорода:

nl	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
$\langle r \rangle_{nl}$	1,5	6	5	14	13	11	24	23	21	18

И для орбитальных и для средних радиусов d- и особенно f-электроны в среднем оказываются ближе к ядру, чем p- и особенно s-электроны.

Если средний радиус 1s-электрона Н в 1,5 раза больше орбитального радиуса a_0 , то отношение между и для других состояний меньше 1,5:

для 2p- функций оно равно $5/4 = 1,25$,

для 3d- $7/6 = 1,17$,

для 4f- $18/16 = 1,12$.

Орбитальный и средний радиус

Знание таких простых и точных числовых соотношений для атома водорода полезно потому, что волновые функции многоэлектронных атомов «водородоподобны»: они могут быть найдены в достаточно хорошем приближении преобразованием волновых функций атома Н

По сравнению с водородоподобным атомом для многоэлектронных атомов характерна более сильная асимметрия волновых функций, так что их максимум оказывается относительно ближе к ядру.

Орбитальный и средний радиус

Кроме того, относительное сжатие или расширение волновых функций является следствием релятивистских эффектов, которые усиливаются с ростом заряда ядра и увеличением энергии и скорости движения электронов (приближения ее к скорости света).

Так, релятивистское сжатие $1s$ - и $2p$ - уровней достигает при $Z = 100$ почти 30%, тогда как сжатие $5s$ -и $5p$ - уровней – около 15%. Релятивистские эффекты меньше влияют на размеры d -орбиталей, а для f -орбиталей скорее характерно небольшое (на несколько процентов) относительное расширение

Орбитальный и средний радиус

Размеры всех атомных орбиталей рассчитаны для элементов с $Z = 1-120$ с высокой точностью (*Desclaux*, 1973). В отличие от широко известных результатов более ранних релятивистских расчетов методом самосогласованного поля в этих вычислениях более точно учтены обменные и магнитные взаимодействия.

Desclaux J.P. (1973)

At. Data Nucl. Data Tables, V.12, pp. 311–406.

Расстояния от ядра до максимума электронной плотности *внешней орбитали атома или иона*

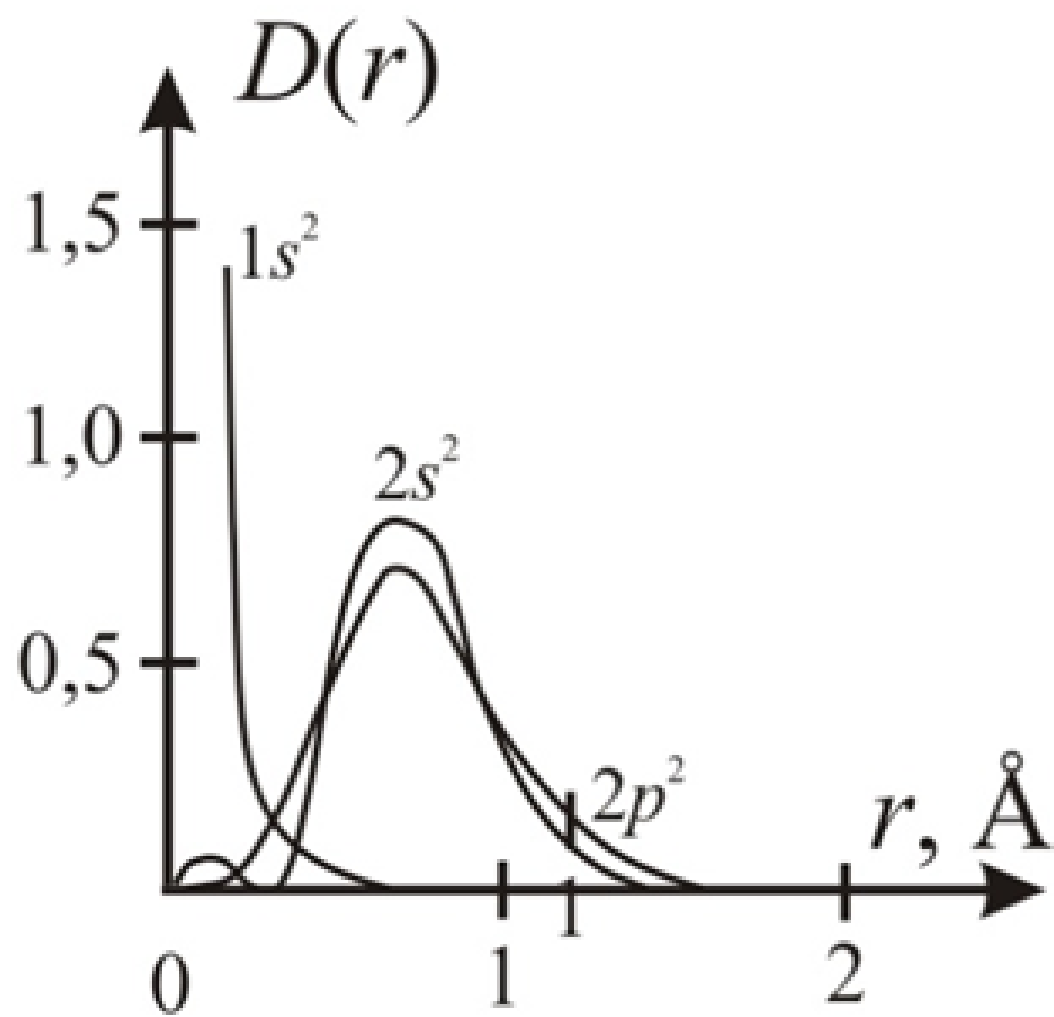
определяют

атомный или ионный орбитальный радиусы

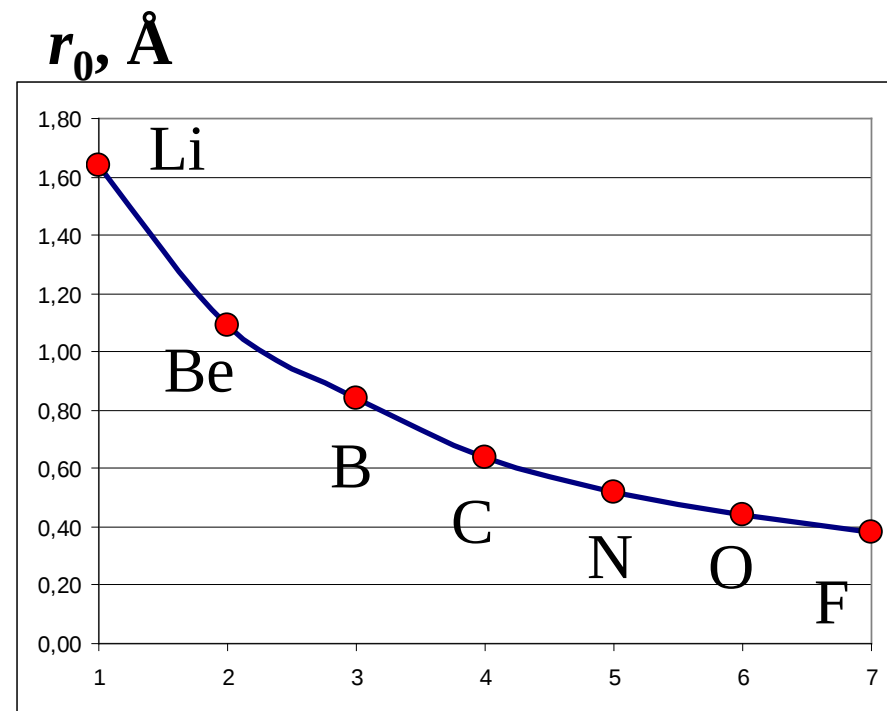
*(аналогично - средние атомные (ионные)
радиусы)*

Они указывают на размеры атома или иона в свободном состоянии, т. е. *до образования ими химической связи.*

Итого: сколько реально наблюдаемых радиусов можно озвучить, например для С?

