

ФОРМА МОЛЕКУЛ

Жолдаков А.О.

Молекули, навіть найпростіші, можуть мати різну, іноді навіть чудернацьку форму. Наприклад, здавалося б, навколо молекули аміаку ніщо не заважає атомам гідрогену, як це відбувається, наприклад, у молекулі метану, розташуватися якнайдалі один від одного – на вершинах рівностороннього трикутника, але ні – щось стягує ці атоми до купи та ще й з такою силою, що кут між зв'язками навіть менше, ніж у метану – $107,8^\circ$ проти $109,5^\circ$. Крім того, і у випадку метану неясно, чому при чотирьох однакових гібридних sp^3 -зв'язках вісім валентних електронів мають різні енергії – енергія двох з них на 9 еВ нижча за енергію інших шести (див. Г.Грей, *Электронны и химическая связь*, изд. Мир, Москва, 1967 г. стр. 137). У випадку ж аміаку можна було б чекати наявності двох рівнів енергії (зв'язувальні та незв'язувальна пари), але їх чомусь три, а у молекулі води аж чотири (див. Г.Грей, *вище*. стр. 153, 158). Кут між зв'язками у води ще менше – $103,3^\circ$, а у гідрогенсульфіду навіть 92° . Тому часто намагаються пояснити кутову форму молекул тим, що атоми гідрогену „тяжіють” до р-орбіталей центрального атома, утворюючи з ним двоцентрові зв'язки, а відхиляються від них внаслідок, наприклад, електростатичного відштовхування атомів.

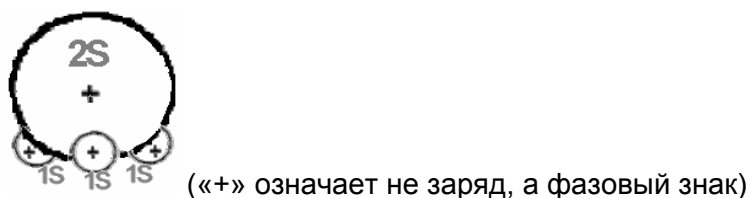
За правилом Гіллеспі, за яким вважається, що гібридизуються не тільки зв'язувальні, але і незв'язувальні електронні пари, відштовхуються найсильніше одна від одної саме незв'язувальні пари, дещо слабше зв'язувальні і незв'язувальні, а ще слабше зв'язувальні, тобто навіть у молекулах води та аміаку ці пари „тяжіють” до вершин умовного тетраедру. Однак різниці у кількості та розташуванні енергетичних рівнів обидві ці моделі ніяк не пояснюють, як і того, який саме механізм цього відштовхування.

Чому ж тоді так тягнуться один до одного атоми гідрогену у цих молекулах навіть у порівнянні з тетраедричним розташуванням їх у молекулі метану?

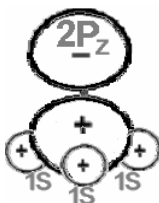
З точки зору теорії молекулярних орбіталей, яка не обмежує місцезнаходження кожного електрона двома атомами, що утворюють безпосередній зв'язок, а „дозволяє” йому вільно переміщуватися по всій молекулі, ніщо не заважає атомам гідрогену, з'єднаним з атомами нітрогену чи кисню, зближуватися і утворювати зв'язки між собою теж, як кажуть, перекидати свої електронні оболонки. Якщо б нічого цьому не заважало, вони б змогли „прекиватися” доти, доки відштовхування між атомними остовами (атомами без зовнішніх електронів) не стало б перевищувати сили притягання – зовсім, як при утворенні „нормального” двоцентрового зв'язку.

Звичайно, при цьому можна було б чекати кутів між зв'язками навіть менше 90° , але те, що цього для атомів гідрогену не спостерігали, свідчить про наявність і додаткових сил відштовхування між ними.

Давайте подивимося спочатку на прикладі молекули аміаку, як утворюються зв'язки на основі всіх орбіталей центрального атома і атомів гідрогену. В результаті „перекривання”, як звичайно кажуть, атомних орбіталей утворюються молекулярні. При цьому при утворенні молекулярної σ_s -орбіталі на основі 2s-орбіталі нітрогену в результаті притягання атомів гідрогену один до одного матимемо картину, де ці атоми розташовані на вершинах рівностороннього трикутника, але „нижче” атома нітрогену:



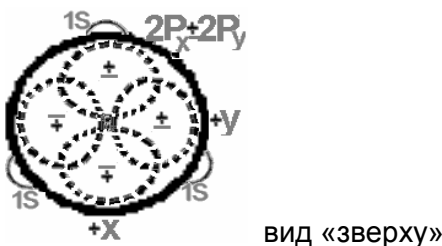
Аналогічну картину маємо для одної з 2p-орбіталей, назовемо її $2p_z$ -орбіталь, яка теж „намагатиметься” сильніше перекритися з орбіталями атомів гідрогену:



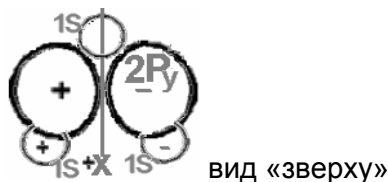
Цю молекулярну орбіталь назовемо σ_z -орбіталь.