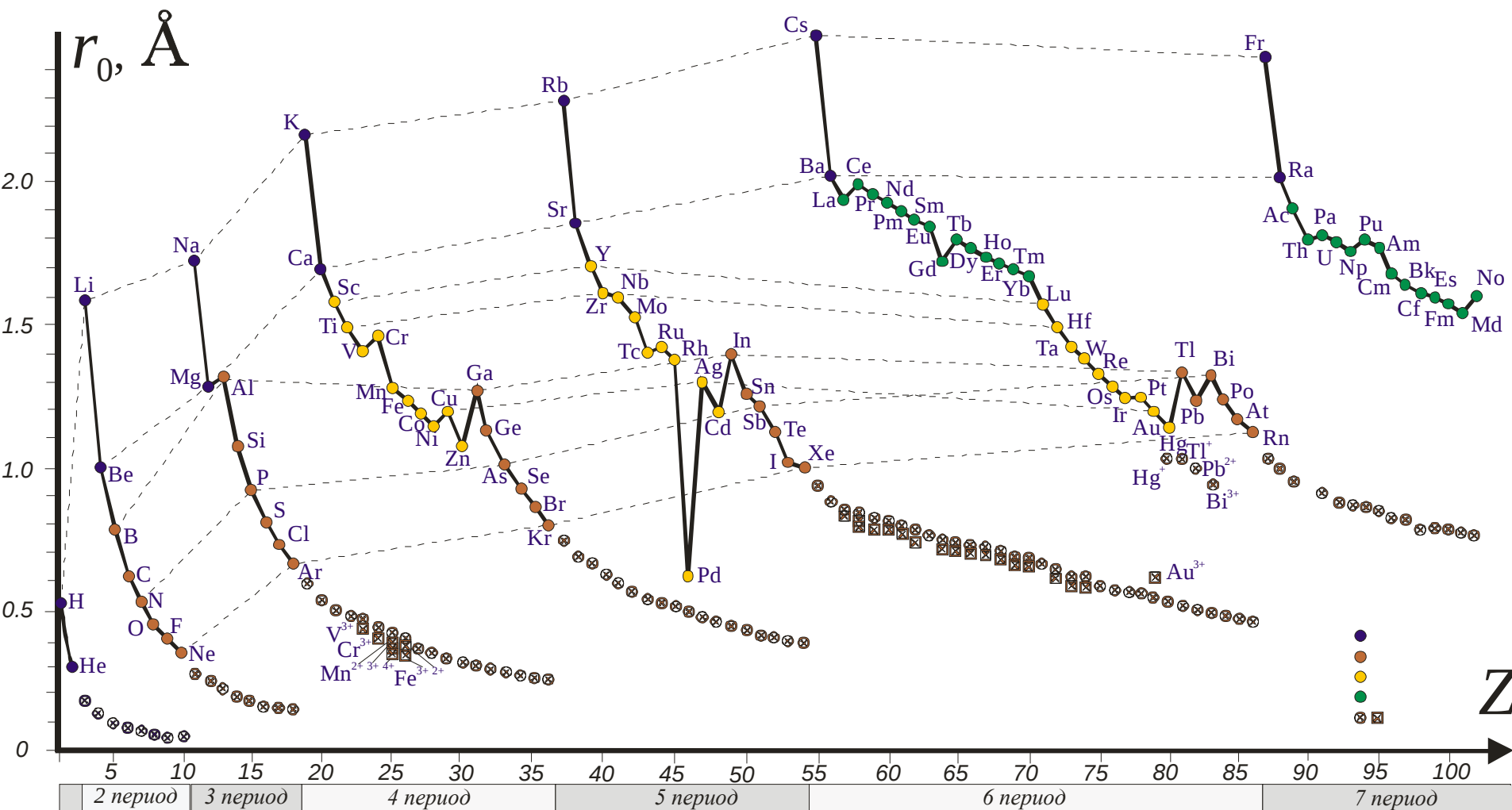


Эл-т	$r_0, \text{\AA}$	$\langle r \rangle, \text{\AA}$
H	0,53	0,79
He	0,3	0,49
Li	1,64	2,05
Be	1,09	1,4
B	0,84	1,17
C	0,64	0,92
N	0,52	0,76
O	0,44	0,65
F	0,38	0,57

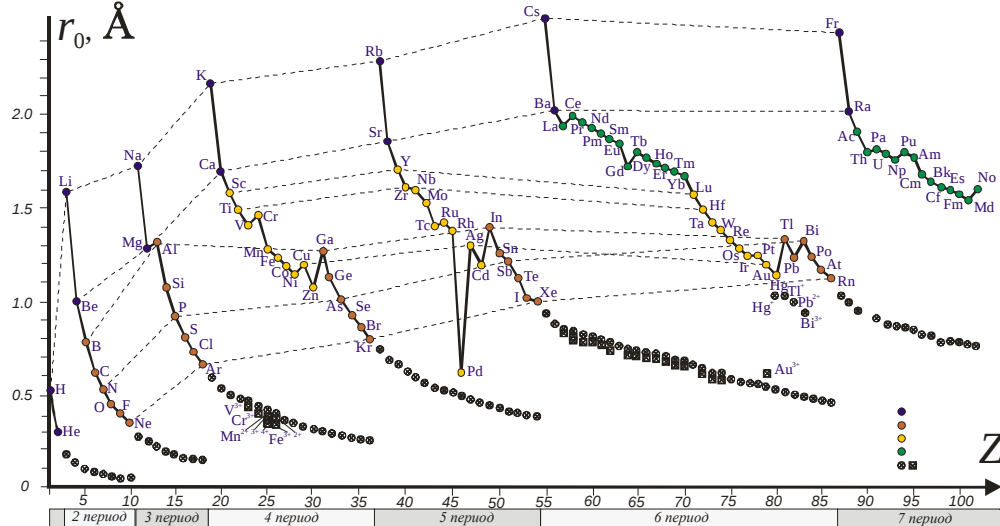


В периоде радиус уменьшается!!!

Орбитальные радиусы атомов (1) и ионов (2)



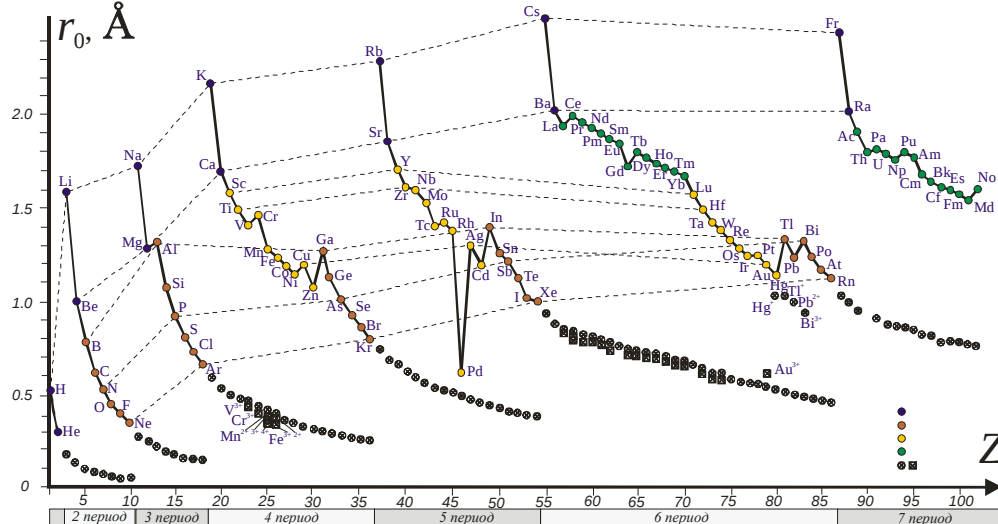
ОРИГИНАЛ : http://cryst.geol.msu.ru/appliances/pics/prop_a4.jpg



Особенности:

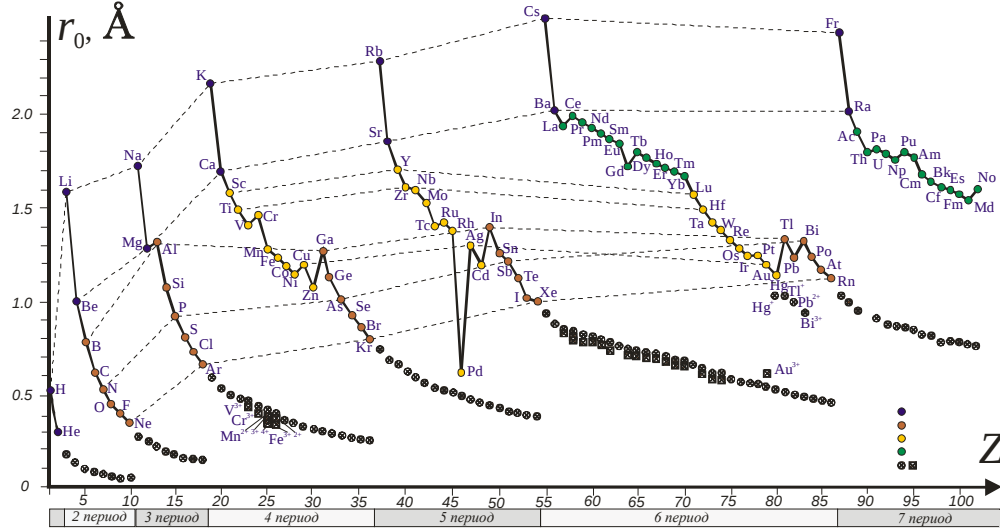
1) Резкое уменьшение орбитального и среднего радиусов нейтральных атомов от начала к концу каждого периода:

В начале периода находится щелочной элемент с максимальным радиусом, в конце периода - инертный газ с минимальным радиусом.



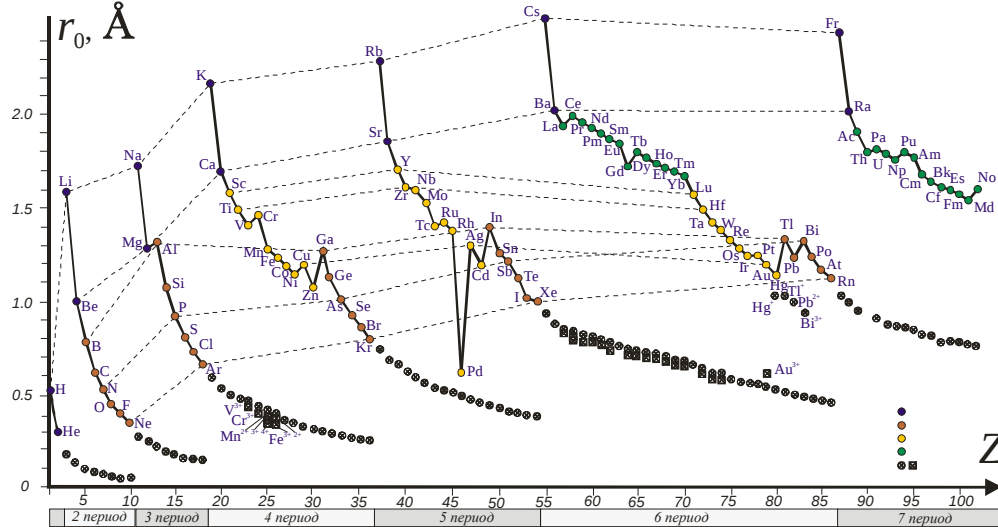
Особенности:

Это отражает уменьшение размеров внешней электронной оболочки при увеличении заряда ядра, сменяющееся скачкообразным увеличением радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду



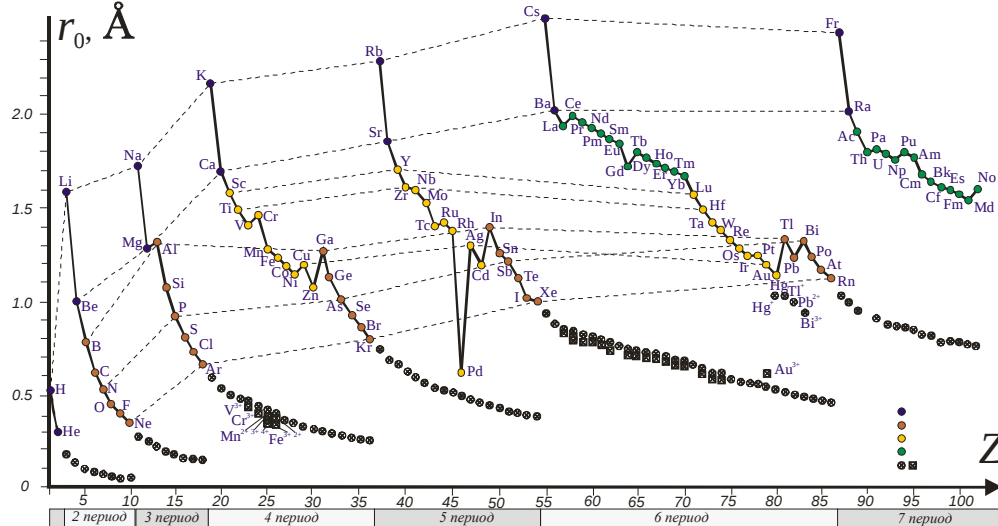
Особенности:

2) небольшие скачки в величинах r_0 после заселения наполовину электронной оболочки с одним значением квантового числа l . Так, в семействе лантаноидов Ce-Lu минимум орбитальных и средних радиусов появляется у гадолиния, Gd, (7 $4f$ -электронов с параллельной ориентацией спинов в соответствии с правилом Гунда). Появление восьмого f -электрона (у тербия) с противоположной ориентацией спина вызывает в результате усиления отталкивания между ними некоторый рост орбитального и среднего радиусов. Это оказывается главной причиной обычного деления семейства редких земель на две подгруппы (легкие и тяжелые лантаноиды)



Особенности:

3) Для изменения орбитальных радиусов в группах Периодической Системы характерно быстрое увеличение при переходе от 2-ого периода к 3-ему ($\text{Li} \rightarrow \text{Na}$, $\text{Be} \rightarrow \text{Mg}$ и т. д.), от 3-его к 4-ому ($\text{Na} \rightarrow \text{K}$, $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$ и т. д.), а затем более медленное, вплоть до некоторого уменьшения радиусов наиболее тяжелых элементов ($\text{Cs} \rightarrow \text{Fr}$, $\text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$ и т. д.) Это явление связано со значительным (почти на 0,4 Å) уменьшением орбитальных и средних радиусов при длительном заполнении 4f-оболочек в группе редких земель (так называемое *лантаноидное сжатие*)



Особенности:

- 4) Что касается катионов, то для тех из них, которые обладают благородногазовыми оболочками, орбитальные радиусы лежат на плавных кривых, продолжающих ход r_0 в периодах после инертного газа с той же электронной конфигурацией. Немного отстоят от этих кривых радиусы катионов переходных металлов (V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и т. п.) и несколько больше - орбитальные радиусы неполновалентных катионов p -элементов (As^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и т. п.).

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

- **Потенциал ионизации** атома или иона определяется как работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его *на бесконечно большое расстояние*
- По абсолютной величине он равен потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак.
- Потенциал ионизации I является количественной характеристикой энергии (прочности) связи электрона с атомным остовом
- При отрыве от атома первого, второго..., i -электрона говорят о первом (I_1), втором (I_2)..., i -потенциалах ионизации (I_i).

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Неравенства $I_1 < I_2 \dots < I_i$ очевидны, так как требуется больше энергии, чтобы удалить электрон от частицы с зарядом $+i$, чем с зарядом $+(i+1)$

Так для атома Si :