Інші дві 2p-орбіталі абсолютно однаково розташовані відносно „бублика” який вони створюють (згадаймо, що сумарна електронна густина цих двох орбіталей не залежить від кута на горизонтальній площині, що ділить обидві ці орбіталі на однакові „верхні” та „нижні” частини, а три p-орбіталі взагалі утворюють сферу).

Оскільки розташування певних 2p-орбіталей у цьому „бублику” невизначене, ми можемо узяти будь-яке. Виберемо таке, як на малюнку:



Тоді молекулярна σ_y -орбіталь на основі $2p_y$ -орбіталі виглядатиме так:



а молекулярна σ_x -орбіталь на основі $2p_x$ -орбіталі так:

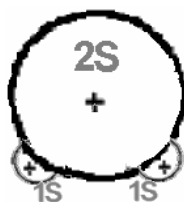


Орбіталі здаються різними, але досить простий розрахунок (Г.Грей, вище) вказує на ідентичність цих орбіталей щодо сумарного перекривання кожної з них з $1s$ -орбітальями атомів гідрогену, а тому однакову їх енергію, а оскільки за останньої умови замість кожної з них ми можемо узяти будь-яку їх комбінацію, цілком можливо зробити так, щоб вони мали однаковий, хоч і досить складний вигляд з різним ступенем перекривання з орбітальями кожного з трьох атомів гідрогену. Для цього треба тільки „повернути” координатні осі на 45° , тоді жодний атом гідрогену не буде розташованим на вузловій поверхні (між напівхмарками), як ми це бачимо на зображенні $2p_y$ -орбіталі.

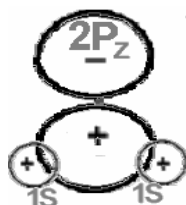
Але головне для нас зараз те, що ми бачимо на цих зображеннях, це наявність вузлових поверхонь між атомами гідрогену. От і виходить, що молекулярні орбіталі σ_s та σ_z стягують атоми гідрогену один з одним, а молекулярні орбіталі σ_x та σ_y розпушують їх. У випадку аміаку сильнішими виявляються орбіталі σ_s та σ_z , оскільки їх енергетичні рівні (особливо σ_s) знаходяться нижче, ніж орбіталей σ_x та σ_y , цей вплив невеликий, і відмінність від кута між зв'язками при розташуванні атомів на вершинах тетраедра усього $1,7^\circ$.

Іншу картину спостерігаємо для молекули води, в якій кут між зв'язками зменшується одразу на $3,5^\circ$ у порівнянні з аміаком і дорівнює $104,3^\circ$.

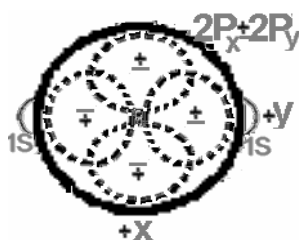
Вигляд σ_s -орбіталі для неї такий:



а σ_z -орбіталі такий:



Взаємне розташування інших $2p$ -орбіталей зобразимо так:



Тоді σ_y -орбіталь має таку форму:



а σ_x -орбіталь є незв'язувальною, оскільки атоми гідрогену, як ми бачимо, знаходяться на вузловій поверхні між двома напівхмаринками з протилежними фазовими знаками і їх сумарне перекривання нульове, а тому вона є „чистою” $2p_x$ -орбіталлю.

От і виходить, що у даному випадку молекулярні орбіталі σ_s та σ_z теж стягують атоми гідрогену один з одним, а розпушує їх тільки одна молекулярна σ_y -орбіталь, тому кут між зв'язками різко зменшується.

Ще менше він у випадку гідрогенсульфіду H_2S , але це відбувається вже не тільки за рахунок розпушування вузловими поверхнями, але і завдяки зменшенню електростатичного відштовхування між атомами гідрогену, яке тому тільки одним з чинників, які збільшують кут між зв'язками.

Автор розуміє, що деякі надані тут відомості будуть незвичними і незрозумілими читачам, а тому рекомендує заглянути на сайт www.nenc.gov.ua/110.html | Методичні та нормативні документи | Хімія – просто про складне | Строение атома и химическая связь | Жолдаков А.А., Сучасні погляди на будову атома та хімічний зв'язок, де на простих моделях пояснюються такі питання, як форма орбіталей, енергія електронів в атомах і молекулах, причини утворення хімічного зв'язку тощо