$$I_1 = 7 \text{ эВ}$$

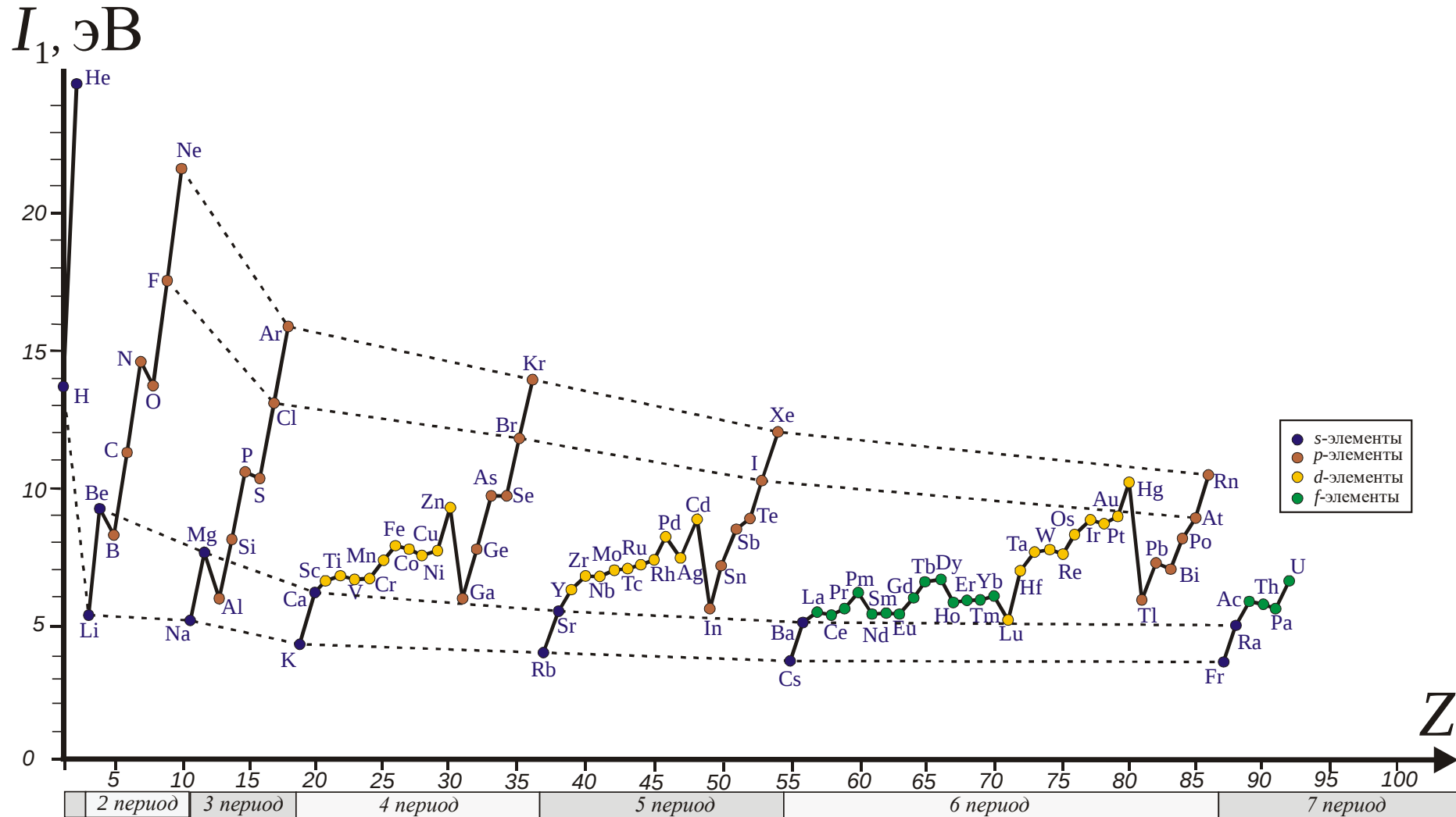
$$I_2 = 13 \text{ эВ}$$

$$I_3 = 24 \text{ эВ}$$

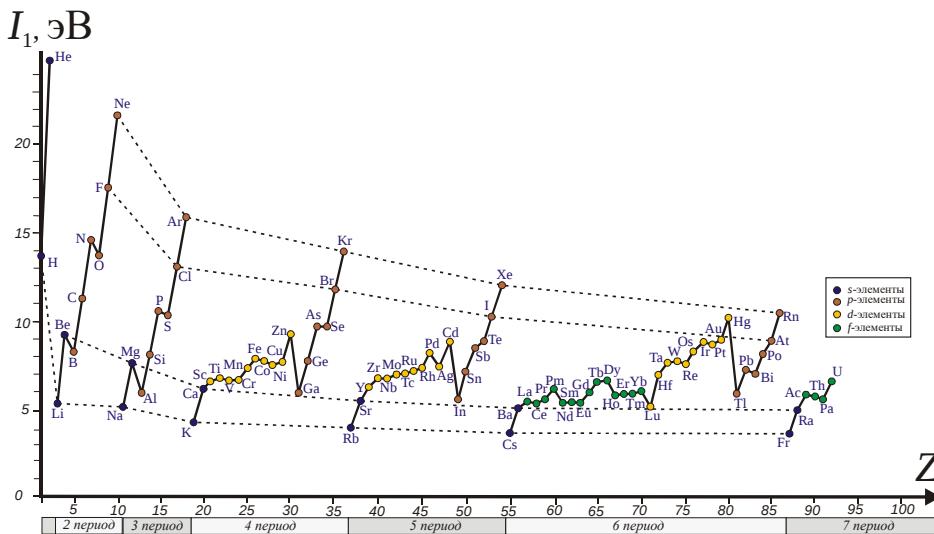
$$I_4 = 58 \text{ эВ}$$

Сумма всех потенциалов ионизации
равна 103,12 эВ

Тем не менее, особенно характерными являются *первые потенциалы ионизации*, отражающие энергетическую устойчивость внешней электронной конфигурации нейтрального атома, от которой зависят многие его химические и кристаллохимические свойства

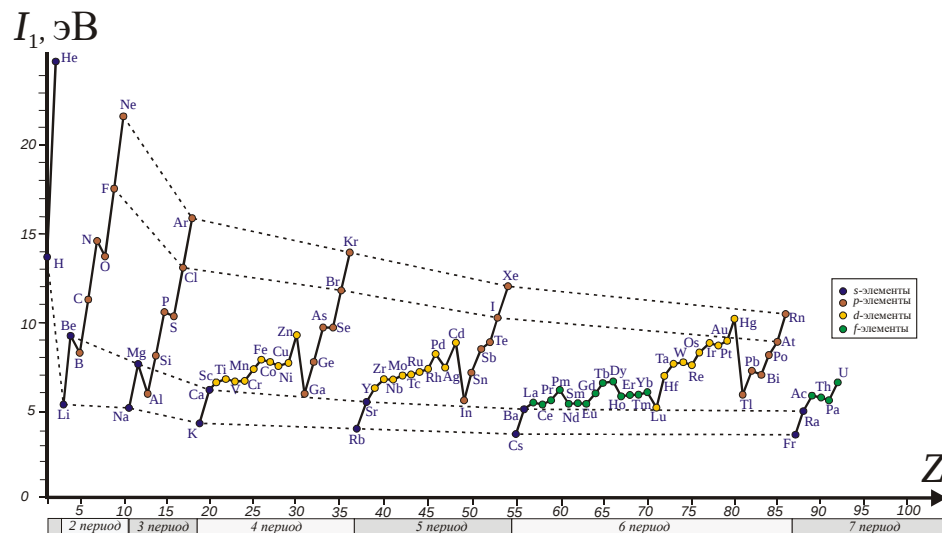


Первые потенциалы ионизации атомов в зависимости от
порядкового номера Z



Периодические зависимости потенциалов ионизации

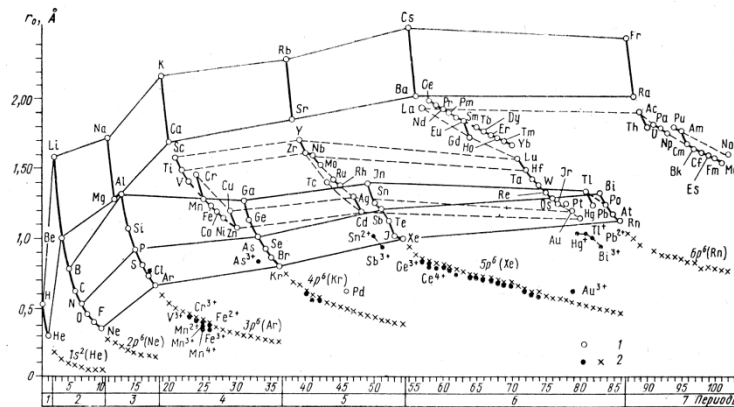
- Первые потенциалы ионизации увеличиваются вдоль периода от первой группы до восьмой (нулевой)
- В соответствии с правилом Гунда наиболее устойчивой является наполовину заполненная конфигурация (p^3 , d^5 и т.д.)
- Относительно устойчива конфигурация с заполненными ns^2 оболочками (He и вторая группа элементов)



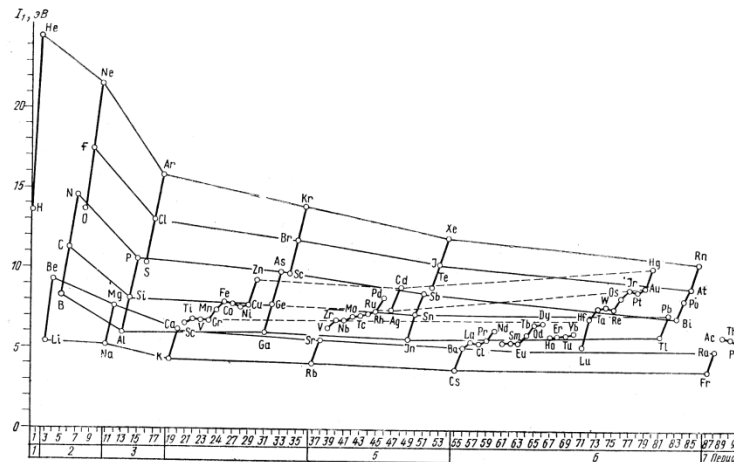
Периодические зависимости потенциалов ионизации

- Потенциалы ионизации уменьшаются в *a* подгруппах элементов сверху вниз. Для *b* подгрупп характерно некоторое увеличение I_1 для более тяжелых элементов – эффект лантаноидного сжатия ($I_1(\text{Au}) > I_1(\text{Ag})$, $I_1(\text{Hg}) > I_1(\text{Cd})$)
- Особое положение водорода по величине его потенциала ионизации между первой и седьмой группами
- И...

- Зеркально антисимметричное соотношение между орбитальными радиусами и потенциалами ионизации. Произведение этих величин приблизительно постоянно для всех элементов ПС.



$$I_1 \approx e^2/2r_0.$$



$$I_1 \approx e^2/2r_0$$

Это соотношение является точным только для атома водорода, в котором отсутствует межэлектронное отталкивание и экранирование ядра. Его ошибки постепенно возрастают в среднем от 10% для легких атомов и до 50% для более тяжелых, причем в результате неполного экранирования внешнего электрона внутренними почти всегда справедливо неравенство:

$$I_1 > e^2/2r_0.$$

Произведение $I_1 \cdot r_0$ в среднем составляет $0,7 \pm 0,1 e^2$ и мало зависит от положения элемента в Периодической Системе (ср.: $r_0 (e^2/2r_0) = 0,5 e^2$ для атома Н). Это объясняет тот факт, что зависимости r_0 и I_1 от Z выглядят как отражение в слегка неровной вертикальной зеркальной плоскости симметрии (псевдосимметрии), проходящей через ось Z .

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

- Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы
- Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от такого отрицательного иона, называется *сродством к электрону* (F).
- Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

- По величине F значительно меньше I_1 . Даже самые большие из них (значения сродства к электрону галогенов) — сравнимы, но все же меньше первых потенциалов ионизации щелочных металлов

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Значения сродства к электрону

F

для галогенов и водорода хорошо
известны и измерены
экспериментально.

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

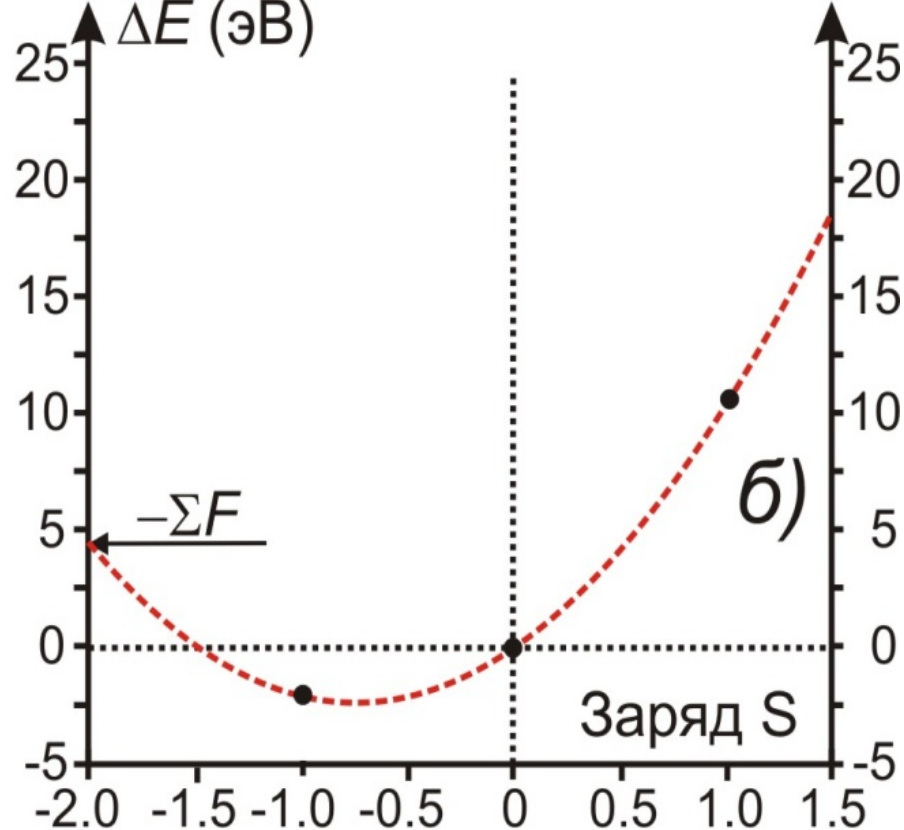
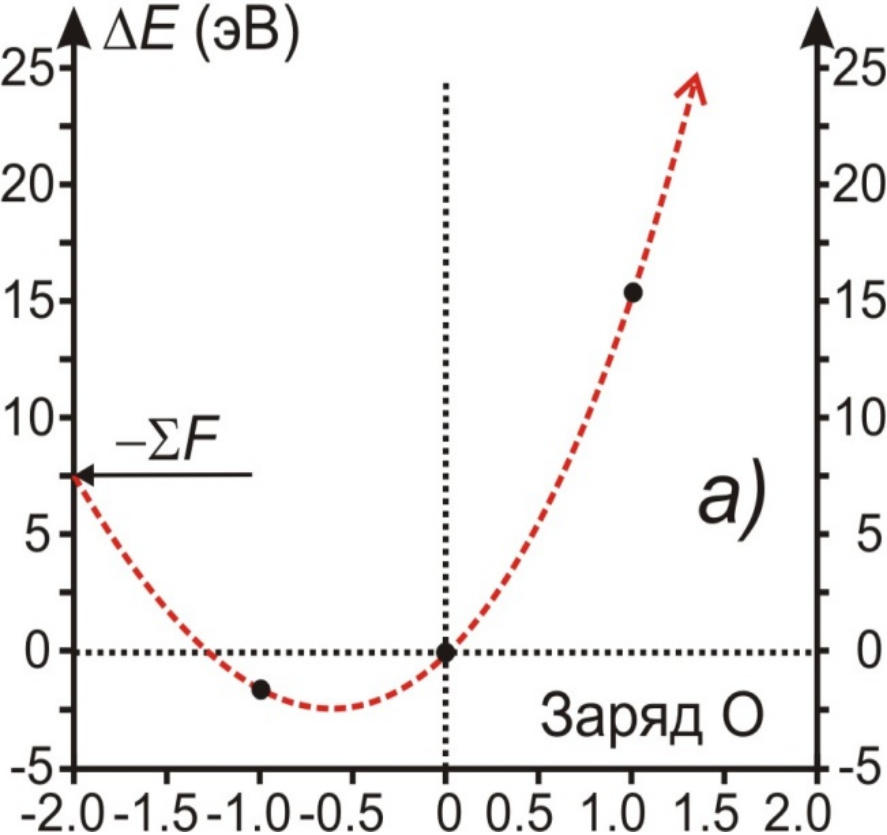
Следует также обратить внимание на то, что ионы O^- , S^- , N^- ,... не способны присоединить один, а тем более два дополнительных электрона: теоретические значения F для них отрицательны.

$$\begin{aligned}\sum F \quad (O^{2-}) &= -680(-60) \text{ кДж } (-7.0 \pm 0.6 \text{ эВ}), \\ \quad (S^{2-}) &= -410(-60) \text{ кДж } (-4.2 \pm 0.6 \text{ эВ}), \\ \quad (N^{3-}) &= -2150(-200) \text{ кДж } (-22.3 \pm 2.1 \text{ эВ})\end{aligned}$$

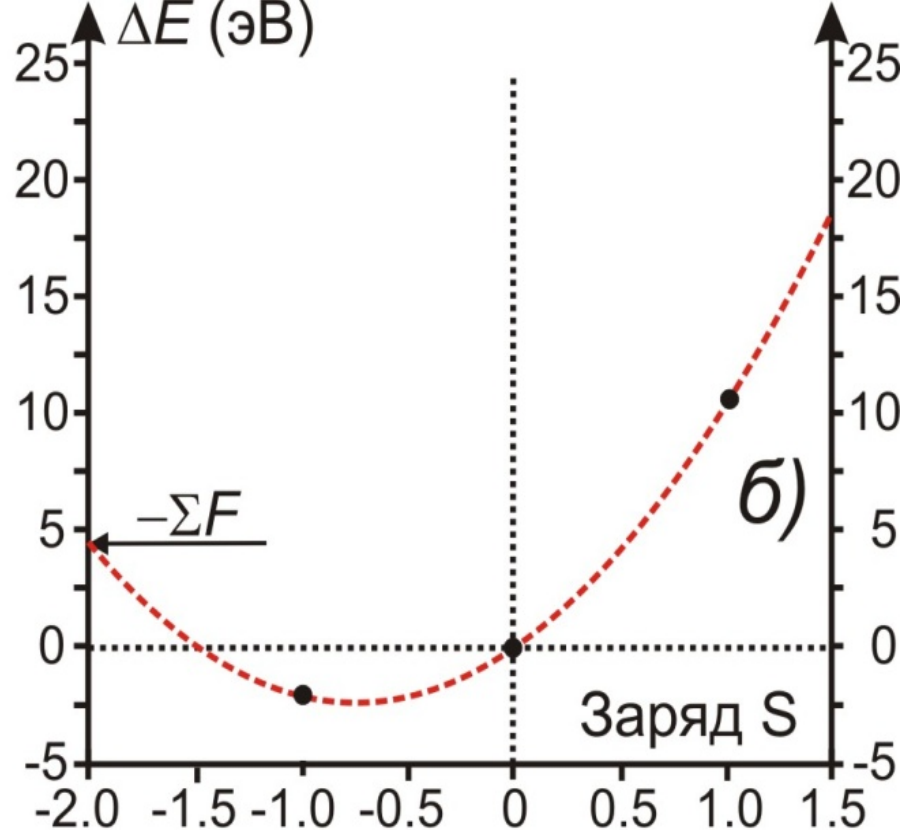
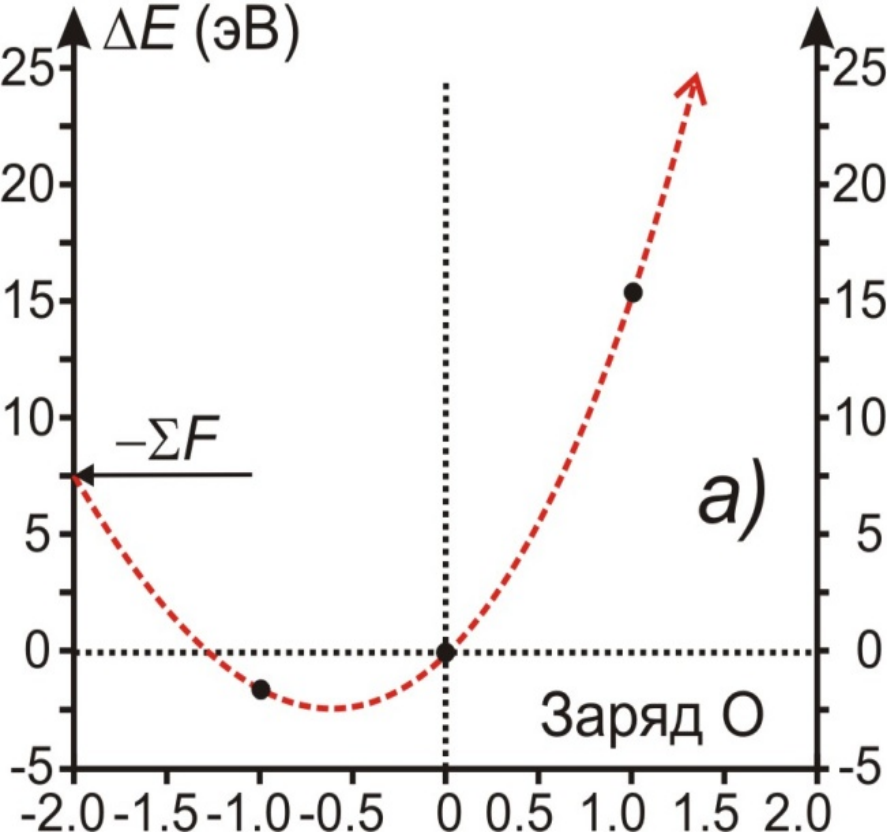
Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Это значит, что таких
многозарядных ионов, как O^{2-} , S^{2-} ,
 N^{3-}

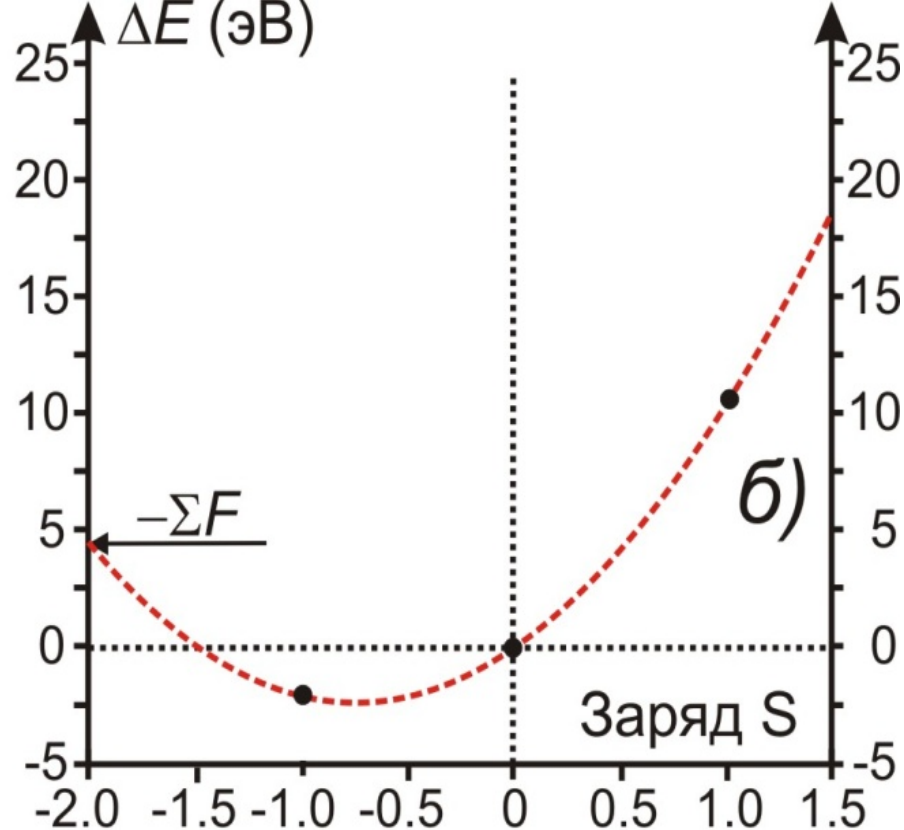
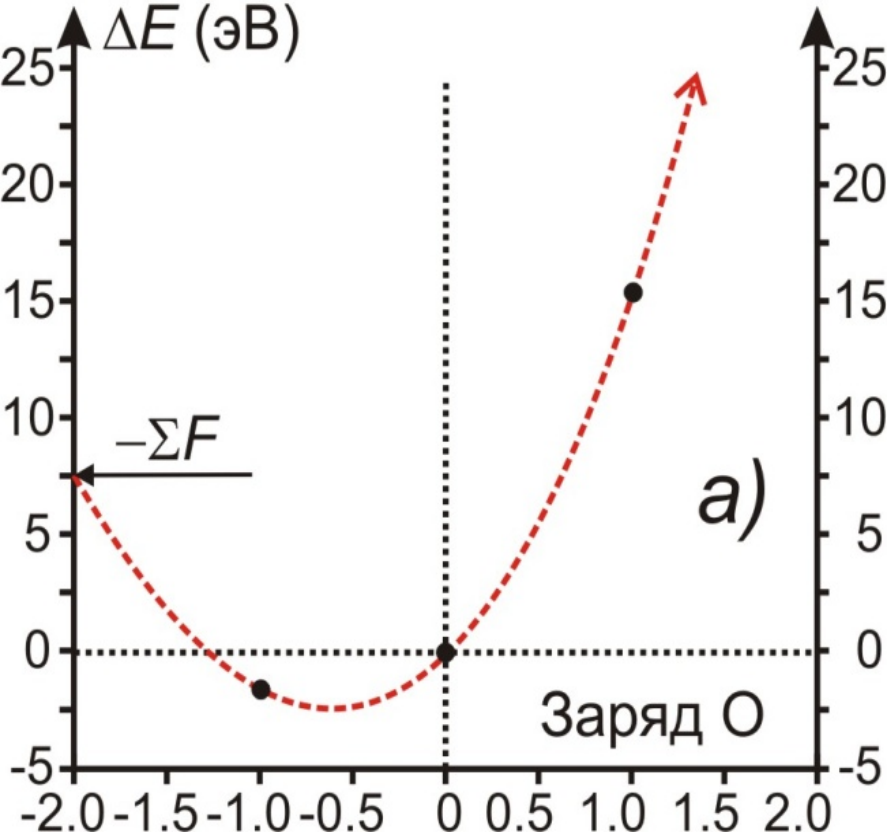
НЕ СУЩЕСТВУЕТ!!!
В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ



На рисунке изображены ход кривых последовательной ионизации атомов кислорода и серы в зарядовом интервале от +1.5 до -2e, где известные экспериментальные точки (F_1 , 0, I_1 , I_2 и т.д.) соединены между собой полиномом третьей степени.



Видно, что образование отрицательно заряженных ионов с зарядом более $-1e$ невыгодно: сродство атомов серы и кислорода ко вторым электронам сильно отрицательно, что приводит к положительным величинам сумм первого и второго сродства и, следовательно, к нестабильности двукратно заряженных анионов в свободном состоянии.



Этот факт нужно иметь в виду, встречая в литературе символы многозарядных анионов, которые могут использоваться *скорее как обозначение валентности, чем заряда.*

Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Эл-т	$r_0, \text{\AA}$	$I, \text{эВ}$	$F, \text{эВ}$
H	0,529	13,60	0,754
He	0,291	24,59	0,08
Li	1,586	5,39	0,62
Be	1,040	9,32	(-0,3)
B	0,776	8,29	0,30
C	0,620	11,26	1,27
N	0,521	14,53	(-0,2)
O	0,450	13,62	1,47
F	0,396	17,42	3,45

Единицы измерения

Энергия

$$1 \text{ эВ/ (атом!)} = 23.045 \text{ ккал/моль} = 96.42 \text{ кДж/моль}$$

$$1 \text{ ккал/моль} = 4.184 \text{ кДж/моль}$$

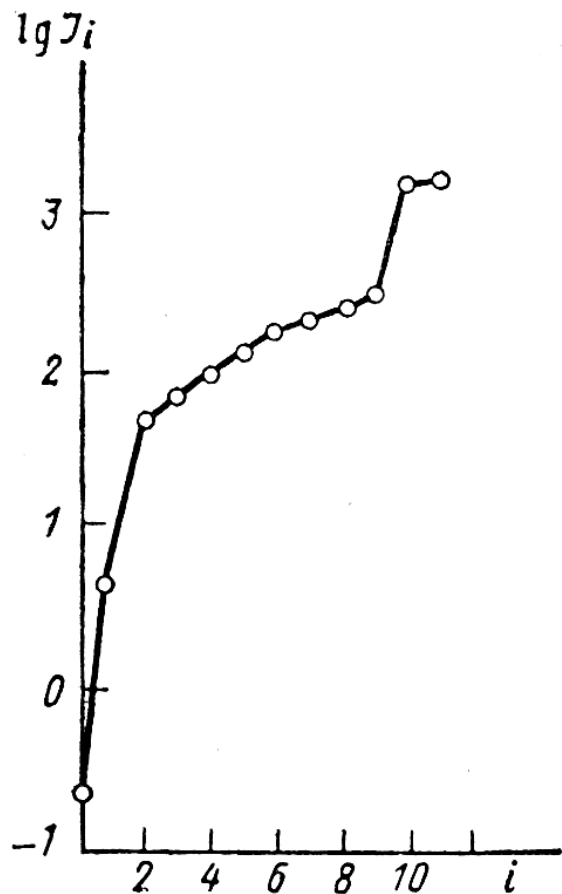
И еще:

$$1 \text{ эВ/ (атом!)} =$$

$$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1.6022 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 8065.48 \text{ см}^{-1}$$

!!! Хотя правильные с точки зрения термодинамики значения энергии связи отрицательные, очень часто знак минус перед этими величинами опускают

Электроотрицательность атома



Если нанести на график логарифмы всех последовательных потенциалов ионизации, включая сродство к электрону, например, атома магния, то можно заметить, что рост I_i с числом вырываемых электронов обнаруживает резкие скачки при изменении главного квантового числа n .

Однако при данном n зависимость $\lg I_i$ от i почти линейна.

Это означает, что в пределах одного электронного слоя энергия, требуемая на последовательную ионизацию, может быть точно передана степенным рядом.

Электроотрицательность атома

$$\Delta E(i) = ai + bi^2 + ci^3 + \dots$$

(a , b , c ...—эмпирические константы), в котором с достаточно хорошим приближением можно ограничиться двумя первыми членами:

$$\Delta E(i) = ai + bi^2$$

Число удаленных электронов i есть не что иное, как заряд иона.

Электроотрицательность атома

Тогда производная энергии атома по его заряду $\frac{d\Delta E}{di}$

может рассматриваться как потенциал, который действует на электрон на данной орбитали

$$\Delta E(i) = ai + bi^2$$

Эта функция получила название **орбитальной электроотрицательности**. Величина χ определяет способность атома или иона удерживать электрон в своей оболочке: чем больше χ , тем более электроотрицательной является атомная частица и тем легче она образует отрицательно заряженный ион.

Орбитальная электроотрицательность (ЭО) не константа, а функция состояния ионизации атома.

Особый интерес представляет значение $\chi(1)$, характеризующее электроотрицательность нейтрального атома и измеряемое полусуммой первого потенциала ионизации и сродства к электрону. Такое определение ЭО было впервые получено американским химиком **Р. Малликеном** еще в 1934 г.



$$\chi(1) = (1/2)(I + F)$$

(это – формула Малликена!!!)



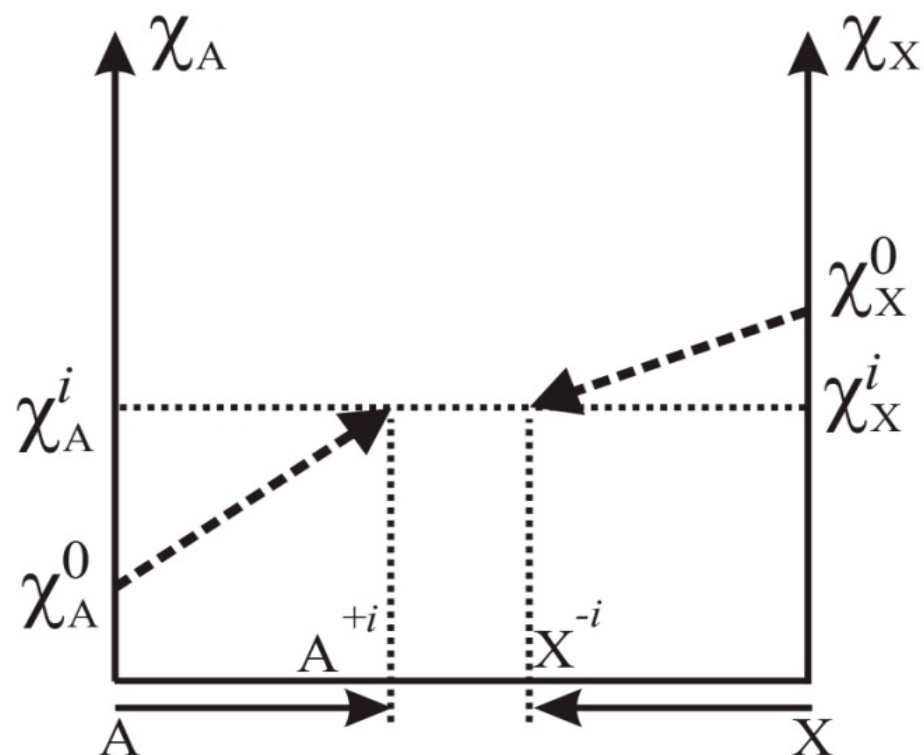
МАЛЛИКЕН (Mulliken), Роберт Сандерсон

7 июня 1896 г. – 31 октября 1986 г.

Американский химик

Нобелевская премия по химии, 1966 г.

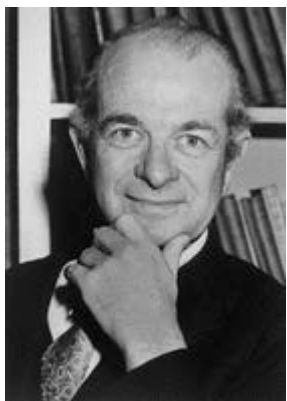
«за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей. Существовавшие ранее идеи исходили из представления, что... образование химических связей **зависит** от полного взаимодействия между атомами. Метод молекулярных орбиталей, напротив, опираясь, на положения квантовой механики, **отталкивается от взаимодействия между всеми атомными ядрами и всеми электронами молекулы.** Этот метод внес чрезвычайно важный вклад в понимание нами качественного аспекта образования химических связей и электронной структуры молекул».



Схема, поясняющая метод выравнивания
 электроотрицательностей (*Van Genechten et al*, 1987)
 EEM

Van Genechten K.A., Mortier W.J., Geerlings P. (1987) Intrinsic framework electronegativity: A novel concept in solid state chemistry.
 // J. Chem. Phys. V.86, pp. 5063-5071.

Заметим, что большое
распространение в кристаллохимии
получила безразмерная эмпирическая
шкала электроотрицательностей
Л. Полинга.



ПОЛИНГ (Pauling), Лайнус Карл

28 февраля 1901 г. – 19 августа 1994 г.

Нобелевская премия по химии, 1954 г.

Нобелевская премия мира, 1962 г.

Американский химик и кристаллохимик

В 1954 г. Нобелевская премия по химии «за исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры соединений». Полинг предсказал, что будущие химики станут «опираться на новую структурную химию, в т.ч. на точно определенные геометрические взаимоотношения между атомами в молекулах и строгое применение новых структурных принципов, и что благодаря этой технологии будет достигнут значительный прогресс в решении проблем биологии и медицины с помощью химических методов».

Соотношение шкалы Полинга и ЭО Малликена

$$\chi_M(1) = (1/2)(I + F)$$

$$\chi_{\text{Pol}} = \chi_{\text{Mal}} \cdot 2,8 \text{ (эВ!!)}$$

Шкала ЭО Полинга – эмпирическая и безразмерная
(ЭО F=4; ЭО Li=1)

Давайте потренируемся

На коллоквиуме будут задачи подобного типа



Сказочный атомарный микромир

Кашей Бессмертный и Иван Дурак одновременно сватались к Василисе Премудрой. Первый конкурс – по силе сродства к электрону закончился вничью (у обоих оказалось по 2 эВ). Тогда они стали готовиться ко второй схватке - потенциалов ионизации.... Проходящий мимо Ивана-Дурака Полинг сказал: « χ у него равно 2,3!», а Малликен, пристально следящий за Кашеем, сказал, что « χ Кашея равно 579 кДж/моль».

Какая будет фамилия у Василисы в старости – Дурак или Бессмертная?

Электроотрицательности в безразмерной шкале Полинга

Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО	Элемент	ЭО
H	2,2	V ^V	1,9	Rb	0,8	Re ^V	1,9	Tl ^{III}	1,9
Li	1,0	Cr ^{II}	1,5	Sr	1,0	Re ^{VII}	2,1	Pb ^{II}	1,8
Be	1,6	Cr ^{III}	1,6	Y	1,2	Os ^{III}	2,0	Pb ^{IV}	2,1
B	2,0	Cr ^{IV}	2,4	Zr	1,4	Os ^{IV}	2,1	Bi ^{III}	2,0
C	2,6	Mn ^{II}	1,4	Nb	1,6	Os ^{VIII}	2,4	Bi ^V	2,2
N	3,0	Mn ^{III}	1,5	Mo ^{IV}	1,7	Te	2,3	Po	2,2
O	3,1	Mn ^{IV}	2,1	Mo ^{VI}	2,3	I	2,6	At	2,3
F	4,0	Mn ^{VII}	2,5	Tc ^V	1,9	Cs	0,7	Fr	0,7
Na	0,9	Fe ^{II}	1,8	Tc ^{VII}	2,3	Ba	0,9	Ra	0,9
Mg	1,2	Fe ^{III}	1,9	Ru ^{III}	2,0	La	1,1	Ac	1,1
Al	1,6	Co ^{II}	1,8	Ru ^{IV}	2,1	Lu	1,2	U ^{IV}	1,4
Si	1,9	Ni ^{II}	1,8	Rh	2,1	Hf	1,4	U ^{VI}	1,9
P	2,2	Cu ^I	1,8	Pd	2,1	Ta	1,5		
S	2,6	Cu ^{II}	2,0	Ag	1,9	Ir	2,1		
Cl	3,2	Zn	1,6	Cd	1,7	Pt ^{II}	2,1		
K	0,8	Ga	1,7	In	1,8	Pt ^{IV}	2,2		
Ca	1,1	Ge	2,0	Sn ^{II}	1,8	Pt ^{VIII}	2,6		
Sc	1,3	As	2,1	Sn ^{IV}	2,0	Au	2,3		
Ti ^{II}	1,4	Se	2,5	Sb ^{III}	1,9	Hg	2,0		
V ^{IV}	1,7	Br	3,0	Sb ^V	2,2	Tl ^I	1,4		

Валентное состояние и гибридизация орбиталей

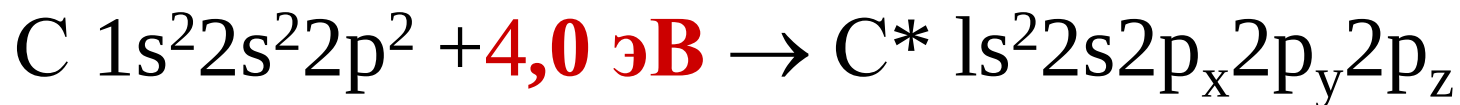
- До сих пор атомы рассматривались только в **основном состоянии**, обладающем наименьшей энергией
- Однако в целом ряде случаев основное состояние атома не обеспечивает для него той валентности, с которой он вступает в химическое соединение
- В таких случаях необходимо обратиться к анализу **некоторых виртуальных** возбужденных состояний атомов, называемых их **валентными состояниями**.
- Хотя такие состояния проявляются только в процессе образования химической связи, их свойства можно представить, используя характеристики свободных атомов.

Валентное состояние и гибридизация орбиталей

- Все атомы с электронными конфигурациями, в которых нет неспаренных электронов (например, элементы второй группы Периодической Системы) в основном состоянии химически инертны и не способны образовать химическую связь по той причине, что в их внешней оболочке ns^2 на одной орбитали **спарены два s-электрона**.
- Чтобы эти атомы стали потенциально двухвалентными, один из пары внешних s-электронов **должен с затратой значительной энергии** перейти в p -состояние.

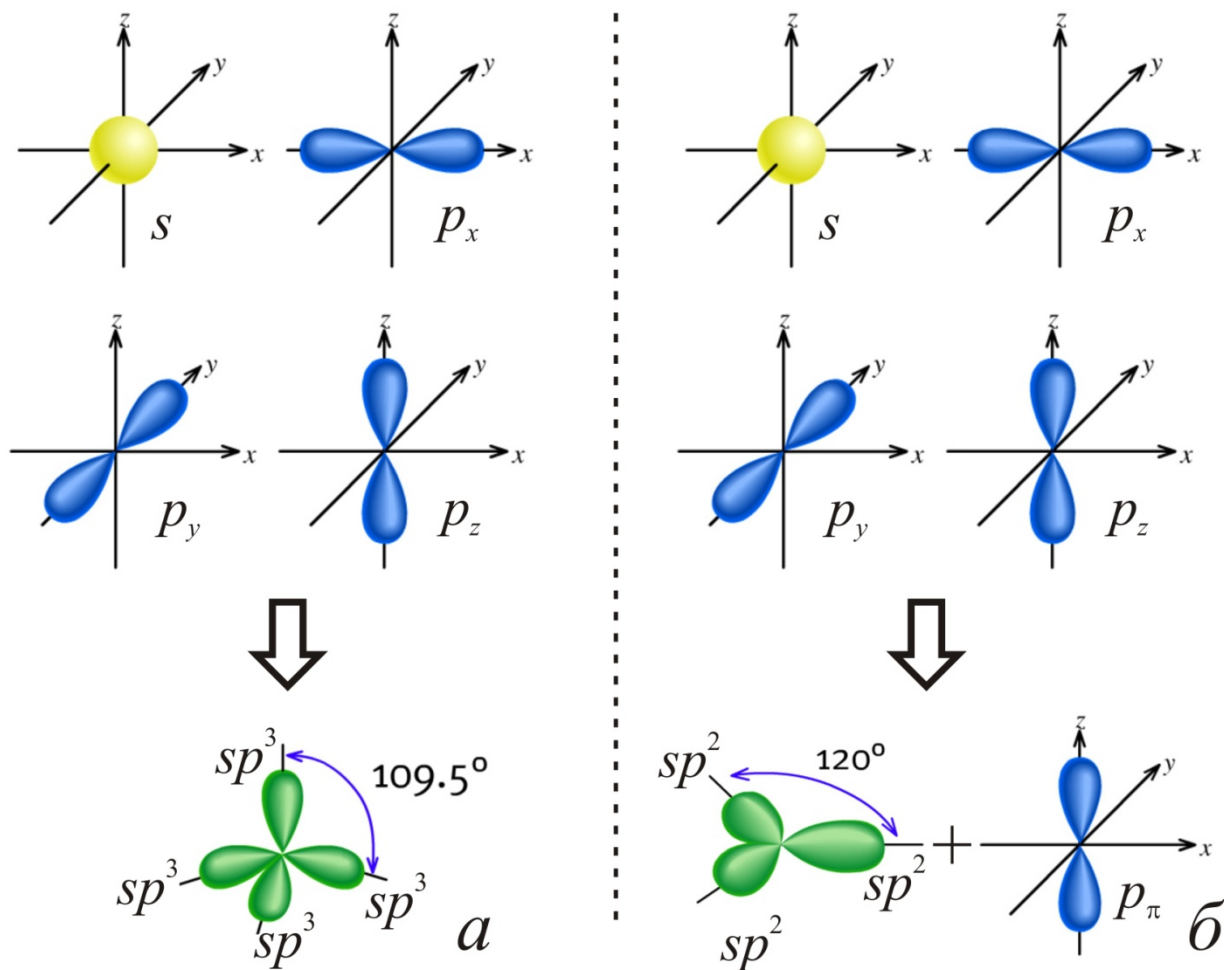


Гибридизация орбиталей в углероде

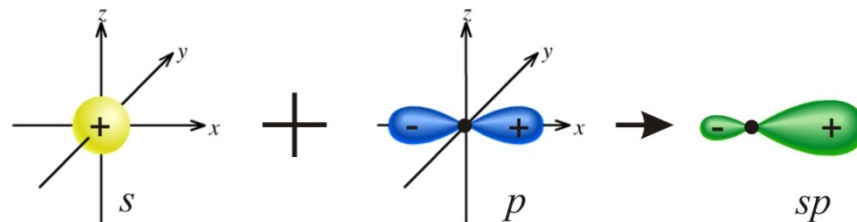


- Но валентные электроны в таком состоянии неэквивалентны и три связи, которые способен образовать такой углерод, будут отличаться от четвертой, что противоречит экспериментальным данным (алмаз, метан)
- Так возникло понятие *смешанных*, или *гибридных орбиталей* (Полинг, 1931)
- В случае углерода и других элементов IV группы образование смеси из одной *s*- и трех *p*-орбиталей называется *sp³-гибридизацией*; она приводит к четырем орбиталям, направленным к вершинам тетраэдра под углом 109,5° друг к другу

Гибридизация орбиталей в углероде



Схемы образования sp^3 (а) и sp^2 (б) гибридных атомных орбиталей



Исходные АО	Гибридные орбитали	
	Число	Конфигурация
sp	2	Линейная
dp	2	Линейная
sp^2	3	Тригональная плоская
dp^2	3	Тригональная плоская
d^2s	3	Тригональная плоская
sp^3	4	Тетраэдрическая
d^3s	4	Тетраэдрическая
dsp^2	4	Тетрагональная плоская
dsp^3	5	Тригональная бипирамидальная
d^3sp	5	Тригональная бипирамидальная
d^4s	5	Тетрагональная пирамидальная
d^2sp^3	6	Октаэдрическая

Исходные АО	Гибридные орбитали	
	Число	Конфигурация
d^4sp	6	Тригонально-призматическая
d^5p	6	Тригонально-призматическая
d^3p^3	6	Тригонально-призматическая

$$\chi(1) = (1/2)(I + F)$$

Вообще говоря, чтобы орбитальная ЭО была полезным химическим (кристаллохимическим) свойством, значения I и F должны относиться к валентному состоянию атома.

ЭО в валентном состоянии сохраняет прежнюю форму с заменой первого потенциала ионизации I_1 и сродства к электрону F на их значения для валентного состояния

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

Соотношение I и F в основном и валентном состоянии

$$I_1^v = I_1 + P^+ - P^0 \quad F^v = F + P^0 - P^-$$

P^0 — энергия промотирования нейтрального атома,

P^+ — положительно заряженного иона

P^- — энергия промотирования отрицательного иона
в их валентные состояния.

Так, если использовать I и F для основных состояний атомов, тогда получается, например, что $\chi(\text{Be}) > \chi(\text{B})$, $\chi(\text{Mg}) > \chi(\text{Al})$, хотя элементы второй группы (Be и Mg) явно более электроположительны, чем соседние элементы третьей группы (B и Al), т.е. должны иметь меньшие значения χ .

Кроме того, для таких элементов, как Be, B, C, при использовании I и F нельзя увидеть разницы в значениях χ для разных состояний гибридизации.

Однако, поскольку I^v и F^v не могут быть измерены, значения χ^v являются теоретическими.



Анонс

ЛЕКЦИЯ 3

02/03



- Конфигурационная энергия валентной оболочки
- Поляризуемость – к слову о неумеренности в питании!
- Магнитные свойства атомов и применение ч-б симметрии
- Кислотно – основные свойства атомов и ионов

